

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Tesis Doctoral

Oligotiofenos Funcionalizados Simétrica o
Asimétricamente con Aplicaciones en Optoelectrónica:
Estudio Espectroscópico y Teórico

María del Carmen Ruiz Delgado

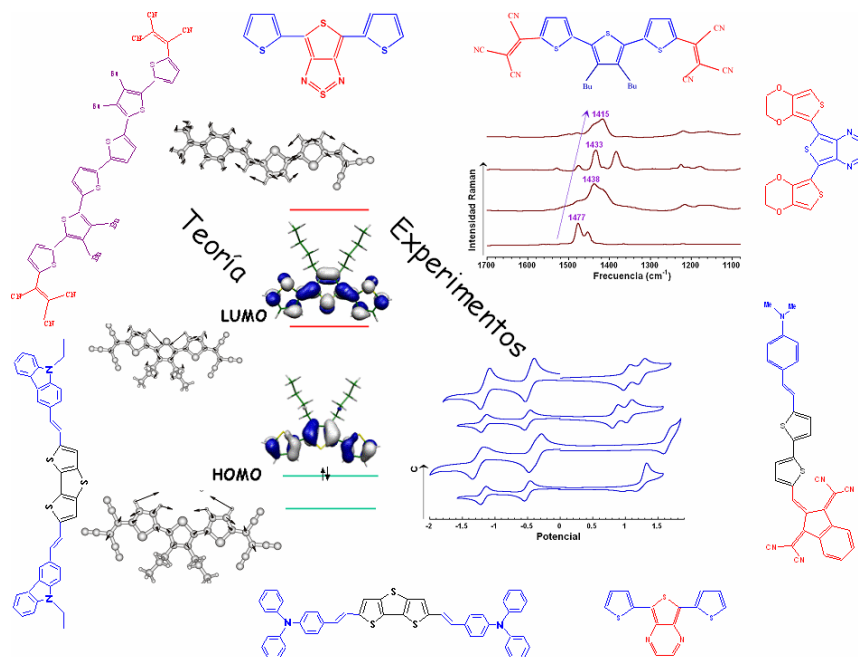
Málaga, 25 de Abril de 2006

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Oligotiofenos Funcionalizados Simétrica o Asimétricamente con Aplicaciones en Optoelectrónica: Estudio Espectroscópico y Teórico



Memoria que para optar al grado de

Doctor en Ciencias Químicas

presenta

María del Carmen Ruiz Delgado

Málaga, 25 de Abril de 2006



D. **Juan Francisco Arenas Rosado**, Catedrático de Universidad y Director del Departamento de Química Física de la Universidad de Málaga,

Certifica:

Que la Tesis Doctoral titulada **“Oligotiofenos Funcionalizados Simétrica o Asimétricamente con Aplicaciones en Optoelectrónica: Estudio Espectroscópico y Teórico”** constituye la memoria que presenta D^a. María del Carmen Ruiz Delgado para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas por la Universidad de Málaga, y ha sido realizada bajo la dirección de los Doctores D. Juan Teodomiro López Navarrete, D. Víctor Hernández Jolín y D. Juan Casado Cordon en el Departamento de Química Física de la Universidad de Málaga.

Y para que así conste, firmo el presente certificado en Málaga a 25 de Abril de 2006.

Fdo.: D. Juan Francisco Arenas Rosado.



D. Juan Teodomiro López Navarrete, D. Víctor Hernández Jolín, Profesores Titulares de Universidad y D. Juan Casado Cordón, Profesor Contratado Doctor del Departamento de Química Física de la Universidad de Málaga,

Certifican:

Que la memoria presentada por María del Carmen Ruiz Delgado bajo el título **“Oligotiofenos Funcionalizados Simétrica o Asimétricamente con Aplicaciones en Optoelectrónica: Estudio Espectroscópico y Teórico”** para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas, ha sido realizada bajo nuestra dirección en los laboratorios del Departamento de Química Física y en el Servicio de Espectroscopía Vibracional del Servicio Central de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Málaga.

Considerando que constituye una Tesis Doctoral, autorizamos mediante este escrito la presentación y defensa de la misma en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga.

Y para que conste, firmamos el presente certificado en Málaga a 25 de Abril de 2006.

Fdo.: J. T. López Navarrete.

Fdo.: V. Hernández Jolín.

Fdo: J. Casado Cordón.

A mi familia

AGRADECIMIENTOS

Durante este período predoctoral he tenido la suerte de coincidir y poder trabajar con un grupo de personas, que no sólo me han aportado y transmitido su alto potencial científico, sino que también he podido aprender de ellas a nivel humano.

En primer lugar, he de mencionar a los tres directores de mi Tesis, Teo, Víctor y Juan. Gracias a los tres, por vuestros sabios consejos e indicaciones a lo largo de la escritura y por el entusiasmo que siempre me habéis aportado. En especial, quiero agradecer a Teo, como Jefe del Grupo de Investigación, haberme dado la oportunidad de formar parte de este equipo, algo que para mí ha sido todo un orgullo. A Víctor, por animarme desde el primer día a embarcarme en este proyecto, y a Juan por su accesibilidad e ímpetu a la hora de discutir los resultados. Cada uno ha contribuido de la mejor manera posible, desde su área de conocimiento (teórico o experimental), a hacer realidad esta memoria y, por ello, me encuentro plenamente satisfecha y agradecida.

A mis compañeras de grupo, Rocío, Reyes y María, por todo su cariño, optimismo y comprensión y, por estar siempre dispuestas a ayudarme en todo momento en esta etapa final de nervios y prisas. Con Rocío, además de despacho, también he compartido muy gratos viajes, en los que hemos disfrutado muchísimo. También he de recordar a toda la gente que temporalmente ha formado parte de nuestro grupo, Salva, Mari Carmen, Cristina, Paqui, Sandra y, a los italianos, Francesca y

Agradecimientos

Lorenzo. Con todos ellos he compartido momentos muy agradables que nunca olvidaré.

Tampoco quiero olvidar a mis compañeros de Física, Mari Cruz, Rocío Romero, Miguel y Rocío López, y de Orgánica, Antonio Sánchez, a los que en parte ya conocía de la carrera, y que fueron un apoyo fundamental para mí durante los primeros años cuando aún era “hija única” en mi grupo. He de reconocer que Mari Cruz, la “veci”, ha sido siempre una amiga incondicional.

En todo este tiempo, he tenido la oportunidad de realizar varias estancias predoctorales en las que he estado rodeada de gente maravillosa. Enrique Ortí fue el primero en acogirme. En su grupo tuve el primer contacto con la química computacional y debió ser agradable, cuando desde entonces mi enfoque ha sido más teórico que práctico. Gracias, Enrique, por tu amabilidad y plena disposición en todo momento. También, he de agradecer a Pedro y Rafa Viruela por haberme explicado el manejo de las máquinas y programas, y a todo el grupo de becarios con los que compartía despacho, Bouty, Bego, Montse, José Miguel, Víctor, Vicente y Julio. Todos ellos me hicieron sentir como en casa.

Zaragoza fue mi segundo destino, donde tuve el placer de ser acogida por el grupo de Jesús Orduna y Javier Garín, que mostraron una disponibilidad absoluta desde el primer día. Con ellos me adentré en el campo de la óptica no lineal, resultando de nuevo una experiencia formidable. De la calurosa acogida, y no lo digo sólo por el tiempo, también fueron responsables Raquel Andreu, compañera de trabajo y

risas, Maria Jesús y todos los “niños y niñas”, Laura, José Miguel, Carol, Marta y los “extraoficiales” Enma y Paco.

Mi última estancia la realicé en Georgia Tech, en Atlanta, en el grupo de Jean-Luc Brédas, al que estoy sinceramente agradecida por su amabilidad y cordialidad. Esta ocasión supuso una experiencia muy fructífera, donde tuve la oportunidad de trabajar con personas de distintos países, Karin, Sigi, Amalia, Kelly, etc. Especialmente, debo agradecer a Demetrio su paciencia y entrega a la hora de explicarme todo lo referente a los cálculos, así como a Slava por los consejos referentes a los cálculos semiempíricos. A nivel personal tuve la suerte de conocer a Seyhan, que además de compañera de trabajo, también lo fue de tiempo libre. Y cómo no, a Begoña y Johannes, mis compañeros de piso, que crearon en todo momento un ambiente muy agradable.

Asimismo, he de agradecer a los Drs. Philippe Blanchard y Jean Roncali (Departamento de Ingeniería Molecular y Materiales Orgánicos del CNRS de la Universidad de Angers), al Dr. Oh-KilKim (Laboratorio Naval de Investigación de Washington DC), al Prof. Jean Mari Lehn (Universidad Louis Pasteur), así como al Dr. Pappenfus (Departamento de Química de la Universidad de Minesota) y al Dr. Yamashita (Instituto Tecnológico de Tokio), por habernos suministrado los compuestos estudiados en esta Tesis y, al Dr. Ezequiel Pérez-Inestrosa por su inestimable ayuda en lo referente a la nomenclatura de los mismos.

Por último, agradecer a mi familia todo su apoyo durante este tiempo. A mis padres, a quienes debo todo, gracias por el cariño y amor que

Agradecimientos

siempre nos habéis dado. A mis hermanos y a Saida, por la confianza que han depositado en mí. A mi abuela “mamaia” y a tita Carmela, porque son ejemplos de una generación de trabajadoras incansables y porque siempre me han transmitido su energía. A Raúl, mi mejor compañero y amigo, gracias por la paciencia y complicidad que me has mostrado en todo momento.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. HISTORIA DE LOS METALES SINTÉTICOS.....	3
1.2. PRINCIPALES APLICACIONES DE LOS MATERIALES ORGÁNICOS CONJUGADOS.....	11
1.2.1. Transistores de efecto campo: FETs.....	12
1.2.2. Diodos emisores de luz: OLEDs.....	14
1.2.3. Dispositivos fotovoltaicos orgánicos: células solares.....	17
1.3. APLICACIONES DE MATERIALES CONJUGADOS EN ÓPTICA NO LINEAL: CASO DE LOS MATERIALES A ESTUDIO.....	19
1.3.1. Introducción.....	19
1.3.2. Materiales orgánicos conjugados en ONL.....	23
1.3.2.1. Relación electrónica-estructural en materiales conjugados.....	23
1.3.2.2. Diseño de materiales orgánicos para ONL de segundo orden	26
1.4. OBJETIVOS Y METODOLOGÍA.....	32
1.4.1. Justificación del estudio de oligómeros conjugados.....	32
1.4.1.1. Caso particular: sistemas oligotiofénicos..	33
1.4.2. Sistemas a estudio.....	34
1.4.2.1. Sustitución asimétrica D- π -A.....	36

1.4.2.2.	Sustitución simétrica: D- π -D y A- π -A.....	38
1.4.2.3.	Sistemas mixtos: D-A-D.....	40
1.4.3.	Aproximación metodológica.....	42
I.5.	BIBLIOGRAFÍA.....	46
2.	METODOLOGÍA.....	57
2.1.	TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS.....	59
2.1.1.	Introducción.....	59
2.1.2.	Espectroscopía electrónica (UV-Vis-NIR).....	62
2.1.3.	Espectroscopía vibracional.....	63
2.1.3.1.	Espectroscopía IR.....	68
2.1.3.2.	Espectroscopía Raman.....	69
2.1.3.3.	Espectroscopía vibracional de materiales conjugados.....	73
2.1.4.	Obtención de espectros.....	81
2.2.	ELECTROQUÍMICA.....	86
2.2.1.	Introducción.....	86
2.2.2.	Tipos de electrodos.....	87
2.2.3.	Técnicas electroquímicas.....	89
2.2.4.	Técnicas espectroelectroquímicas.....	90
2.2.5.	Instrumentación empleada.....	91
2.3.	MÉTODOS DE MEDIDA PARA ONL DE SEGUNDO ORDEN....	93
2.3.1.	Técnica EFISH.....	93

2.4. CÁLCULOS QUÍMICO-CUÁNTICOS.....	95
2.4.1. Introducción.....	95
2.4.2. Métodos ab-initio.....	98
2.4.2.1. Formalismo HF restringido y sin restringir.....	103
2.4.2.2. Conjunto de funciones de base	104
2.4.3. Métodos semiempíricos.....	106
2.4.4. Métodos DFT.....	108
2.4.4.1. Teoría DFT.....	109
2.4.4.2. Cálculo de espectros electrónicos.....	114
2.4.4.3. Cálculo de frecuencias.....	117
2.4.5. Cálculo de propiedades ONL.....	120
2.4.6. Obtención y tratamiento de los cálculos teóricos	121
2.5. BIBLIOGRAFÍA.....	124
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	133
3.1. SISTEMAS D- π -A.....	135
3.1.1. Introducción.....	135
3.1.2. Estructura electrónica.....	138
3.1.2.1. Espectros UV-Vis y TD-DFT.....	138
3.1.2.2. Diagramas de energía y OMs frontera...	146
3.1.2.3. Efecto de la TCI en la distribución electrónica.....	149
3.1.3. Estructura molecular.....	152

3.1.3.1.	Espectros Raman. Comparación experimental frente a teórico.....	152
3.1.3.2.	Estructura geométrica: BLA y conformación.....	161
3.1.3.3.	Naturaleza de la TCI: contribución de las formas aromática y zwitteriónica.....	168
3.1.4.	Relación estructura-actividad óptica. Fenómenos no lineales.....	171
3.2.	SUSTITUCIÓN SIMÉTRICA: D- π -D y A- π -A.....	176
3.2.1.	Introducción.....	176
3.2.2.	Sistemas D- π -D.....	180
3.2.2.1.	Estructura electrónica.....	180
3.2.2.1.1.	Espectros UV-Vis y TD-DFT.....	180
3.2.2.1.2.	Diagramas de energía y OMs frontera...	182
3.2.2.1.3.	Datos electroquímicos.	184
3.2.2.1.4.	Efecto de la TCI en la distribución electrónica.....	187
3.2.2.2.	Estructura molecular.....	189
3.2.2.2.1.	Espectros Raman. Comparación experimental frente a teórico.....	189
3.2.2.2.2.	Estructura geométrica: BLA y conformación.....	192
3.2.2.2.3.	Naturaleza de la TCI: contribución de las formas aromática y zwitteriónica.....	194
3.2.2.2.4.	Evolución de la estructura molecular en especies cargadas.....	196
3.2.2.3.	Relación estructura-actividad óptica. Fenómenos no lineales.....	199

3.2.3.	Sistemas A- π -A.....	201
3.2.3.1.	Estructura electrónica.....	201
3.2.3.1.1.	Espectros UV-Vis y TD-DFT.....	201
3.2.3.1.2.	Diagramas de energía y OMs frontera...	203
3.2.3.1.3.	Datos electroquímicos.	206
3.2.3.1.4.	Efecto de la TCI en la distribución electrónica.....	209
3.2.3.2.	Estructura molecular.....	210
3.2.3.2.1.	Espectros Raman. Comparación experimental frente a teórico.....	210
3.2.3.2.2.	Estructura geométrica: BLA y conformación.....	215
3.2.3.2.3.	Naturaleza de la TCI: contribución de las formas aromática y zwitteriónica.....	218
3.2.3.3.	Relación estructura-actividad óptica. Fenómenos no lineales.....	220
3.3.	SISTEMAS MIXTOS: D-A-D.....	224
3.3.1.	Introducción.....	224
3.3.2.	Estructura electrónica.....	228
3.3.2.1.	Espectros UV-Vis y TD-DFT.....	228
3.3.2.2.	Diagramas de energía y OMs frontera...	234
3.3.2.3.	Datos electroquímicos. Sistemas D-A-D con grupos EDOT laterales.....	240
3.3.2.4.	Efecto de la TCI en la distribución electrónica.....	243
3.3.3.	Estructura molecular.....	246

3.3.3.1.	Espectros Raman. Comparación experimental frente a teórico.....	246
3.3.3.2.	Estructura geométrica: BLA y conformación.....	253
3.3.3.3.	Naturaleza de la TCl: contribución de las formas aromática y zwitteriónica.....	262
3.4.	BIBLIOGRAFÍA.....	270
4.	CONCLUSIONES.....	277
5.	APÉNDICES.....	285
	APÉNDICE A: ÍNDICE DE SIGLAS MÁS FRECUENTES.....	287
	APÉNDICE B: ARTÍCULOS.....	293
	APÉNDICE C: ESTRUCTURAS QUÍMICAS	403

1. INTRODUCCIÓN

1.1. HISTORIA DE LOS METALES SINTÉTICOS

Tradicionalmente se ha tenido la idea de considerar a los polímeros - “plásticos”- como materiales opuestos a los metales. Prueba de ello, ha sido su empleo como materiales aislantes en recubrimientos de cables eléctricos como protección frente a posibles cortocircuitos. No obstante, las sociedades industrializadas exigen cada vez materiales más específicos y con mayores prestaciones, por lo que la posibilidad de obtener polímeros que actuaran como conductores eléctricos despertó un enorme interés. Estos nuevos materiales poseerían un gran valor científico y tecnológico, ya que en ellos se combinarían las propiedades tecnológicamente más relevantes de los polímeros y de los metales, es decir, una gran resistencia mecánica, flexibilidad, ligereza, una alta conductividad eléctrica, resistencia a la corrosión, bajo coste de fabricación y fácil preparación.

