

Diss. ETH No. 19211

# Electron Delocalization in Through and Cross Conjugated Oligomers and its Influence on the Molecular Properties

A dissertation submitted to the  
ETH ZÜRICH

for the degree of  
Doctor of Sciences

presented by  
PETER ANDREAS LIMACHER  
Dipl. Chem. ETH  
born November 15, 1980  
citizen of Schüpfheim (LU)

accepted on the recommendation of  
PD Dr. Hans Peter Lüthi, examiner  
Prof. Dr. Wilfred F. van Gunsteren,  
Prof. Dr. Markus Reiher,  
co-examiners

2010

# Summary

The present thesis is about electron delocalization and its influence on the molecular properties of conjugated oligomers. Neither experiment nor theory are able to determine or uniquely define electron delocalization. On the other hand, many exactly measurable quantities are inherently related to this conceptual quantity. The goal of this thesis is to establish and characterize such relations in view of a better understanding of electron delocalization. To this end, the focus is put on three domains influenced by electron delocalization: the molecular structure, the electronic structure and the molecular properties. The correlation among the observables of these three domains allows for an assessment of the electron delocalization present in a given molecule. Linearly through and cross conjugated oligomers serve as tunable molecular systems to reveal such correlations.

Fundamental differences are found in the electronic structure of these two conjugation types. These are responsible for the only weak electron delocalization in cross conjugated systems. However, it is shown that electron delocalization is significantly enhanced in excited or charged states, which discloses new applications for this neglected type of conjugation. Another peculiarity of cross conjugation is the presence of steric strain and competing conjugation paths, that may be exploited for the design of functional materials.

The investigation of donor-acceptor substituted chains shows that the influence of a substituent on the bond length drops exponentially with distance. For the properties of bisubstituted mole-

cules, a superposition model is proposed which specifically extracts changes related to the conjugation of both substituents. An investigation of these cooperative effects leads to the conclusion that donor-donor and acceptor-acceptor conjugation is equally strong as donor-acceptor conjugation, but with opposite sign.

The polarizabilities of conjugated chains are evaluated with several quantum chemical methods, and problems with current density functional and wave function methods are discussed. Extrapolation schemes are proposed to find reliable values for an infinite polymer chain. The Hückel model is extended to calculate polarizabilities of large conjugated oligomers. Its application to systems with decreasing bond strength alternation reveals a continuous increase in polarizability. In contrast, a maximum value for the second hyperpolarizability is found for a non-vanishing bond strength alternation.

# Zusammenfassung

Die hier vorliegende Dissertation befasst sich mit Elektronendelokalisierung und ihrer Auswirkung auf die molekularen Eigenschaften von konjugierten Oligomeren. Weder das Experiment noch die Theorie vermögen die Elektronendelokalisierung genau zu bestimmen oder eine eindeutige Definition zu liefern. Andererseits existieren aber viele exakt messbare Grössen, die in enger Beziehung zu dieser konzeptuellen Grösse stehen. Das Ziel dieser Dissertation ist es, ebendiese Beziehungen zu erhellen und zu charakterisieren, um so ein besseres Verständnis von Elektronendelokalisierung zu ermöglichen. Zu diesem Zweck wird das Augenmerk auf drei Gebiete gerichtet, die allesamt von Elektronendelokalisierung beeinflusst werden: Die molekulare Struktur, die elektronische Struktur und die molekularen Eigenschaften. Korrelationen unter den Observablen aus diesen drei Gebieten ermöglichen es, die Elektronendelokalisierung für ein bestimmtes Molekül einzuschätzen. Lineare through- und cross-konjugierte Oligomere dienen dabei als modulierbare Systeme um solchen Beziehungen nachzuspüren.

Es zeigen sich dabei fundamentale Unterschiede in der elektronischen Struktur dieser beiden Konjugationsarten. Diese sind verantwortlich für eine nur schwach ausgeprägte Elektronendelokalisierung in cross-konjugierten Systemen. Es wird allerdings gezeigt, dass die Elektronendelokalisierung in angeregten oder ionischen Zuständen signifikant erhöht wird, womit neue Anwendungen für diese vernachlässigte Konjugationsart erschlossen werden. Eine weitere Besonderheit der cross-Konjugation ist die Anwesenheit von ste-

rischer Hinderung und konkurrierenden Konjugationspfäden, die ausgenutzt werden kann um Materialien zu funktionalisieren.

Die Untersuchung Donor-Akzeptor substituierter Ketten zeigt, dass der Substituenteneinfluss auf Bindungslängen exponentiell zum Abstand abfällt. Für die Eigenschaften von bisubstituierten Molekülen wird ein Superpositionsmodell vorgestellt, das lediglich Änderungen ermittelt, die durch Konjugation der beiden Substituenten entstehen. Eine Untersuchung dieser kooperativen Effekte führt zum Schluss, dass Donor-Donor und Akzeptor-Akzeptor Konjugation gleich stark sind wie Donor-Akzeptor Konjugation, aber ein unterschiedliches Vorzeichen besitzen.

Die Polarisierbarkeiten von konjugierten Ketten werden für einige quantenchemische Methoden ermittelt und dabei Probleme mit gängigen Dichtefunktional- und Wellenfunktionsmethoden aufgezeigt. Extrapolationsverfahren werden eingeführt, um verlässliche Werte für eine unendlich lange Polymerkette zu finden. Das Hückelmodell wird erweitert um auch Polarisierbarkeiten für langkettige Oligomere zu berechnen. Dessen Anwendung auf Systeme mit schwindender Änderung der Bindungsstärke enthüllt einen kontinuierlichen Polarisierbarkeitszuwachs. Im Gegensatz dazu besitzt die zweite Hyperpolarisierbarkeit einen Maximalwert, der nicht mit einer einheitlichen Bindungsstärke zusammenfällt.