Esta idea, que a principios del Siglo XX sería inimaginable, es a día de hoy una realidad, gracias al descubrimiento en 1977 por parte del japonés Hideki Shirakawa (por aquel entonces, Instituto Tecnológico de Tokio), del neozelandés Alan G. MacDiarmid (Universidad de Pensilvania, Filadelfia) y del estadounidense Alan J. Heeger^[1] (Universidad de California, Santa Bárbara) de que un polímero, el poliacetileno, era capaz de conducir la electricidad dentro del rango metálico en su forma “dopada”. Debido al enorme interés científico suscitado a nivel mundial a raíz de este hecho, se les otorgó el Premio Nobel de Química en el año 2000, *“por el descubrimiento y desarrollo*

1. Introducción

de los polímeros conductores”.^[2]

Con este revolucionario descubrimiento se inicia la era de los *metales sintéticos*,^[3] que abre todo un nuevo campo de investigación interdisciplinar donde participan químicos, físicos e ingenieros. Si bien desde mediados de los años 50, cuando se desarrolló el primer transistor de silicio por *Texas Instruments*, el silicio ha sido el material más empleado en la fabricación de dispositivos electrónicos (abarcando desde supercomputadoras a relojes digitales, etc), los polímeros conductores se presentan hoy día como serios competidores gracias a su bajo coste de fabricación. En estos dispositivos la capa de material activa se presenta en forma de láminas delgadas o “thin films” de material sólido, las cuales, en el caso de polímeros conjugados pueden ser generadas utilizando distintos *procedimientos en disolución*, mientras que en el caso de los dispositivos inorgánicos cristalinos son depositados mediante *deposición en fase vapor*, técnica que implica un mayor desembolso económico. Asimismo, el desarrollo de los polímeros conjugados ha abierto las puertas a la *electrónica molecular*,^[4] que consiste en emplear moléculas orgánicas de bajo peso molecular como componentes electrónicos activos, alternativa que permitiría miniaturizar aún más el tamaño de los transistores actuales impuesto por las técnicas fotolitográficas usadas hoy en día en su fabricación.

Los primeros trabajos sobre polímeros conjugados semiconductores aparecen en la segunda mitad del Siglo XIX, aunque aún no se conocía que los materiales sintetizados eran polímeros. Ya en 1862, H. Letheby, del Hospital Universitario de Londres, obtuvo un material parcialmente

conductor, probablemente polianilina, mediante oxidación anódica de la anilina en ácido sulfúrico. Sustancia que se denominó anilina negra y fue muy utilizada en imprentas y en todo tipo de tintes.

Otro dato histórico del interés suscitado por obtener materiales orgánicos conductores data de 1911, cuando los investigadores H. N. MacCoy y W. C. Moore (Laboratorio Químico Kent, Universidad de Chicago), apuntaban la posibilidad de obtener materiales compuestos por radicales orgánicos que presentaran propiedades eléctricas.^[5] Más tarde, en 1954, Akamatu^[6] y sus colaboradores demostraron que el perileno dopado con bromo exhibía propiedades de semiconductor, con una conductividad de 1 S/cm, comparable a la de los semiconductores inorgánicos dopados.

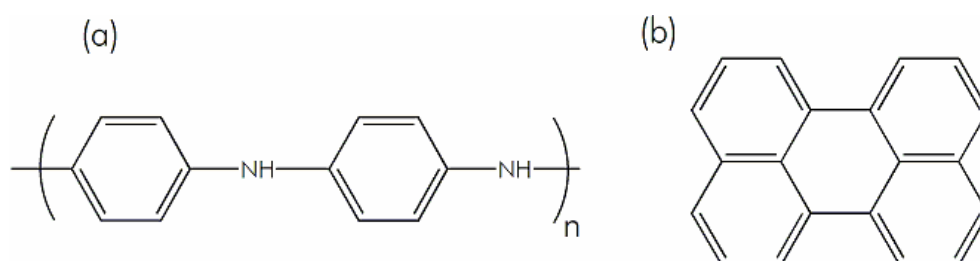


Figura 1.1.- Estructura de la polianilina (a) y del perileno (b).

En el año 1958, en el Politécnico de Milán, Giulio Natta y colaboradores^[7] sintetizaron poliacetileno mediante polimerización de acetileno en hexano, usando como catalizador $\text{Et}_3\text{Al/Ti}(\text{OPr})_4$. Sin embargo, el material sintetizado, a pesar de ser altamente cristalino y de poseer una estructura regular, resultó ser un polvo oscuro, insoluble e inestable que descomponía fácilmente en presencia de oxígeno. Siguiendo esta misma línea de investigación, se sintetizaron más tarde

1. Introducción

los denominados “composites”, mezcla de una matriz polimérica y un relleno conductor dispuesto en forma de láminas delgadas.^[8] El responsable de la conducción era el metal utilizado de relleno, de manera que el polímero actuaba exclusivamente como soporte de la sustancia conductora, por lo que los composites recibieron el nombre de “conductores extrínsecos”. Con estos diseños se lograron alcanzar conductividades dentro del rango de 10^{-6} S/cm a 10 S/cm, dependiendo de la cantidad de metal que se hubiera empleado. La gran desventaja que presentaban estos materiales era elevada densidad, además la carga metálica mermaba muchas de las ventajas inherentes a las propiedades viscoelásticas de la matriz polimérica.

Sin embargo, no será hasta comienzos de la década de los años 70 cuando comienza la verdadera revolución científica en el área de los materiales orgánicos conductores. Así se llegó al descubrimiento, en 1973, del primer material molecular con conductividad metálica (con un valor máximo de 10^4 S/cm, a 59 K) formado por el compuesto de transferencia de carga entre el aceptor electrónico tetraciano-*p*-quinodimetano (TCNQ) y el dador tetratíafulvaleno (TTF).^[9]

Poco tiempo más tarde, en 1974, en el Instituto Tecnológico de Tokio, un estudiante del laboratorio del químico japonés Hideki Shirakawa añadió por error un exceso de catalizador halógeno a un experimento de síntesis de poliacetileno empleando un catalizador Ziegler-Natta, obteniendo láminas de aspecto metálico, flexibles y plateadas (*trans*-poliacetileno) o de color cobre (*cis*-poliacetileno).^[10] La conductividad que se midió fue de $10^{-10} - 10^{-9}$ S/cm para el isómero *cis*

y de 10^{-5} - 10^{-4} S/cm para la forma *trans*, termodinámicamente más estable a temperatura ambiente.

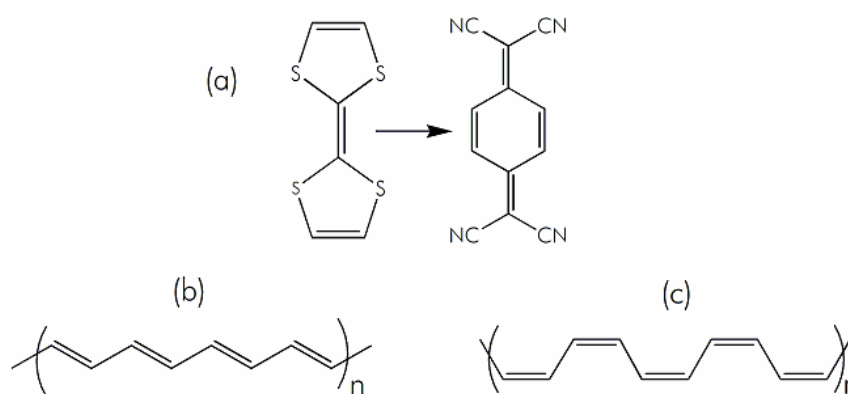


Figura 1.2.- Estructura del complejo TTF-TCNQ (a), del *trans*-poliacetileno (b) y del *cis*-poliacetileno (c).

En 1975, Alan Heeger y Alan MacDiarmid colaboraron en el estudio de las propiedades metálicas del polímero poli(sulfuronitrilo), (SN)_x, compuesto que resultó ser un superconductor a temperaturas extremadamente bajas ($T_c = 0,26$ K).^[11] Después de reunirse MacDiarmid con Shirakawa en Tokio decidieron retomar y refinar la polimerización de poliacetileno dada la experiencia obtenida con el estudio de materiales de (SN)_x.

Finalmente, en 1977, en la Universidad de Pensilvania, Shirakawa, MacDiarmid y Alan Heeger, oxidaron las láminas de PA con vapores de I₂, Br₂ o Cl₂.^[1] Como consecuencia de esta oxidación, las láminas, que inicialmente eran plateadas, se transformaron en láminas doradas. La conductividad medida en este caso fue de 30 S/cm para el *trans*-poliacetileno dopado con yodo, mayor que la de cualquier polímero conocido anteriormente, produciéndose un incremento de 7 órdenes de

1. Introducción

magnitud sobre el material sin dopar y ya dentro del rango de la conductividad metálica. Este compuesto podía considerarse, ahora sí, “conductor intrínseco”. A lo largo de la historia de la humanidad no se había dispuesto hasta entonces de un material con una propiedad que pudiese variar de forma continua y controlada hasta 15 órdenes de magnitud. Como comparación, basta mencionar que materiales tan diferentes como el teflón presenta una conductividad de 10^{-18} S/cm y la plata y el cobre de 10^6 S/cm. Considerando la baja densidad del polímero y la alta densidad de los metales, si se compara a igualdad de masas, se llega a la conclusión de que este poliacetileno dopado supera con creces la conductividad específica de los metales.

Paralelamente a estos estudios experimentales se desarrollaron modelos teóricos para entender la estructura electrónica de estos sistemas. En 1962 Pople y Walmsley estudiaron la dependencia con la longitud de cadena de los estados electrónicos en oligómeros^[12a,b] y, en 1973, Pugh fue el primero en discutir los estados excitados empleando el término de excitones.^[12c]

La difícil procesabilidad del poliacetileno, consecuencia directa de la rigidez estructural del sistema π y, su inestabilidad ambiental limitaban sus aplicaciones, lo que impulsó el desarrollo de nuevas familias de polímeros aromáticos y heteroaromáticos. Estos compuestos presentan una alta estabilidad ambiental debido a la introducción de heterociclos en la cadena principal de la estructura polimérica.^[13-16] Por otro lado, se han conseguido mejoras en la procesabilidad incluyendo cadenas hidrocarbonadas laterales, ya que éstas mejoran la solubilidad.^[17-19] La

transformación química de los monómeros inaugura la llamada “segunda generación” de polímeros conductores.

Actualmente está en pleno desarrollo la “tercera generación” de polímeros conductores, sistemas poliméricos basados en la funcionalización específica de los anillos aromáticos o en la introducción de otras unidades como dobles y triples enlaces entre las unidades cíclicas, obteniéndose una mayor modulación de la movilidad electrónica.^[20]

Es evidente que se puede hacer uso de la versatilidad de la química orgánica para diseñar nuevos sistemas π -conjugados. A continuación se muestra la estructura química de algunos de los polímeros conductores más profusamente estudiados (ver Figura 1.3). Cada uno de estos sistemas presenta relevantes propiedades ópticas y electrónicas que los hacen potencialmente útiles para su uso en aplicaciones tecnológicas específicas.

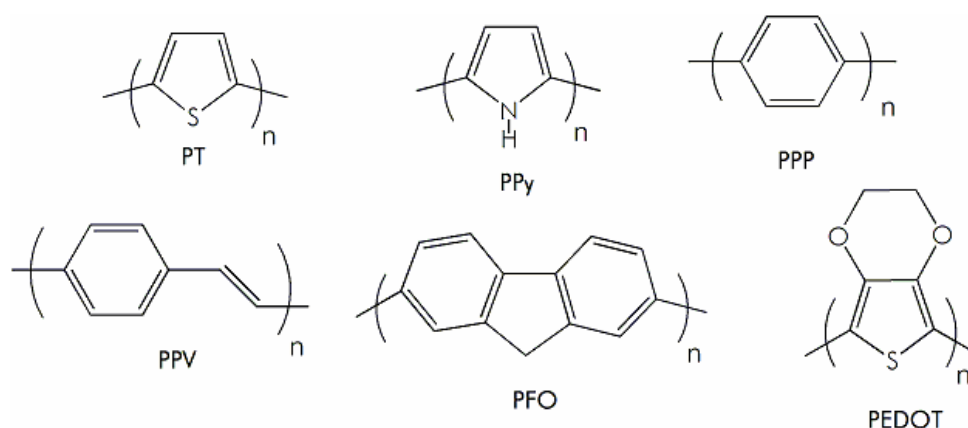


Figura 1.3.- Estructuras químicas de algunos polímeros conductores: politiofeno (PT), polipirrol (PPy), poliparafenileno (PPP), poliparafenilenovinileno (PPV), polifluoreno (PFO) y polietilendioxitiofeno (PEDOT).

1. Introducción

Gracias por tanto a las numerosas investigaciones que se han llevado a cabo desde el descubrimiento del primer *polímero conductor*, la idea de que los compuestos orgánicos presenten conductividades dentro de un rango tan extenso como en el caso de los materiales inorgánicos, deja de ser algo considerado como prácticamente “ciencia ficción” años atrás para convertirse en toda una realidad (ver Figura 1.4).

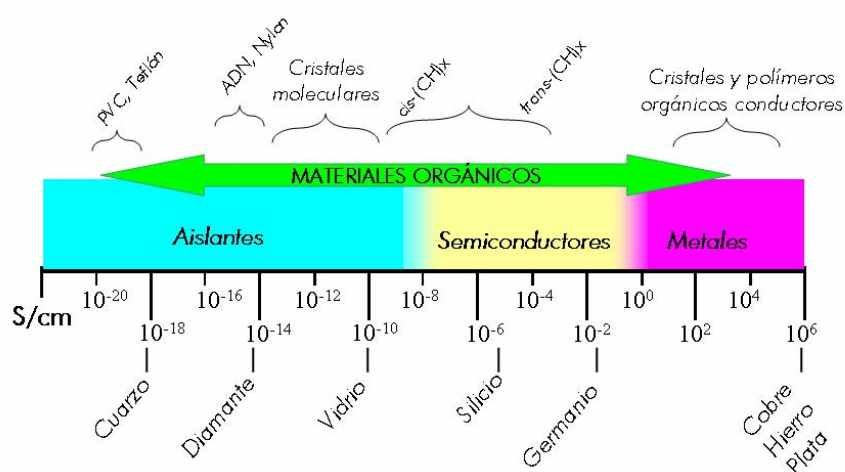


Figura 1.4.- Comparación de los valores de conductividad eléctrica de distintos materiales orgánicos (arriba) respecto a varios materiales inorgánicos (abajo).

1.2. PRINCIPALES APLICACIONES DE LOS MATERIALES ORGÁNICOS CONJUGADOS

En los últimos años se han producido importantes avances en el desarrollo de los semiconductores orgánicos como alternativa al silicio cristalino y amorfo, en su aplicación en forma de láminas delgadas de bajo coste para dispositivos electrónicos, optoelectrónicos y electroópticos.^[21] Las magníficas propiedades que muestran estos semiconductores -procesabilidad a relativamente bajas temperaturas,^[22] elevada electroluminiscencia, relativamente buenas movilidades de carga y flexibilidad mecánica- han dado lugar a la aparición de nuevos materiales plásticos con aplicaciones muy diversas, que van desde las pantallas flexibles y tarjetas inteligentes en electrónica a las células solares.

La era de los *plásticos electrónicos* comenzó en 1990 con la demostración de que los transistores de efecto campo construidos con α -sexitiofeno podrían ser fabricados sobre un substrato polimérico flexible, mostrando movilidades de carga razonablemente altas.^[23] También en 1990 aconteció otro hito importante en el campo de los polímeros conjugados, cuando el grupo de Richard Friend observó electroluminiscencia al aplicar un voltaje a una fina lámina de PPV (poli-*p*-fenileno vinileno).^[24] Este descubrimiento abrió un nuevo camino para la aplicación de polímeros conjugados en electrónica como materiales emisores de luz.

Las posibles aplicaciones de los materiales orgánicos están

1. Introducción

estrechamente ligadas a sus propiedades químico-físicas. A su vez, estas propiedades se pueden modular a través de la síntesis química permitiendo el diseño de sistemas moleculares orgánicos “a la carta” con una amplia gama de color de luz emitida o con diferentes propiedades de transporte de carga en el régimen de los semiconductores o metales.

En la sociedad de consumo actual, donde predomina el bajo coste de fabricación, el desarrollo de componentes eléctricos y circuitos integrados basados en materiales moleculares augura un futuro prometedor, debido a la posibilidad de controlar fácilmente la propiedad molecular de interés tecnológico mediante un adecuado diseño de la estructura química. En los siguientes apartados se exponen algunos ejemplos de las aplicaciones tecnológicas más relevantes, así como la descripción de algunos de los dispositivos.

1.2.1. Transistores de efecto campo: FETs

La invención del transistor en 1947 gracias a Shockley, Bardeen y Brattain,^[25] premiada con el Nobel de Física en 1956, nos ha llevado de los amplificadores simples a los computadores avanzados. Debido al ritmo tan vertiginoso al que avanza la tecnología electrónica, cada vez se demandan nuevos materiales con más prestaciones que permitan fabricar dispositivos más rápidos, pequeños y potentes.

Un transistor de efecto campo (FET, “Field-Effect Transistor”), que hoy día es el tipo de transistor más común, es en principio un dispositivo muy simple. Un transistor orgánico de efecto campo (OFET, “Organic Field-

Effect Transistor”) es el que incorpora materiales orgánicos π -conjugados como componente semiconductor. Un OFET está constituido por tres electrodos (puerta, sumidero y fuente), una capa dieléctrica y otra de semiconductor. Los polímeros en cuestión conectan los electrodos fuente y sumidero, constituyendo lo que se entiende por “canal” (ver Figura 1.5). Estos dos electrodos generalmente son de oro. Como consecuencia de la aplicación de un voltaje en el electrodo puerta (V_G) se genera una polarización del semiconductor orgánico. Posteriormente por aplicación de un voltaje entre el electrodo fuente y el sumidero (V_{SD}), se consigue la inyección de carga desde el electrodo fuente al semiconductor o bien el transporte de la carga acumulada en el semiconductor.

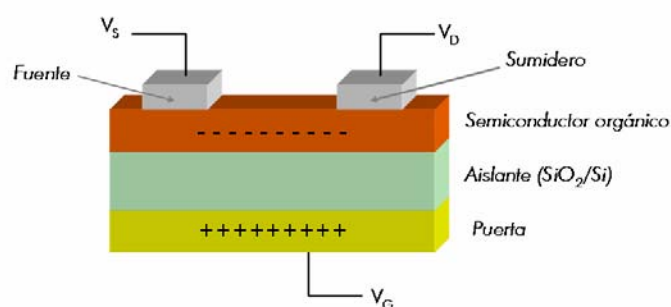


Figura 1.5.- Diagrama de la estructura de un OFET de disposición en contacto superior con la capa de semiconductor orgánico tipo n.

El funcionamiento de los OFETs ha mejorado considerablemente en los últimos 20 años, consiguiéndose movilidades del mismo orden que el silicio amorfo ($0.1\text{-}1\text{ cm}^2/\text{Vs}$).^[21b,26] Oligo, politiofenos y oligoacenos se han erigido como los materiales orgánicos más prometedores para su uso en OFETs.^[27] Entre ellos, resultan especialmente atractivos para aplicaciones tecnológicas los que presentan comportamiento redox

1. Introducción

anfotérico, es decir, aquéllos que pueden oxidarse y reducirse fácilmente (a valores de potencial relativamente bajos), ya que pueden actuar indistintamente como semiconductores tipo n o tipo p.^[28]

Para la obtención de altas movilidades de carga, una característica aconsejable sería que las películas de semiconductor orgánico posean cierto orden estructural, lo que permitiría fuertes acoplamientos electrónicos entre moléculas vecinas. Este efecto es el responsable de la alta movilidad obtenida ($0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) en un OFET fabricado con poli(3-hexiltiofeno),^[29] la más alta obtenida en un FET de base polimérica.

1.2.2. Diodos emisores de luz: OLEDs

Aunque los tradicionales diodos emisores de luz (LEDs, “Light Emitting Diodes”) basados en semiconductores inorgánicos han sido manufacturados desde 1960, los dispositivos que incluyen emisores de luz orgánicos (OLEDs, “Organic Light Emitting Diodes”), son más recientes y presentan atractivas ventajas sobre los convencionales LEDs, como son su flexibilidad y ligereza.

En un OLED la capa de material orgánico está encajada entre dos finos electrodos, un cátodo generalmente de calcio o de aluminio y un ánodo de óxido de indio y estaño (ITO). En la Figura 1.6 se presenta la arquitectura básica de este tipo de dispositivo. Para que tenga lugar la emisión de luz se requieren una serie de etapas: (i) inyección de cargas de uno y otro signo en el semiconductor desde los electrodos; (ii) transporte de carga en el semiconductor orgánico bajo la influencia de un campo eléctrico estático; (iii) recombinación de las cargas positivas y

negativas para formar estados excitados (singletes o tripletes); (iv) relajación radiativa del estado excitado singulete al estado fundamental.

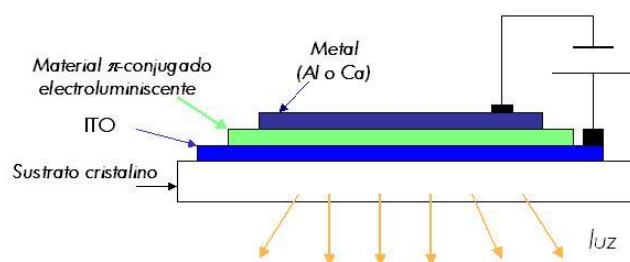


Figura 1.6.- Esquema de la estructura de un OLED.

El color emitido por un OLED, así como la eficiencia cuántica, se pueden modular variando la longitud de conjugación y/o el esquema de sustitución^[30] del semiconductor orgánico empleado. Por ejemplo, los dispositivos basados en PPP,^[31] PPV,^[32] y PT^[33] muestran emisión en la región de longitud de onda del azul, verde-naranja y rojo, respectivamente.

La eficiencia cuántica, que es el número de fotones emitidos por número de huecos o electrones inyectados, fue muy baja en el primer OLED fabricado del que se tiene conocimiento ($< 0.05\%$). No obstante, hoy día se ha llegado a alcanzar un 13%, que es un valor suficientemente bueno para la aplicación en dispositivos comerciales. Actualmente se disponen de polímeros emisores de luz en toda la gama del visible.^[34] Además, la vida útil de estos sistemas ha aumentado en la última década desde unos pocos minutos hasta más de 15.000 horas.

Todos estas mejoras avalan el avance tan vertiginoso que ha experimentado en los últimos años la tecnología de los OLEDs y su cada

1. Introducción

vez mayor inclusión en el mercado. Especialmente, el uso de OLEDs en pantallas planas^[35], o en todo tipo de dispositivos electrónicos (móviles, televisores, portátiles, etc) no ha hecho más que comenzar. Por ejemplo, Pioneer en radios de coche y Phillips en máquinas de afeitar han comercializado ya OLEDs. Asimismo, Samsung ha presentado recientemente un televisor plano con tecnología OLED de 40 pulgadas^[36] (ver Figura 1.7), con una alta resolución y tiempo de respuesta más rápido que el de una pantalla con tecnología de cristales líquidos (LCD, "Liquid Crystal Display"). Se espera que en un futuro la tecnología OLED permita hacer televisores de tan sólo 3 centímetros de grosor.

Desde un punto de vista de la ingeniería propia del dispositivo, sería incluso más eficiente un sistema basado exclusivamente en materiales orgánicos electroactivos. Tales sistemas ya existen, en pantallas de televisión o vídeo, combinando OLEDs y OFETs sobre sustratos poliméricos flexibles.^[37] Estos dispositivos podrían emplearse incluso para producir el "papel electrónico" del futuro^[38]. En la Figura 1.7 se muestra un ejemplo de este nuevo dispositivo, para el que Fujitsu tiene prevista su comercialización a finales de Marzo de 2007.

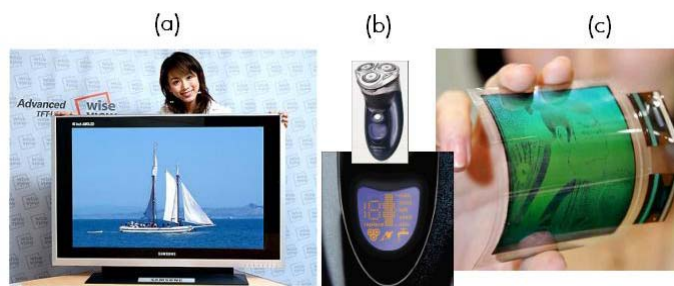


Figura 1.7.- Distintas aplicaciones de OLEDs: Pantalla de televisión de 40" comercializada por Samsung (a), máquina de afeitar Phillips (b), papel electrónico presentado por Fujitsu (c).

1.2.3. Dispositivos fotovoltaicos orgánicos: células solares

El descubrimiento del *efecto fotovoltaico*,^[39] definido como la obtención de energía eléctrica a partir de la luz, conllevó al desarrollo de la primera célula solar de silicio,^[40] y supuso el punto de partida en el uso de paneles solares como fuente de energía alternativa. Aunque a día de hoy, la mayor parte de los paneles solares del mercado están preparados con silicio, existe un gran interés en el estudio de compuestos orgánicos como fases activas en dispositivos fotovoltaicos. Entre las ventajas más destacables de estas células orgánicas destacan su flexibilidad mecánica, bajo coste de producción y purificación, y alta transparencia del dispositivo final.

El modo de operar de las células solares es opuesto al de los OLEDs. Las etapas fundamentales en el proceso de conversión de energía solar en energía eléctrica en una célula solar orgánica son: (i) absorción de luz en la capa de material orgánico generando excitones; (ii) migración de los excitones hacia la región interfacial; (iii) disociación mediante proceso de separación de carga como resultado del proceso de transferencia electrónica entre las capas dadoras yceptoras; (iv) transporte de carga a los electrodos; por último, (v) almacenamiento de las cargas en los electrodos.

Existen distintos tipos de arquitecturas de dispositivos fotovoltaicos, los diodos de monocapa o tipo Shottky,^[41] los diodos de heterounión bicapa p - n ^[42] y los diodos de heterounión masiva.^[43] En todos ellos, se requiere que las moléculas dadoras yceptoras de electrones estén muy

1. Introducción

próximas entre sí y bien orientadas para favorecer la transferencia electrónica y obtener elevadas eficacias de conversión.

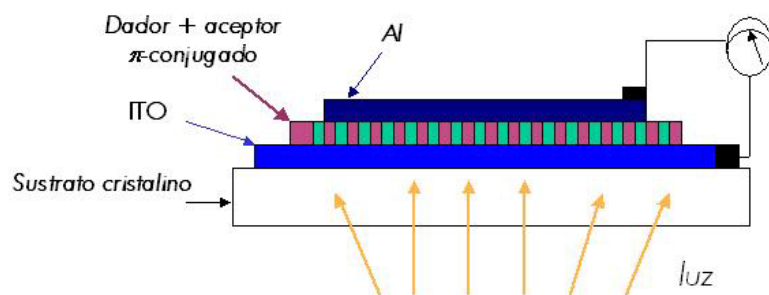


Figura 1.8.- Representación esquemática de una célula fotovoltaica.

Entre las moléculas orgánicas más utilizadas tradicionalmente en células solares destacan las porfirinas y ftalocianinas como materiales tipo *p*, y los derivados de perileno como materiales tipo *n*. Sin embargo, el empleo de derivados de fullereno (C_{60}) ha irrumpido con fuerza en el campo de los dispositivos fotovoltaicos.^[44] Una interesante perspectiva de futuro en la construcción de células solares orgánicas sería el empleo de moléculas que presenten el grupo dador y aceptor en la misma unidad, como por ejemplo, sistemas constituidos por C_{60} y oligómeros π -conjugados.^[45]

1.3. APLICACIONES DE MATERIALES CONJUGADOS EN ÓPTICA NO LINEAL: CASO DE LOS MATERIALES A ESTUDIO

1.3.1. Introducción

La óptica no lineal (ONL),^[46] ha emergido en los últimos años como un prometedor campo de investigación incluido dentro de la fotónica, tecnología en la que los fotones son los encargados de adquirir, guardar, procesar y transmitir información. La fotónica, considerada la tecnología del siglo XXI, presenta importantes ventajas frente a la electrónica, entre ellas, una mayor velocidad de respuesta y ausencia de interferencias eléctricas y magnéticas. Entre las aplicaciones tecnológicas más destacadas de los materiales con propiedades ONL destacan la manipulación de señales ópticas en telecomunicaciones, computación óptica, obtención de láseres de frecuencia variable, litografía láser y procesamiento de imagen.

El origen de estas propiedades radica en la magnitud de la interacción de la luz con la materia. En el caso concreto de un material ONL, para que su respuesta ONL sea notoria, se requiere que la intensidad del campo electromagnético interaccionante sea elevada. Esta interacción dará lugar a que una de las componentes del campo electromagnético resultante quede alterada en fase, frecuencia, amplitud u otras características de propagación del campo.

El nacimiento de la óptica no lineal comienza en 1875, cuando J. Kerr observó que un campo eléctrico inducía cambios en el índice de refracción del CS_2 , fenómeno conocido hoy día como *efecto Kerr*.^[47a]

1. Introducción

Este efecto es proporcional al cuadrado del campo. Poco tiempo después, en 1883 se observó otro fenómeno similar provocado por un campo eléctrico lineal sobre cuarzo, denominado *efecto Pockels*, en el que la birrefringencia inducida es proporcional a la primera potencia del campo eléctrico aplicado.^[47b] Sin embargo, la explosión en el campo de la óptica no lineal no se produce hasta los años 60, con el descubrimiento del láser, seguido un año después, por la observación que realizó Franken de la generación del segundo armónico en un cristal de cuarzo.^[48]

Para comprender los procesos ópticos no lineales, se debe conocer cuál es el mecanismo de interacción del campo electromagnético intenso de un láser con el material. Cuando una onda electromagnética incide sobre una molécula, provoca una polarización de la densidad electrónica que se traduce en la aparición de dipolos inducidos (μ), independientemente de que dichas moléculas tengan o no momento dipolar permanente.

A nivel microscópico, para campos eléctricos de baja intensidad, la polarización inducida es proporcional a la intensidad del campo aplicado (E). En cambio, en presencia de campos eléctricos de alta intensidad, como el de un láser, desaparece la proporcionalidad entre la polarización y el campo eléctrico. De esta forma, la polarización inducida depende de la dirección de desplazamiento de la nube electrónica, dando lugar a los efectos ópticos no lineales:

$$\mu = \mu_0 + \alpha_{ij} \cdot E + \beta_{ijk} \cdot E \cdot E + \gamma_{ijk} \cdot E \cdot E \cdot E + \dots$$

donde μ_0 es el momento dipolar intrínseco molecular, α_{ij} es la

polarizabilidad lineal y, los términos β_{ijk} y γ_{ijk} , se denominan *hiperpolarizabilidades de primer y segundo orden*, respectivamente.

Si consideramos el material, en lugar de una molécula aislada, la polarización se expresa:

$$P = P_0 + \chi_{ij}^{(1)} \cdot E + \chi_{ijk}^{(2)} \cdot E \cdot E + \chi_{ijkl}^{(3)} \cdot E \cdot E \cdot E + \dots$$

siendo P_0 la polarización intrínseca del material y $\chi^{(n)}$ los coeficientes de susceptibilidad, denominadas susceptibilidades de primero ($\chi^{(1)}$), segundo ($\chi^{(2)}$), y tercer ($\chi^{(3)}$) orden.

Como puede observarse, la polarización no lineal, tanto molecular como del material en su conjunto, es tanto mayor cuanto más intenso es el campo aplicado. Dicha actividad ONL de los materiales está gobernada por los diferentes coeficientes no lineales que son propios de las moléculas ($\beta, \gamma, \dots$) y del material ($\chi_{ij}^{(2)}, \chi_{ij}^{(3)}$). Otro hecho muy importante a tener en cuenta consiste en que, a nivel macroscópico, la no linealidad dependerá de la orientación relativa de las moléculas entre sí.

Entre los efectos ópticos no lineales de segundo orden más importantes destacan la generación del segundo armónico (SGH) y el efecto Pockels (EOPE). En cuanto a los efectos generados por los términos de tercer orden, cabe señalar la generación del tercer armónico (TGH) y el efecto electroóptico Kerr (EOKE). Entre todos estos fenómenos, los más ampliamente estudiados son los de generación de segundo y tercer armónico.

1. Introducción

La actividad óptica no lineal se evidenció en primer lugar en semiconductores y cristales inorgánicos, como el niobato de litio (LiNbO_3) o el titanato de bario (BaTiO_3), pero su aplicabilidad comercial está seriamente limitada por su baja procesabilidad y velocidad de respuesta. A partir de los años 80, los materiales orgánicos se revelaron como materiales apropiados para ONL, gracias a su gran versatilidad de diseño y a su procesabilidad.^[46] Entre sus ventajas, estos materiales ofrecen tiempos de respuesta rápidos, bajas constantes dieléctricas, coeficientes no lineales elevados y, facilidad de control de sus propiedades físicas (solubilidad, estabilidad térmica, respuesta ONL, etc). Todas estas ventajas han justificado y promovido el desarrollo en los últimos años de nuevos materiales orgánicos para ONL.

En general, para que un material pueda emplearse en este campo debe conjugar una serie de requisitos, como son: gran transparencia, para permitir una mayor transmisión de luz, resistencia mecánica y fácil procesabilidad y, por último, alta estabilidad ambiental y térmica.

Por todo ello, el desarrollo de nuevos materiales ONL orgánicos con el objetivo final de poder emplearlos en dispositivos de consumo, pasa por un adecuado diseño a nivel molecular. Sin embargo, el establecimiento de rutas químicas y moléculas objetivo debe ir precedido de relaciones claras estructura/propiedad, las cuales permitirán la obtención de moléculas y materiales más eficaces en su función. La versatilidad de la síntesis química nos permitirá establecer nuevas relaciones estructura-actividad, que serán de gran ayuda para ejercer un mayor control sobre las propiedades ONL de estos materiales.

1.3.2. Materiales orgánicos conjugados para ONL

1.3.2.1. Relación electrónica-estructural en materiales conjugados

Las propiedades eléctricas de cualquier material están directamente relacionadas con su estructura electrónica. La conducción electrónica en polímeros es posible gracias a la presencia de un esqueleto π -conjugado en el que cada átomo de carbono (con configuración sp^2) presenta un electrón desapareado (electrón π). Los orbitales híbridos sp^2 se encuentran en el mismo plano formando un ángulo de $\approx 120^\circ$ entre ellos, mientras que el orbital $2p_z$ se dispone ortogonal al plano formado por los orbitales tipo σ , quedando disponible para formar orbitales tipo π con otros electrones $2p_z$ de los átomos vecinos (ver Figura 1.9). De esta forma, la estructura conjugada se puede representar como una secuencia alternante de enlaces simples y dobles.

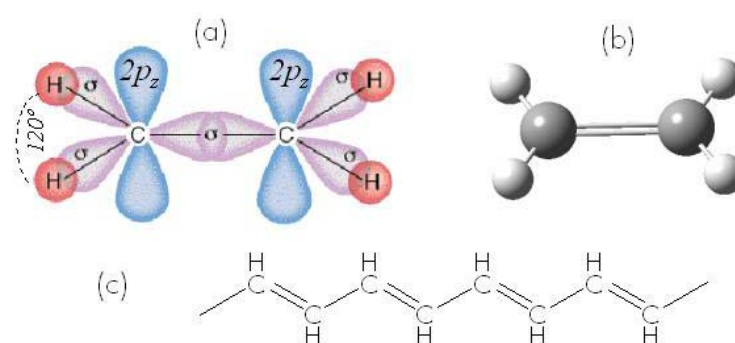


Figura 1.9.- Hibridación sp^2 en la molécula de etileno (a), estructura molecular de la molécula de etileno (b), estructura alternante de dobles y simples enlaces en el poliacetileno, prototipo de polímero conjugado (c).

Idealmente podríamos considerar que los orbitales π de una cadena conjugada, como el caso del poliacetileno, tenderían a formar enlaces de igual longitud; es decir, cada orbital $2p_z$ de cada átomo de carbono

1. Introducción

solaparía de igual forma con los correspondientes orbitales de sus átomos vecinos. En el caso de un sistema con número infinito de átomos de carbono, tal solapamiento formaría una función de onda π -electrónica extendida sobre todo el esqueleto polimérico, dando lugar a una conducción tipo metálica.

Sin embargo, en los sistemas conjugados reales y finitos existe una localización de electrones en los enlaces dobles que minimiza la energía total del sistema. De esta forma, se genera una alternancia de enlaces que provoca una diferencia de energía entre la banda de valencia y la de conducción, o gap energético (E_g), responsable del tránsito del régimen conductor metálico del sistema infinito y perfecto al régimen de semiconductor en sistemas reales. No obstante, la mayoría de los polímeros conjugados de naturaleza heterocíclica presentan un estado fundamental proaromático no degenerado con una alternancia de enlaces dobles y simples entre los átomos de carbono. La otra forma equivalente es de tipo proquinoide, donde también se establece una alternancia de enlaces dobles y simples, y se encuentra energéticamente desfavorecida. Esta no degeneración del estado fundamental tiene un importante efecto en la naturaleza de las especies cargadas que pueden obtenerse mediante *doping* oxidativo o reductivo. Cuando los sistemas conjugados se dopan, el fuerte acoplamiento electrón-fonón conduce a la formación de especies cargadas asociadas a deformaciones estructurales. Por ejemplo, entre estos portadores se encuentran los polarones o bipolarones, que juegan un papel muy importante en el mecanismo de transporte de carga (ver Figura 1.10).^[49]

Las características estructurales y la naturaleza de los portadores de carga en polímeros conjugados dopados ha sido objeto de numerosas investigaciones desde el descubrimiento de alta conductividad en estos materiales.^[50,51] Para obtener un mayor conocimiento de los cambios estructurales que sufre una cadena conjugada tras la generación de un defecto electrónico, se han estudiado de forma puntual a lo largo del desarrollo de esta Tesis especies redox de distintos oligómeros conjugados.

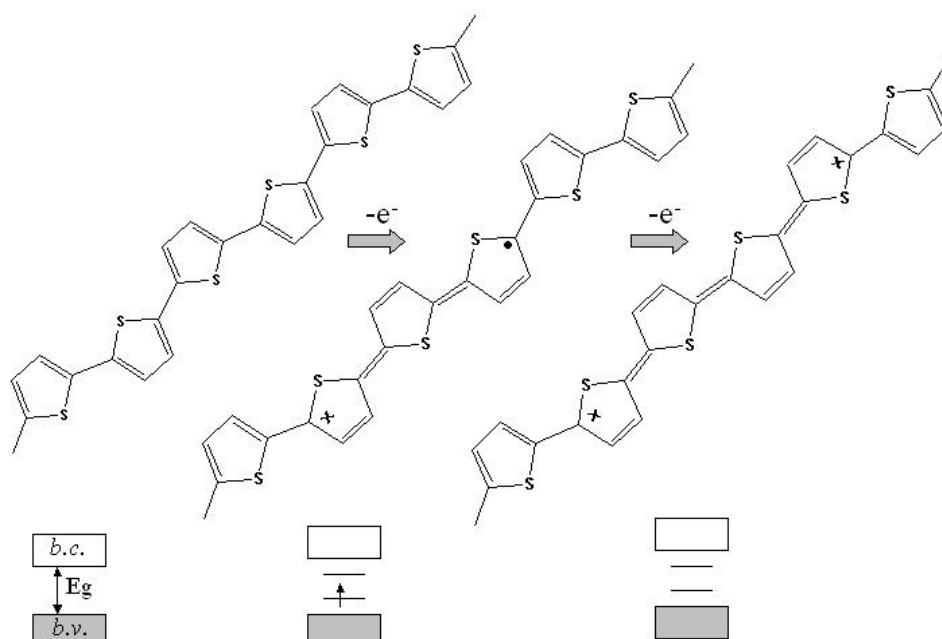


Figura 1.10.- Modificaciones de la estructura electrónica y geométrica inducidas por la oxidación del PT, dando lugar a los defectos estructurales tipo polarón y bipolarón. E_g , b.v. y b.c. hacen referencia al band gap, a la banda de valencia y a la banda de conducción, respectivamente.

1.3.2.2. Diseño de materiales orgánicos para ONL de segundo orden

Para obtener altas respuestas ONL de segundo orden se precisa de estructuras muy polarizables asimétricamente, es decir, se requieren moléculas con primera hiperpolarizabilidad (β) elevadas. Las moléculas dipolares D- π -A, también denominadas “push-pull”, se caracterizan porque la polarización de la nube π -electrónica tiene una dirección preferente, coincidente con el eje molecular principal (ver Figura 1.11). En estos cromóforos dador-aceptor, un grupo dador electrónico (D) y un grupo aceptor (A) están unidos covalentemente a través de un espaciador π -conjugado. Esta configuración da lugar a una intensa transición óptica que conlleva una redistribución de la densidad electrónica en el estado excitado. Dicha transición implica una transferencia de carga intramolecular (TCI) que juega un papel crucial en los efectos ONL de segundo orden.^[46a]

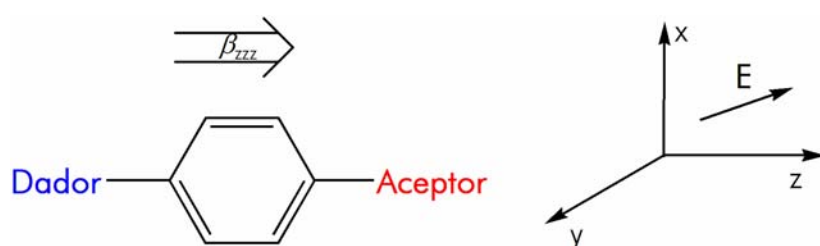


Figura 1.11.- Sistema push-pull (izquierda), sistema de coordenadas de referencia (derecha) con la dirección z paralela al eje dipolar de la molécula. β_{zzz} representa la componente con valor más elevado del tensor β_{ijk} .

En el contexto del *modelo de dos niveles*, propuesto por Chemla y Oudar,^[52] se puede establecer una fórmula donde la primera hiperpolarizabilidad β resulta proporcional a una serie de parámetros moleculares accesibles. Al mismo tiempo, esta fórmula nos servirá de

guía para el diseño de nuevos cromóforos para ONL:

$$\beta \propto \left(\frac{\mu_{ge}^2 (\mu_{ee} - \mu_{gg})}{E_{ge}^2} \right)$$

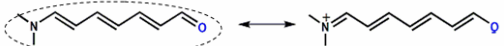
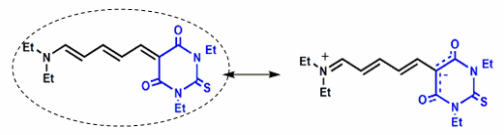
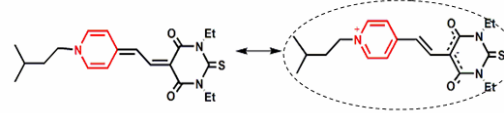
donde E_{ge} hace referencia a la energía de la transición entre el estado fundamental (g) y el primer estado excitado (e) conectados a través de la TCl; μ_{ge} sería el momento dipolar eléctrico del tránsito; μ_{gg} representa el momento dipolar del estado fundamental y, μ_{ee} el correspondiente al estado excitado.

En la década de los 90, Marder y colaboradores^[53] propusieron un modelo para explicar la relación existente entre el grado de separación de carga en el estado fundamental y el coeficiente β . Para entender mejor esta correlación, se considera la configuración electrónica del estado fundamental de los sistemas D- π -A como una combinación lineal de dos formas límites de resonancia (ver Tabla 1.1). En un extremo, el estado fundamental estaría formado por un par D/A (Dador/Aceptor) neutro y un espaciador conjugado caracterizado por una determinada alternancia de longitud de enlace (BLA, "Bond Length Alternation"); mientras que en su estado excitado, los sistemas presentarían una alta separación de carga con BLA negativa. En el caso contrario, las energías relativas de estos dos estados estarían invertidas, de forma que en el estado fundamental el sistema presentaría una alta separación de cargas. Por el contrario, en el caso intermedio, las dos formas resonantes contribuyen de igual forma a la estructura del estado fundamental, entonces el BLA sería nulo, alcanzándose el denominado *límite de la*

1. Introducción

cianina. Como aclaración conviene señalar que el valor del parámetro BLA se calcula como la diferencia entre distancias de enlace CC simples y dobles.

Tabla 1.1.- Valores de $\mu\beta(0)$ (10^{-48} esu) obtenidos con la técnica EFISH y longitud de absorción máxima $\lambda_{\max}$ (nm) en diclorometano para distintos derivados de polienos. En círculos punteados se resalta la forma resonante de transferencia de carga que presenta mayor contribución al estado fundamental. También se muestran los valores de BLA, así como el solvatocromismo en disolventes polares. (valores tomados de referencia [54])

	BLA	$\lambda_{\max}$	$\mu\beta(0)$	Solvatocromismo
	>0	420	263	Positivo
	>0	480	238	Positivo
	$\equiv 0$	534	-38	Positivo
	<0	520	-500	Negativo

La energía de estas estructuras resonantes depende fundamentalmente de la capacidad dadora y aceptora de electrones del par D/A, así como de la energía de resonancia ligada a la aromaticidad del sistema π -electrónico. Por lo tanto, a nivel intramolecular el grado de polarización del estado fundamental será un factor determinante de β , cuyo valor se podrá modular en función de la estructura química (fuerza de los grupos dador/aceptor, estructura del sistema π -conjugado, etc). Por otro lado, a nivel intermolecular, otros factores como la polaridad del medio también son capaces de modular la respuesta de la primera

hiperpolarizabilidad. En este sentido, se dice que una molécula presenta solvatocromismo positivo o negativo cuando la banda de transferencia de carga (TC) se desplaza al aumentar la polaridad del disolvente hacia menor o mayor energía, respectivamente (ver Tabla 1.1). Esto puede explicarse a través de la interacción con las moléculas del disolvente que tenderá a estabilizar en mayor grado la forma zwitteriónica conforme aumente la polaridad del mismo.

Los primeros espaciadores π -conjugados empleados en el diseño de cromóforos fueron bencenos sustituidos, estilbenos o bifenilos.^[55] No obstante, las estructuras bencénicas no favorecen las formas resonantes con separación de cargas, debido a su gran aromaticidad.^[56] Con objeto de reducir la aromaticidad del espaciador en el estado fundamental, se estudió el uso de anillos heteroaromáticos como los anillos tiofénicos, observándose un aumento considerable de la respuesta no lineal. El empleo de tiofeno como espaciador conjugado, además de favorecer la conjugación efectiva entre el dador y aceptor electrónico, mejora la solubilidad y favorece la estabilidad térmica respecto a los sistemas oligoénicos.^[57] Todas estas ventajas avalan la elección de oligotiofenos con perfil químico dador-aceptor para el estudio de sus propiedades ONL de segundo orden, cuyos resultados se discutirán y expondrán en la sección de discusión de datos de la presente Tesis.

Por otro lado, puede comprobarse que para un espaciador determinado, el aumento de la fortaleza de los grupos dador y aceptor conduce a una mayor respuesta ONL de segundo orden. A modo de ejemplo, los compuestos bitiofénicos sintetizados por Prof. Franz

1. Introducción

Effenberger,^[58] muestran un incremento de β al aumentar la fortaleza del aceptor siguiendo el siguiente orden $-\text{CN} \cong -\text{SO}_2\text{Me} < -\text{NO}_2 < -\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2 < -\text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{CN})_2$. En cuanto a dadores electrónicos para ONL de segundo orden, cabe destacar los grupos 1,3-ditiol y el propio tetatíofulvaleno (TTF),^[59] dado que muestran una ganancia de aromaticidad adicional que favorece el estado con separación de cargas (ver Figura 1.12).

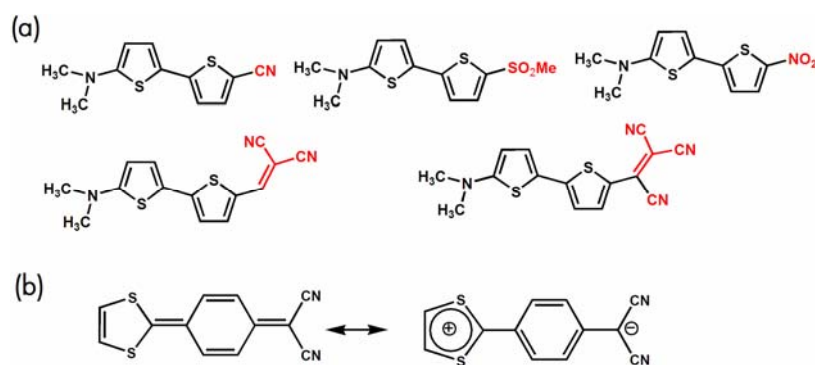


Figura 1.12.- Sistemas push-pull para ONL con grupo dador dialquilamino, espaciador bitiofénico y distintos grupos aceptores de electrones (a), formas resonantes de transferencia de carga de un compuesto push-pull con dos subunidades proaromáticas: el grupo dador 1,3-ditiol y como espaciador, el grupo *p*-benzoquinona (b).

En la actualidad se han desarrollado otro tipo de configuraciones para moléculas orgánicas en ONL. Entre estos nuevos grupos de sistemas podemos citar los compuestos cuadrupolares y octupolares (ver Figura 1.13). Los sistemas cuadrupolares con sustitución simétrica tipo D- π -D ó A- π -A, presentan especial interés porque pueden ser materiales muy atractivos para absorción de dos fotones (TPA, "two photon absorption").^[60] El parámetro en este tipo de espectroscopía es la sección eficaz TPA, δ , en el que es necesario considerar un *modelo de tres niveles* con la participación del estado fundamental y de dos estados

excitados. Entre las aplicaciones más interesantes de la TPA destaca la fluorescencia de TPA, la terapia fotodinámica, entre otras.^[61] Las configuraciones químicas con elevadas respuesta TPA son estructuras químicas simétricas y conjugadas (ver apartado a de Figura 1.13).

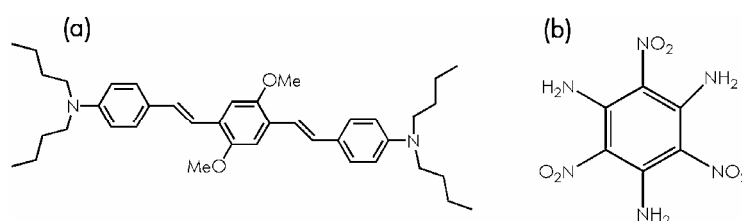


Figura 1.13.- Estructura química de un compuesto cuadrupolar con sustitución simétrica D- π -D (a) y de un compuesto octupolar (b).

Zyss y colaboradores^[62] observaron en compuestos de simetría octupolar (ver apartado b de Figura 1.13) que, aunque las moléculas no presentaban momento dipolar permanente, mostraban elevados valores de β como consecuencia de la componente octupolar de este parámetro. Además, los compuestos octupolares favorecen la formación de arquitecturas no centrosimétricas,^[63] lo que garantiza una respuesta macroscópica de β , por lo que se presentan como prometedores candidatos en el campo de las telecomunicaciones ópticas, debido a su facilidad a formar películas ONL con baja anisotropía.

Especialmente en el caso de los sistemas dador/aceptor, la aplicación en dispositivos no lineales requiere la extensión macroscópica de las propiedades ONL,^[64] siendo necesaria una ordenación macroscópica no centrosimétrica. Existen diversas estrategias para influir en la ordenación y evitar la centrosimetría, entre ellas destacan los cristales líquidos,^[65] los polímeros polarizados^[66] o las películas LB.

1.4. OBJETIVOS Y METODOLOGÍA

1.4.1. Justificación del estudio de oligómeros conjugados

Los sistemas π -conjugados se pueden clasificar en oligómeros y polímeros. Mientras que los polímeros están constituidos por la repetición de un gran número de unidades idénticas, denominadas monómeros, los oligómeros son los respectivos homólogos que contienen un número determinado de estas unidades.

La ventaja principal de los polímeros es que pueden ser procesados en disolución por lo que tienen bajo coste de fabricación. En cambio, la falta de homogeneidad estructural, una composición química variable y baja cristalinidad, dificultan el estudio de estos sistemas. Además, la presencia de pequeños defectos estructurales en el esqueleto conjugado polimérico presenta consecuencias muy desfavorables para el adecuado funcionamiento de los dispositivos optoelectrónicos.

Distintas razones avalan el creciente interés, experimentado en los últimos años, en la síntesis y caracterización de oligómeros conjugados.^[3a-b] Por un lado, los oligómeros presentan un elevado grado de cristalinidad acompañado de altas movilidades de transportadores de carga,^[67] requisito necesario para la fabricación de OFETs y células solares orgánicas de alta calidad. Por otro lado, la arquitectura molecular de los oligómeros (tamaño de la cadena molecular conjugada o inserción de grupos aceptores o dadores electrónicos, entre otros) permite modular sus propiedades ópticas,^[68] factor crítico para el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos orgánicos eficientes. Además, el

hecho de que sean compuestos que pueden obtenerse químicamente puros con una estructura molecular perfectamente definida permite el establecimiento de relaciones estructura-propiedad conocidas. También por ello, puede abordarse su modelización molecular mediante métodos químico-cuánticos.

Esta doble interpretación teórico/experimental facilita el estudio de los oligómeros y los sitúa como potenciales sistemas modelo para entender las propiedades que presentan sistemas policonjugados infinitos. La frontera entre polímero y oligómero se define en función de sus propiedades físicas, no en función de sus pesos moleculares, y se encuentra en el límite hacia el cual convergen dichas propiedades de polímero y oligómero. Se define la *Aproximación Oligomérica*^[69,70] como el establecimiento preciso de la relación entre la longitud de cadena y las propiedades físicas del material. Esta aproximación, que ha sido objeto de una investigación intensa durante los últimos años,^[71] nos proporciona una visión más real de la naturaleza de los portadores de carga en sistemas π -conjugados, así como de la estructura electrónica de oligómeros, y de las interacciones intermoleculares.

1.4.1.1. Caso particular: sistemas oligotiofénicos

Las ventajas que presenta el estudio de sistemas oligoméricos π -conjugados frente a los correspondientes polímeros, expuestas en el apartado anterior, avalan la elección de estos sistemas para el desarrollo de la presente Tesis. Concretamente, los sistemas cuyo estudio se pretende abordar pertenecen a la familia de oligotiofenos (oligómeros derivados de tiofeno), que son cadenas conjugadas consistentes en

1. Introducción

átomos de carbono con hibridación sp^2 , análogo estructural del cis-poliacetileno, y estabilizados por átomos de azufre. Estos heterociclos de cinco unidades se caracterizan por su baja aromaticidad respecto al benceno.

En la última década, los oligotiofenos conjugados se han posicionado como una de las familias de semiconductores orgánicos con mayor aplicación en dispositivos electrónicos.^[72] Su uso abarca desde FETs,^[22,73] OLEDs^[74] y moduladores electroópticos^[75] hasta células fotovoltaicas.^[76]

Estos sistemas presentan excelentes propiedades ópticas y electrónicas y longitudes de conjugación perfectamente definidas, a las que se une una síntesis sencilla por medio de secuencias de reacciones relativamente simples.^[77] Pueden ser fácilmente procesados en forma de láminas delgadas altamente ordenadas^[78] a partir de técnicas de deposición, obteniéndose una adecuada organización supramolecular que, combinada con la alta deslocalización π -electrónica del esqueleto conjugado, les confieren excelentes propiedades de transporte.^[72,79]

1.4.2. Sistemas a estudio

La versatilidad en la preparación de sistemas conjugados nos ofrece la oportunidad de realizar una correlación sistemática entre las modificaciones de la estructura electrónica y los cambios inducidos en las propiedades ópticas y electrónicas o en su comportamiento redox. En la Figura 1.14 se presentan las modificaciones estructurales que pretendemos analizar para las distintas familias de oligotiofenos

sometidos a estudio. Se han empleado diversas estrategias para modificar la estructura molecular y modular la deslocalización π -electrónica de estos sistemas conjugados. Concretamente, nos centraremos en las siguientes: a) sustitución asimétrica con la incorporación de grupos dadores y aceptores de electrones en la misma molécula; b) sustitución simétrica con grupos dadores o aceptores de electrones de distinta fortaleza, para dar lugar a los sistemas D- π -D, A- π -A ó D-A-D; c) modificación estructural del espaciador; y d) extensión del espaciador π -conjugado.

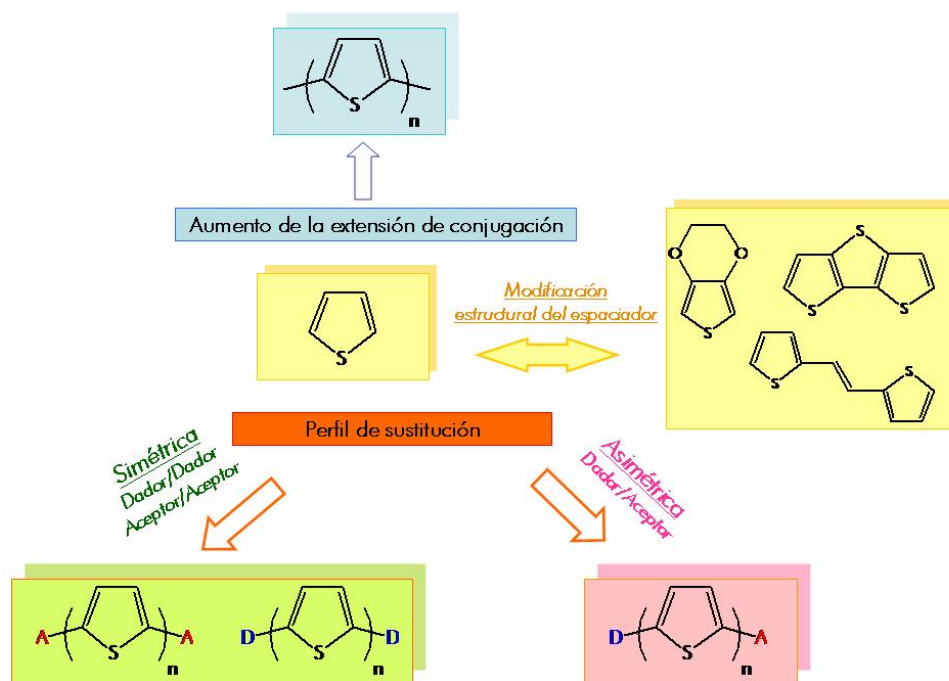


Figura 1.14.- Representación de las modificaciones estructurales de los sistemas oligotiofénicos sometidos a estudio.

Los sistemas estudiados se van a clasificar en función del perfil de sustitución simétrica o asimétrica que presentan, independientemente de que, a su vez, en cada una de estos grupos se aborden otros efectos

1. Introducción

como la modificación estructural del espaciador π -conjugado o la inserción de grupos dadores o aceptores electrónicos de distinta fortaleza. A continuación, se presenta una breve discusión de los principales tipos de sistemas.

1.4.2.1. Sustitución asimétrica D- π -A

En primer lugar, abordaremos el estudio de una serie de cromóforos dador-aceptor con espaciadores π -conjugados oligotiofénicos rigidificados mediante enlaces covalentes o a través de interacciones intramoleculares no covalentes (serie b). Esta serie se va a comparar con un segundo grupo de moléculas con espaciadores no rigidificados o de cadena abierta (serie 1).

-En la serie b el grupo aceptor electrónico es el malonitrilo y el dador electrónico es la *N,N*-dimetilanilina. La numeración varía en función del espaciador π -conjugado a través del cual está enlazado el par D/A.

-La serie 1 presenta el mismo dador electrónico (*N,N*-dimetilanilina), grupos aceptores de distinta fortaleza y como espaciador π -conjugado el ditieniletileno (DTE).

Estos materiales han sido proporcionados por los Drs. Philippe Blanchard y Jean Roncali del Departamento de Ingeniería Molecular y Materiales Orgánicos del CNRS de la Universidad de Angers en Francia.^[80] Se ha conservado la nomenclatura original empleada en los artículos correspondientes a su síntesis. Sus estructuras moleculares y nomenclaturas se representan en la Figura 1.15.

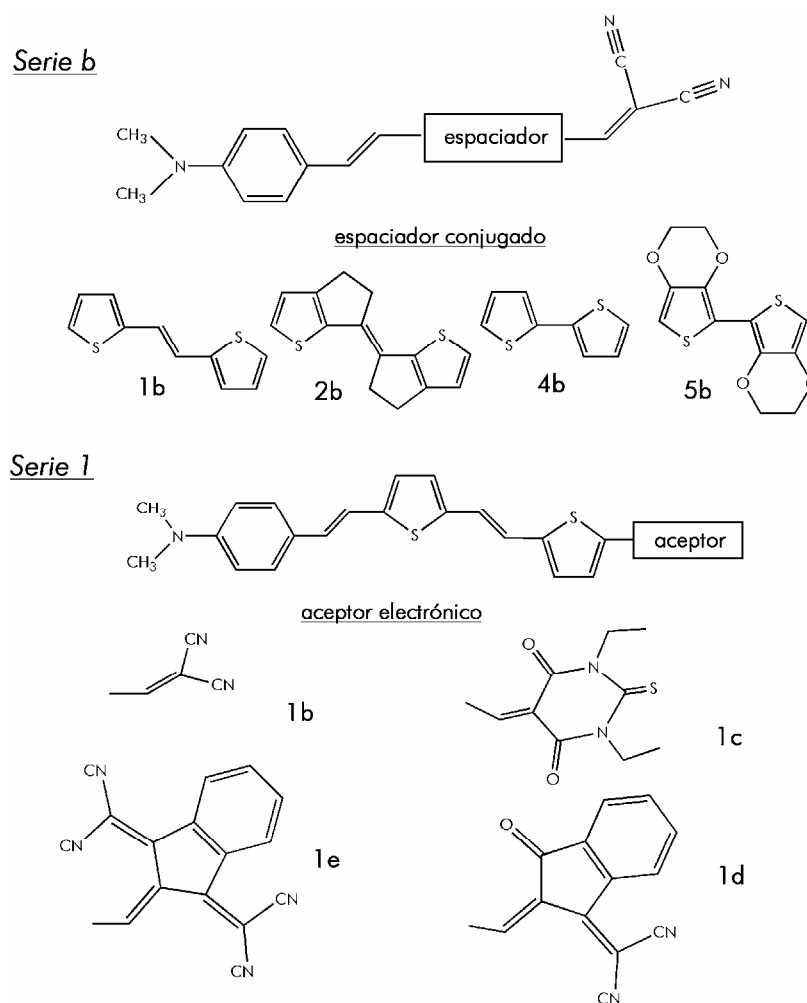


Figura 1.15.- Estructuras de las series b y 1 de sistemas D- π -A.

En segundo lugar, se va a estudiar una serie de cromóforos orgánicos constituidos por un espaciador π -conjugado central llamado ditienotiofeno (DTT), cuyas posiciones α -terminales han sido conectadas a través de dobles enlaces al grupo dador electrónico *N,N*-dibutilanilina (D_3) y a varios aceptores electrónicos de distinta fortaleza: carbaldehído (A_1), malonitrilo (A_2) y *N,N'*-ditieltiobarbitúrico (A_3). Estos compuestos nos han sido suministrados por el Prof. Jean-Marie Lehn de la

1. Introducción

Universidad Louis Pasteur de Francia y por el Dr. Oh-Kil Kim del Laboratorio Naval de Investigación de Washington DC en USA.^[81] En la Figura 1.16 se representan sus estructuras moleculares con la nomenclatura empleada.

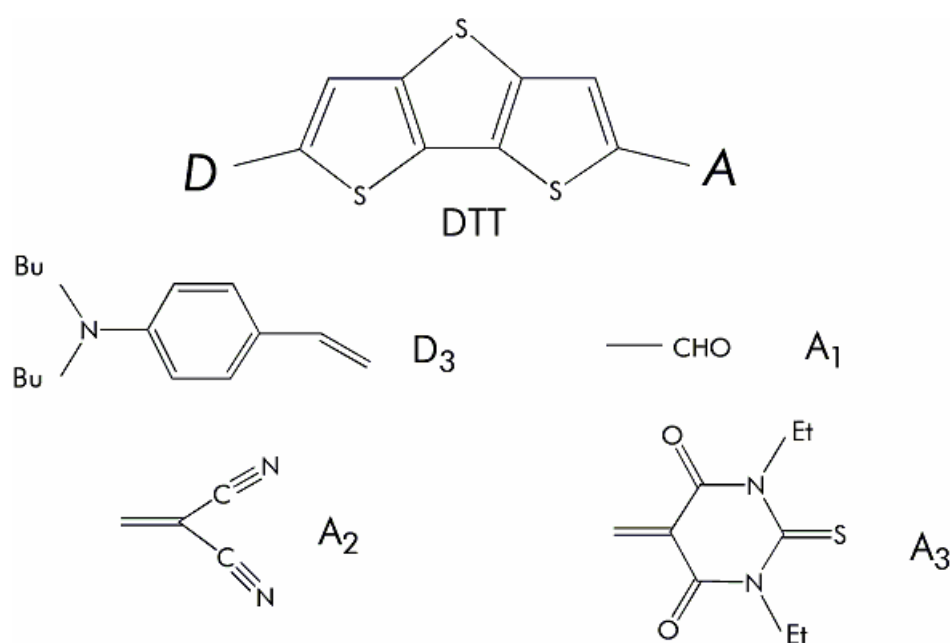


Figura 1.16.- Estructuras del grupo de sistemas D- π -A basados en DTT.

1.4.2.2. Sustitución simétrica: D- π -D y A- π -A

Siguiendo el perfil de sustitución *Dador-espaciador oligotiofénico-Dador* se abordará el estudio de una serie de cromóforos orgánicos con un espaciador π -conjugado ditienotiofénico (DTT) conectados en las posiciones α -terminales mediante dobles enlaces a distintos grupos dadores de electrones: *N*-etil-3-carbazolil (D₁), *N,N*-difenilanilina (D₂) y *N,N*-dibutylanilina (D₃). En la Figura 1.17 se representan las estructuras

moleculares y la nomenclatura abreviada para estos compuestos, que nos han sido proporcionados también por el Dr. Oh-Kil Kim.^[82]

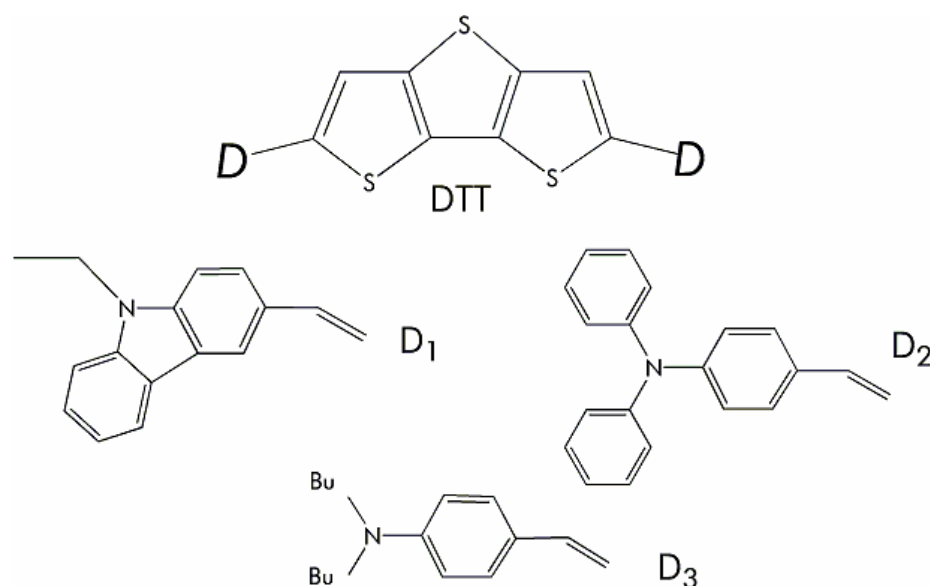


Figura 1.17.- Estructuras de los compuestos D- π -D.

Por otro lado, con perfil *Aceptor-espaciador oligotiofénico-Aceptor* se abordará el estudio de una serie de oligotiofenos sustituidos en las posiciones α -terminales con grupos tricianovinileno y con longitudes de cadena variable entre 3 y 6 unidades de tiofeno (ver Figura 1.18). Estos materiales nos han sido proporcionados por el Dr. Ted Pappenfus del Departamento de Química de la Universidad de Minesota en EEUU.^[83]

1. Introducción

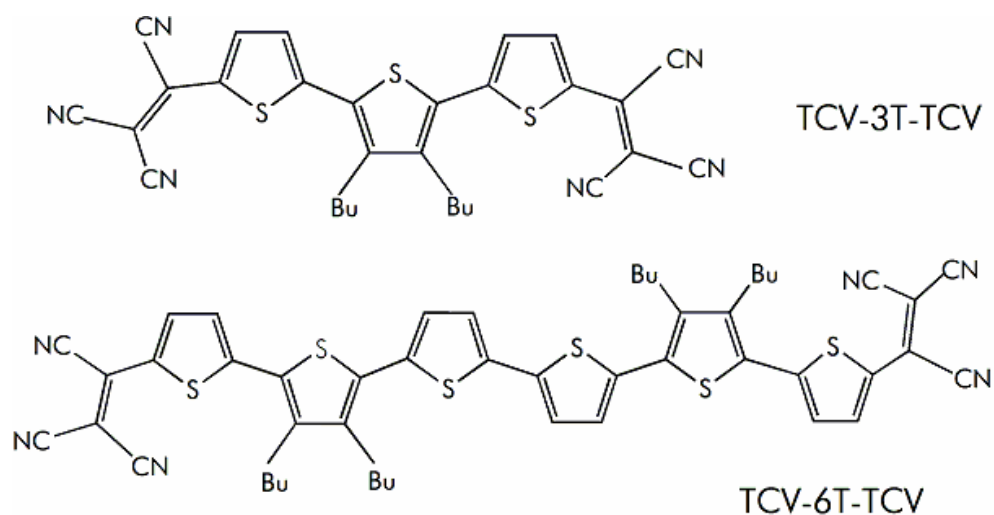


Figura 1.18.- Estructuras de los sistemas A- π -A con grupos tricianovinileno.

1.4.2.3. Sistemas mixtos: D-A-D

En esta sección se estudiarán dos tipos distintos de familias de compuestos con esquema de sustitución *Dador-Aceptor-Dador*. La primera familia de compuestos de este bloque consiste en tres trímeros π -conjugados que contienen dos unidades dadoras de 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT) unidas covalentemente a un grupo aceptor electrónico proquinoide formado por un grupo de tieno[3,4-b]pirazina (ver Figura 1.19). Dos de estos compuestos llevan cadenas de hexilos en las posiciones α -terminales o en las posiciones β del anillo fusionado de pirazina. Estos materiales han sido proporcionados por los Drs. Philippe Blanchard y Jean Roncali.^[84]

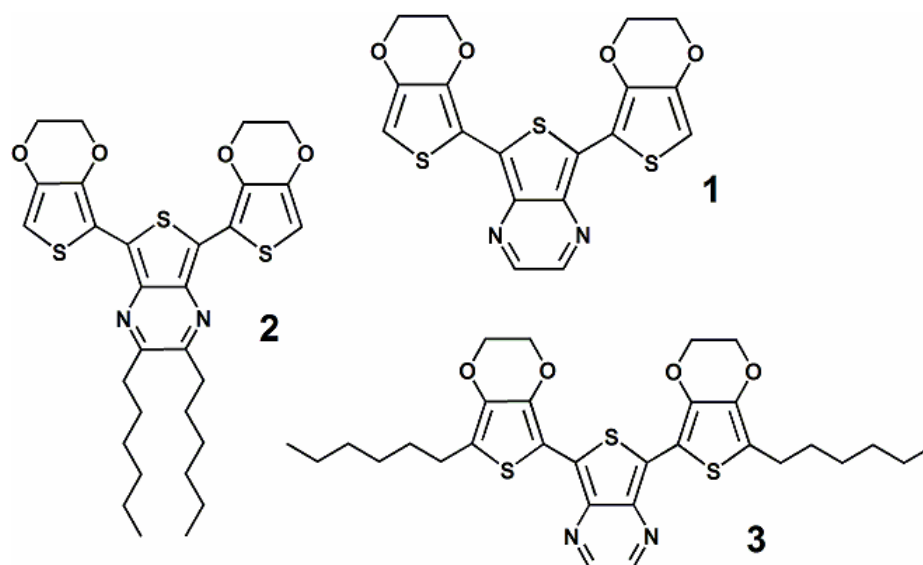


Figura 1.19.- Estructuras de los compuestos D-A-D basados en grupos EDOT.

El segundo grupo de sistemas consiste en dos oligómeros π -conjugados de bajo gap que contienen una secuencia alternante de unidades dadoras aromáticas en los extremos y un grupo aceptor o-quinoides central compuesto por una unidad aceptora de tieno[3,4-*b*]-pirazina o de tieno[3,4-*c*][1,2,5]-tiadiazol, respectivamente (ver Figura 1.20). Estos compuestos nos han sido suministrados por el Dr. Yoshiro Yamashita del Instituto Tecnológico de Tokio, Japón.^[85]

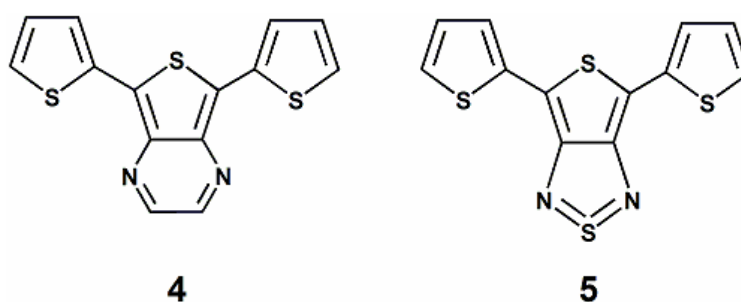


Figura 1.20.- Estructuras de los compuestos D-A-D basados en pirazina (4) y tiadiazol (5), respectivamente.

1.4.3. Aproximación metodológica

El objetivo principal del trabajo de investigación que se describe en la presente memoria consiste en racionalizar las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas de varias familias de oligotiofenos precursores de sistemas orgánicos electroactivos con alta potencialidad tecnológica. Para ello, se emplearán métodos espectroscópicos (UV-VIS-NIR, IR y Raman) y cálculos químico-cuánticos. Puntualmente también se hará uso de técnicas electroquímicas (voltametría cíclica), espectroquímicas y espectroelectroquímicas *in situ* (UV-VIS-NIR, IR y Raman) para analizar las especies cargadas.

Todos los sistemas estudiados en el presente trabajo, cuyas estructuras químicas se muestran en las Figuras 1.15-1.20, corresponden a sistemas derivados de oligotiofenos con distinto perfil de sustitución simétrica (D- π -D ó A- π -A), asimétrica o “push-pull” (D- π -A) o sustitución alternante (D-A-D). El esquema de sustitución, responsable de las modificaciones estructurales, va a determinar en último lugar las propiedades electrónicas y ópticas de los compuestos, dando lugar bien a sistemas con comportamiento redox anfotérico, sistemas con alta respuesta ONL de segundo orden o sistemas de “bajo gap electrónico”, respectivamente. A su vez, estas propiedades químico-físicas dotarán a los diferentes tipos de materiales orgánicos de potencial aplicabilidad en OFETs, dispositivos de ONL o células solares, entre otros.

Como objetivos concretos que se pretenden abordar en cada una de las familias sometidas a estudio destacan:

i) Correlacionar los espectros UV-Vis-NIR (absorción y emisión), IR y Raman de cada material en estado neutro con su estructura molecular (longitud de cadena, inserción de grupos electroactivos, etc.) para recabar información experimental acerca de sus propiedades electrónicas y de conjugación con el perfil de sustitución.

ii) Correlacionar los espectros UV-Vis-NIR, IR y Raman de cada material con su estado de agregación (sólido, láminas delgadas, disolución, etc.). Este estudio nos permitirá determinar, a escala molecular, los efectos de posibles distorsiones conformacionales respecto a la coplanaridad de los grupos electroactivos y del esqueleto conjugado central, así como de las interacciones intermoleculares inherentes al estado sólido o el efecto del disolvente sobre propiedades ópticas.

En estos dos primeros apartados, será importante analizar el grado de transferencia de carga intramolecular (TCI) en los distintos sistemas conjugados:

-Desde el dador al aceptor en el caso de los sistemas asimétricos $D-\pi-A$.

-Desde los dadores terminales al espaciador central para los sistemas simétricos $D-\pi-D$ o $D-A-D$.

-Desde el espaciador central a los grupos terminales para los sistemas simétricos $A-\pi-A$.

Así como la variación de la TCI en función de la polaridad del

1. Introducción

disolvente empleado.

iii) Estudio de la estabilidad térmica mediante termoespectroscopía IR y Raman para determinar el efecto de la temperatura sobre la estructura molecular de los diferentes materiales, o posibles cambios estructurales asociados a fenómenos de termocromismo, etc.

iv) Caracterización electroquímica y espectroelectroquímica in situ (UV-Vis-NIR, IR y Raman) de los materiales para analizar su comportamiento electroquímico (capacidad de aceptar o ceder electrones, posibilidad de ambipolaridad, etc.) y analizar la naturaleza, estructura y propiedades de las distintas especies redox estables.

v) Estudio de la respuesta ONL de segundo orden en aquellos sistemas con mayor transferencia de carga unidimensional. Se han medido los valores β o primera hiperpolarizabilidad mediante la técnica EFISH. Estas medidas fueron realizadas en el Departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Zaragoza por la Dra. Belén Villacampa.

v) Racionalización de los datos espectroscópicos, tanto de los materiales neutros como de las especies oxidadas y reducidas, a partir de cálculos químico-cuánticos.

1.- Obtención de las geometrías moleculares y los espectros vibracionales teóricos con el fin de elucidar la evolución de la estructura molecular con el estado de oxidación y de caracterizar la extensión y estructura de los defectos de carga.

2.- Cálculo de las transiciones entre estados electrónicos con objeto de determinar la naturaleza de los estados implicados en las bandas de absorción/emisión observadas experimentalmente, de explicar el electrocromismo asociado al estado de oxidación y de establecer criterios que permitan la modulación de las propiedades ópticas (absorción/emisión) variando la estructura química del compuesto.

3- Cálculo de las propiedades ONL de segundo orden con el fin de establecer la influencia que la naturaleza del dador, aceptor y espaciador ejercen sobre las propiedades ópticas en un cromóforo determinado. Concretamente los valores de $\mu\beta(0)$ y los parámetros involucrados en el modelo de dos niveles nos proporcionarán una valiosa información adicional a las medidas experimentales registradas mediante EFISH. Este trabajo se desarrolló durante una estancia predoctoral en el grupo de materiales moleculares electro y fotoactivos para ONL de la Universidad de Zaragoza, dirigido por el Prof. Javier Garín y el Dr. Jesús Orduna.

1.5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1977) 578.
- [2] (a) Para más información puede visitarse la página web de la Academia Sueca:

<http://www.nobelprize.org/chemistry/laureates/2000/index.html>.

(b) H. Shirakawa, *Synth. Met.*, 125 (2002) 3; (c) A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, 125 (2002) 11; (d) A.J. Heeger, *Synth. Met.*, 125 (2002) 23.
- [3] (a) J.L. Brédas (ed.), *Conjugated Oligomers, Polymers, and Dendrimers: From Polyacetylene to DNA*, de Boeck Université, 1998; (b) H.S. Nalwa (ed.), *Handbook of Conductive Molecules and Polymers*, John Wiley: New York, 1997; (c) T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds (eds.), *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker: New York, 1998; (d) S. Roth, D. Carroll, *One-Dimensional Metals*, Wiley-VCH: Weinheim, 2004.
- [4] (a) M. A. Reed, J. M. Tour, *Scientific American*, June (2000) 86; (b) R. L. Carrol, C. B. Gorman, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41 (2002) 4378.
- [5] H.N. Mc Coy, W.C. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, 33 (1911), 273.
- [6] H. Akamatu, H. Inokutchi, Y. Matsunaga, *Nature*, 173 (1954) 168.
- [7] G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, *Atti. Acad. Naz. Lincei Cl.*

- Sci. Fis. Mat. Nat. Rend.*, 25 (1958) 3.
- [8] (a) R.B. Seymour, *Conducting Polymers*, Plenum Press, New York, USA, 1981; (b) A. Milliaris, D.T. Turner, *J. Appl. Phys.*, 42, (1971) 614; (c) R.P. Kusy, D.Y. Turner, *J. Appl. Polym. Sci.*, 17 (1973) 1631.
- [9] J. Ferraris, D.O. Cowan, V.V. Walatka, J.H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 948.
- [10] H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 12 (1974) 11.
- [11] R.L. Greene, G.B. Street, L.J. Suter, *Phys. Rev. Lett.*, 34 (1975) 577.
- [12] (a) J.A. Pople, S.H. Walmsley, *Trans. Faraday Soc.*, 58 (1962) 441; (b) J.A. Pople and S. H. Walmsley, *Mol. Phys.*, 5 (1962) 15; (c) P. Pugh, *Mol. Phys.*, 26 (1973) 1297.
- [13] (a) A.F. Díaz, K. Kanazawa, F.P. Gardini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, (1979) 635; (b) K. Kanazawa, A. F. Díaz, R. H. Weiss, W. D. Gill, J. F. Kwack, J.A. Logan, J.F. Rabolt, G.B. Street, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1979) 854.
- [14] (a) A.F. Díaz, J.I. Crowley, J. Bargon, G.P. Gardini, J.B. Torrance, *J. Electroanal Chem.*, 121 (1981) 355; (b) G. Tourillon, F. Garnier, *J. Electroanal Chem.*, 135 (1981) 173.
- [15] M. Kobayashi, J. Chen, T.C. Chung, F. Maredo, A.J. Heeger, F. Wudl, *Synth. Met.*, 9 (1984) 77.
- [16] A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang, M. Halpern, S.L. Mu, N.D.L.

1. Introducción

- Somasiri, W. Wu, S.I. Yaniger, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 121 (1985) 173.
- [17] (a) R.L. Elsembaumer, K.Y. Jen, R. Oboodi, *Synth. Met.*, 15 (1986) 169; (b) M. Sato, S. Tanaka, K. Kaeriyana, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1986) 873.
- [18] S. Hotta, S. Rughooputh, A. J. Heeger, F. Wudl, *Macromolecules*, 20 (1987) 212;
- [19] D.D. Cunningham, L. Lagurren-Davidson, H.B. Mark, C.V. Pham, H. Zimmer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1987) 1021.
- [20] (a) D.D. Graf, R.G. Duan, J.P. Campbell, L.L. Miller, K.R. Mann, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 5888. (b) T.F. Otero, S. Villanueva, E. Brillas, J. Carrasco, *J. Acta Polymerica.*, 49 (1998) 433.
- [21] (a) R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes, J.H. Burroughes, R.N. Marks, C. Taliani, D.D.C. Bradley, D.A. dos Santos, J.L. Brédas, M. Logdlund, W.R. Salaneck, *Nature*, 397 (1999) 121; (b) C. Dimitrakopoulos, P. Malenfant, *Adv. Mater.*, 14 (2002) 99.
- [22] C.R. Newman, C.D. Frisbie, D.A. da Silva Filho, J.L. Brédas, P.C. Ewbank, K.R. Mann, *Chem. Mater.*, 16 (2004) 4436.
- [23] F. Garnier, G. Horowitz, D. Fichou, X. Peng, *Adv. Mater.*, 2 (1990) 592.
- [24] J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. MacKay, R.H. Friend, P.L. Burns, A.B. Holmes, *Nature*, 347 (1990) 539.

- [25] <http://www.nobel.se/physics/laureates/1956/index.html>.
- [26] (a) Y. Sun, Y. Liu, D. Zhu, *J. Mater. Chem.*, 15 (2005) 53; (b) H.E. Katz, *Chemistry of Materials*, 16 (2004) 4748.
- [27] (a) A. Tsumura, H. Koezuka, T. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, 49 (1986) 1210; (b) G. Horowitz, D. Fichou, X. Peng, Z. Xu, F. Garnier, *Solid State Commun.*, 72 (1989) 381; (c) H. Sirringhaus, R.H. Friend, X.C. Li, S.C. Moratti, A.B. Holmes, N. Feeder, *Appl. Phys. Lett.*, 71 (1997) 3871; (d) C. Dimitrakopoulos, S. Purushothaman, J. Kymissis, A. Callegari, J.M. Shaw, *Science*, 283 (1999) 822; (e) J.A. Letizia, A. Facchetti, C.L. Stern, M.A. Ratner, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 13476; (f) D.J. Crouch, P.J. Skabara, J.E. Lohr, J.J.W. McDouall, M. Heeney, I. McCulloch, D. Sparrowe, M. Shkunov, S.J. Coles, P.N. Horton, M.B. Hursthouse, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 6567.
- [28] (a) R.J. Chesterfield, C.R. Newman, T.M. Pappenfus, P.C. Ewbank, M.H. Haukaas, K.R. Mann, L.L. Miller, C.D. Frisbie, *Adv. Mater.* 15 (2003) 1278; (b) M.H. Yoon, S.A. DiBenedetto, A. Facchetti, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 1348; (c) Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, Y. Fukai, Y. Inoue, F. Sato, S. Tokito, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 8138; (d) (e) J. Casado, L.L. Miller, K.R. Mann, T.M. Pappenfus, H. Higuchi, E. Ortí, B.Milián, R. Pou-Amérigo, V. Hernández, J.T. López Navarrete, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 12380.
- [29] H. Sirringhaus, P.J. Brown, R.H. Friend, M.M. Nielsen, K. Bechgaard, B.M.W. Langeveld-Voss, A.J.H. Spiering, R.A.J.

1. Introducción

- Janssen, E.W. Meijer, P. Herwig, D.M. de Leeuw, *Nature*, 401 (1999) 685.
- [30] P.L. Burn, A.B. Holmes, A. Kraft, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.H. Friend, R.W. Gymer, *Nature*, 356 (1992) 47.
- [31] G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich, G. Leising, *Adv. Mater.*, 4 (1992) 36.
- [32] D. Braum, A.J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, 58 (1991) 1982.
- [33] S. Doi, M. Kuwabara, T. Noguichi, T. Ohnishi, *Synth. Met.*, 55 (1993) 4175.
- [34] (a) D. Pisignano, M. Mazzeo, G. Gigli, G. Barbarella, L. Favaretto, R. Cingolani, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 36 (2003) 2483; (b) M. Mazzeo, D. Pisignano, L. Favaretto, G. Barbarella, R. Cingolani, G. Gigli, *Synth. Met.*, 139 (2003) 671; (c) G. Gigli, M. Anni, M. Theander, R. Cingolani, G. Barbarella, L. Favaretto, O. Inganäs, *Synth. Met.*, 119 (2001) 581; (d) V. Fattori, M. Cocchi, P. Di Marco, G. Giro, G. Barbarella, G. Sotgiu, *Synth. Met.*, 111(2000) 83. (e) C. Moreno Castro, M.C. Ruiz Delgado, V. Hernández, Y. Shirota, J. Casado, J.T. López Navarrete, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 7163. (f) J. Casado, M.C. Ruiz Delgado, Y. Shirota, V. Hernández, J.T. López Navarrete, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 2637.
- [35] <http://www.universaldisplay.com/foled.php>
- [36] <http://samsung.com/PressCenter/PressRelease/>
- [37] A. Dodabalapur, Z. Bao, A. Makhija, J.G. Laquindaum, V.R. Raju,

- Y. Feng, H. E. Katz, J. Rogers, *Appl. Phys. Lett.*, 173 (1998) 142.
- [38] J.A. Rogers, *Science*, 291 (2001) 1502.
- [39] A.E. Becquerel, *C.R. Acad. Sci.*, 9 (1839) 561.
- [40] D.M. Chapin, C.S. Fuller, G.L. Pearson, *J. Appl. Phys.*, 25 (1954) 676.
- [41] H. Antoniadis, B.R. Hsieh, M.A. Abkowitz, S.A. Jenehke, M. Stolka, *Synth. Met.*, 62 (1994) 265.
- [42] J. Simon, J.J. André, *Molecular Semiconductors*, Springer, Berlin 1985.
- [43] C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, J.C. Hummelen, *Adv. Func. Mater.*, 11 (2001) 15.
- [44] G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, *Science*, 270 (1995) 1780.
- [45] J.L. Segura, N. Martín, D.M. Guldi, *Chem. Soc. Rev.*, 34 (2005) 31.
- [46] (a) D.S. Chemla, J. Zyss, *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Academia Press, Nueva York, 1987, Vol. 1 y 2; (b) N.P. Prasad, D.J. Williams, *Introduction to Nonlinear Effects in Molecules and Polymers*, J. Wiley, Wiley Interscience, New York, 1991; (c) D.R. Kanis, M.A. Ratner, T.J. Marks, *Chem. Rev.*, 94 (1994) 195; (d) J.L. Brédas, C. Adant, P. Tackx, A. Persoons, *Chem. Rev.*, 94 (1994) 243; (e) M.R. Marder, *Chem. Commun.*, (2006) 131.
- [47] (a) J. Kerr, *Phil. Mag*, 50 (1875) 337; (b) E. Hecht, *Óptica*,

1. Introducción

Addison Wesley Iberoamericana, Madrid, 2000.

- [48] P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.*, 7 (1961) 118.
- [49] J.L. Brédas, G.B. Street, *Acc. Chem. Res.*, 18 (1985) 309.
- [50] C.K. Chiang, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, 39 (1977) 1098.
- [51] (a) J.J. Aperloo, Tesis Doctoral, Universidad de Eindhoven, Holanda, (2001); (b) J. Casado, V. Hernández, S. Hotta, J.T. López Navarrete, *Adv. Mater.*, 10 (1998) 1458.
- [52] J.L.Oudar, D.S. Chemla, *J. Chem. Phys.*, 66 (1977) 2664.
- [53] (a) S.R. Marder, D.N.Beratan, L.T. Cheng, *Science*, 252 (1991) 103; (b) F. Meyers, S.R.Marder, B.M. Pierce, J.L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 10703; (c) S.R. Marder, J. W. Perry, G. Bourhill, C.B. Gorman, B.G. Tiemann, K. Mansour, *Science*, 261 (1993) 186; (d) S.R. Marder, C.B. Gorman, F. Meyers, J.W. Perry, G. Bourhill, J.L. Brédas, B.M. Pierce, *Science*, 265 (1994) 632.
- [54] G. Bourhill, J.L. Brédas, L.T. Cheng, S.R. Marder, F. Meyers, J.W. Perry, B.G. Tiemann, *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 2619.
- [55] S.R. Marder, L. Cheng, B. Tiemann, A. Friedli, M. Blanchard-Desce, J. Perry, J. Skindhoj, *Science*, 263 (1994) 511.
- [56] L.T. Cheng, W. Tam, S.H. Stevenson, G.R. Meredith, G. Rikken, S.R. Marder, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 10631.
- [57] (a) V.P. Rao, Y.M. Cai, A.K.Y. Jen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1994) 1689; (b) V.P. Rao, K.Y. Wong, A.K.Y. Jen, K.J.

- Drost, *Chem. Mater.*, 6 (1994) 2210; (c) S.S.P. Chou, D.J. Sun, H.C. Lin, P.K. Yang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1996) 1045; (d) F. Würthner, F. Effenberger, R. Wortmann, P. Krämer, *Chem Phys.*, 173 (1993) 305.
- [58] (a) F. Steybe, F. Effenberger, S. Beckmann, P. Krämer, C. Glania, R. Wortmann, *Chem. Phys.*, 219 (1997) 317; (b) F. Effenberger, F. Würthner, F.J. Steybe, *J. Org. Chem.*, 60 (1995) 2082; (c) E. Ortí, P.M. Viruela, R. Viruela, F. Effenberger, V. Hernández, J.T. López Navarrete, *J. Phys. Chem. A*, 109 (2005) 8724.
- [59] (a) R. Andréu, M. J. Blesa, L. Carrasquer, J. Garín, J. Orduna, B. Villacampa, R. Alcalá, J. Casado, M.C. Ruiz Delgado, J. T. López Navarrete, M. Allain, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 8835; (b) M. González, J.L. Segura, C. Seoane, N. Martín, J. Garín, J. Orduna, R. Alcalá, B. Villacampa, V. Hernández, J.T. López Navarrete, *J. Org. Chem.*, 66 (2001) 8872; (c) B. Insuasty, C. Atienza, C. Seoane, N. Martín, J. Garín, J. Orduna, R. Alcalá, B. Villacampa, *J. Org. Chem.*, 69 (2004) 6986.
- [60] (a) M. Albota, D. Beljonne, J.L. Brédas, J.E. Ehrlich, J.Y. Fu, A.A. Heikal, S.E. Hess, T. Kogej, M.D. Levin, S.R. Marder, D. McCord-Maughon, J.W. Perry, H. Röckel, M. Rumi, G. Subramanian, W.W. Webb, X.L. Wu, C. Xu, *Science*, 281 (1998) 1653; (b) G. Hennrich, I. Asselberghs, K. Clays, A. Persoons, *J. Org. Chem.*, 69 (2004) 5077; H. Kang, G. Evmeneko, P. Dutta, K. Clays, K. Song, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 6194.
- [61] (a) W. Denk, J.H. Strickler, W.W. Webb, *Science*, 248 (1990) 73;

1. Introducción

- (b) J.E. Ehrlich, *Opt. Lett.*, 22 (1997) 1843; (c) D.A. Parthenopoulos, P.M. Rentzepis, *Science*, 245 (1989) 843.
- [62] (a) J. Zyss, *Nonlinear Opt.*, 1 (1991) 3; (b) J. Zyss, *Chem. Phys.*, 98 (1993) 6583.
- [63] (a) C. Bourgoigne, Y. Le Fur, P. Juen, P. Masson, J.F. Nicoud, R. Masse, *Chem. Mater.*, 12 (2000) 1025 ; (b) C.C. Evans, R. Masse, J.F. Nicoud, M. Bagieu-Beucher, *J. Mater. Chem.*, 10 (2000) 1419.
- [64] D.M. McBranch, *Optical and Magnetic Material*, (1998) 203.
- [65] J. Ortega, C.L. Focia, J. Etxebarria, M.C. Artal, M.B. Ros, J.L. Serrano, *Adv. Mater.*, 8 (1996) 411.
- [66] (a) S. R. Marder, B. Kippelen, A.K.Y. Jen, N. Peyghambarian, *Nature*, 388 (1997) 845; (b) F. Wang, A.W. Harper, M.S. Lee, L.R. Dalton, H. Zhang, A. Chen, W.H. Steier, S.R. Marder, *Chem. Mater.*, 11 (1999) 2285.
- [67] F. Garnier, G. Horowitz, D. Fichou, A. Yassar, *Synth. Met.*, 81 (1996) 163.
- [68] W. Osikowicz, A.W. Denier van der Gon, X. Crispin, M.P. de Jong, R. Friedlein, L. Groenendaal, M. Fahlman, D. Beljonne, R. Lazzaroni, W.R. Salaneck, *J. Chem. Phys.*, 119 (2003) 10415.
- [69] S. Baumgarten, K. Müllen, *Top. Curr. Chem.*, 169 (1994) 1.
- [70] (a) J.L. Brédas, R. Silvey, D.S. Boudrax, R.R. Chance, *J. Am. Chem. Soc.*, (1983) 6555; (b) D. Jones, M. Guerra, L. Favaretto, A. Modelli, M. Fabricio, G.J. Diestefano, *J. Phys. Chem.*, 94

(1990) 5761.

- [71] K. Müllen , G. Wegner (eds), *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, Wiley-VCH: Weinheim, 1998.
- [72] D. Fichou (ed), *Handbook of Oligo-and Polythiophenes*, Wiley, Weinheim, 1999.
- [73] (a) H.E. Katz, L. Torsi, A. Dodabalapur, *Chem. Mater.*, 7 (1995) 2235; (b) R. Hajlaoui, D. Fichou, G. Horowitz, B. Nessakh, M. Constant, F. Garnier, *Adv. Mater.*, 9 (1997) 557.
- [74] (a) F. Geiger, M. Stoldt, H. Schweizer, P. Bäuerle, E. Umbach, *Adv. Mater.*, 5 (1993) 922; (b) G. Horowitz, P. Delannoy, H. Bouchriha, F. Deloffre, J.L. Fave, F. Garnier, R. Hajlaoui, M. Heyman, F. Kouki, P. Valat, V. Wintgens, A. Yassar, *Adv. Mater.*, 6 (1994) 752.
- [75] D. Fichou, J.M. Nunzi, F. Charra, N. Pfeffer, *Adv. Mater.*, 6 (1994) 64.
- [76] F. Charra, M.P. Lavie, A. Lorin and D. Fichou, *Synth. Met.*, 65 (1994) 13.
- [77] (a) N. Noma, T. Tsuzuki and Y. Shirota, *Adv. Mater.*, 7 (1995) 647; (b) C. Videlot and D. Fichou, *Synth. Met.*, 102 (1999) 885.
- [78] D. Fichou, *J. Chem. Mater.*, 10 (2000) 571.
- [79] (a) K. Waragai, H. Akamichi, S. Hotta, H. Kano, H. Sakaki, *Phys. Rev. B*, 52 (1995) 1786; (b) L. Torsi, A. Dodabalapur, L.J. Rothberg, A.W.P. Fung, H. E. Katz, *Phys. Rev. B*, 57 (1998) 2271.
- [80] (a) J.M. Raimundo, P. Blanchard, I. Ledoux-Rak, R. Hierle, L.

1. Introducción

- Michaux, J. Roncali, *J. Chem. Commun.*, (2000) 1597; (b) J.M. Raimundo, P. Blanchard, P. Freire, N. Mercier, I. Ledoux-Rak, R. Hierle, J. Roncali, *Tetrahedron Lett.*, 42 (2001) 1507; (c) J.M. Raimundo, P. Blanchard, N. Gallego-Planas, N. Mercier, I. Ledoux-Rak, R. Hierle, J. Roncali, *J. Org. Chem.*, 67 (2002) 205; (d)
- [81] O.K. Kim, A. Fort, M. Barzoukas, M. Blanchard-Desce, J.M. Lehn, *J. Mater. Chem.*, 9 (1999) 2227.
- [82] (a) O.K. Kim, K.S. Lee, Z. Huang, W.B. Heuer, C.S. Paik-Sung, *Opt. Mater.*, 21 (2002) 559; (b) O.K. Kim, H.Y. Woo, K.S. Lee, J.K. Kim, D.Y. Kim, H.K. Shim, C.Y. Kim, *Synth. Met.*, 121 (2001) 1607.
- [83] T.M. Pappenfus, M.W. Burand, D.E. Janzen, K.R. Mann, *Org. Lett.*, 9 (2003) 1535.
- [84] J. Casado, R. Ponce Ortiz, M.C. Ruiz Delgado, V. Hernández, J.T. López Navarrete, J.M. Raimundo, P. Blanchard, M. Allain, J. Roncali, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 16616.
- [85] (a) C. Kitamura, S. Tanaka, Y. Yamashita, *Chem. Mater.*, 8 (1996) 570; (b) M.C. Ruiz Delgado, V. Hernández, J.T. López Navarrete, S. Tanaka, Y. Yamashita, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 2516.

2. METODOLOGÍA

2.1. TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

2.1.1. Introducción

Las espectroscopías electrónica, IR y Raman van a ser las herramientas experimentales fundamentales en el estudio de los sistemas conjugados que anteriormente hemos presentado. En esta sección intentamos ofrecer una visión general de cada una de estas técnicas, de su fundamento, haciendo especial hincapié en la información estructural y electrónica que podemos extraer de ellas.

La espectroscopía se define como una extensa rama de las Ciencias Físicas y Químicas, que estudia la estructura y propiedades de las sustancias a través de la interacción de la radiación electromagnética con la materia. Este estudio se lleva a cabo mediante el análisis de los espectros o representación gráfica de la distribución de la intensidad de la radiación electromagnética, emitida o absorbida por la muestra, en función de la longitud de onda o frecuencia de dicha radiación.^[1]

Aunque existen distintos precedentes históricos, hacia 1665 Newton comenzó sus famosos experimentos sobre la dispersión de la luz blanca empleando un prisma triangular y, en 1815, Fraunhofer descubrió las rayas oscuras de la radiación solar que llevan su nombre; la espectroscopía, como ciencia práctica, comienza realmente con la interpretación que hizo Kirchoff de las rayas de Fraunhofer, en 1859, afirmando que son debidas a los gases y vapores metálicos que rodean la masa incandescente del Sol. Sin embargo, no se podrá dar una

2. Metodología

explicación de la absorción y emisión de la luz por parte de los átomos o sistemas moleculares hasta la llegada de la mecánica cuántica y del concepto de cuantización de la energía. De esta forma, la frecuencia de la radiación absorbida o emitida por una molécula depende de la separación entre los niveles de energía cuantizados del sistema material.

Para comprender mejor el fenómeno de interacción *radiación-materia*, conviene señalar que la radiación electromagnética tiene naturaleza ondulatoria y carácter corpuscular. En una onda electromagnética, los vectores campo eléctrico, E , y campo magnético, B , oscilan formando ángulos rectos con la dirección de propagación (ver Figura 2.1).

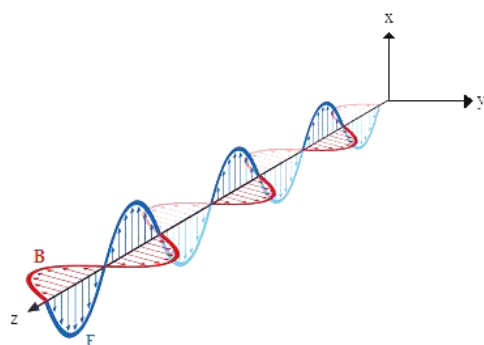


Figura 2.1.- Oscilación de los campos eléctricos y magnéticos en una onda plana.

La oscilación de estos campos, tanto en el espacio como en el tiempo, se caracteriza por su frecuencia (ν), o número de oscilaciones que pasan por segundo por un punto dado y, por su longitud de onda (λ), distancia mínima entre dos puntos de la onda que están en la misma fase. Por otro lado, la luz puede interpretarse como un corpúsculo constituido por fotones, cuya energía está directamente relacionada con

ν a través de la constante de Planck, h . Podemos relacionar la frecuencia de radiación experimental con la variación de energía entre los niveles, ΔE , a través de la fórmula:

$$(E_{\text{fotón}} = h\nu)_{\text{experimental}} = (\Delta E = E_2 - E_1)_{\text{teórica}}$$

Al depender ΔE de la estructura molecular, la espectroscopía nos permitirá estudiar propiedades como la geometría, conformación, constantes de fuerza, energías de enlace, etc. Además, como un sistema molecular tiene distintos tipos de energía de magnitud bastante diferente (rotacional, vibracional, electrónica, nuclear, etc), las transiciones entre los correspondientes niveles de energía dan lugar a procesos comprendidos en zonas distintas de frecuencia, generando así distintos tipos de espectros. En la Figura 2.2 se muestra la zona del espectro electromagnético donde tienen lugar los principales tránsitos entre niveles moleculares.

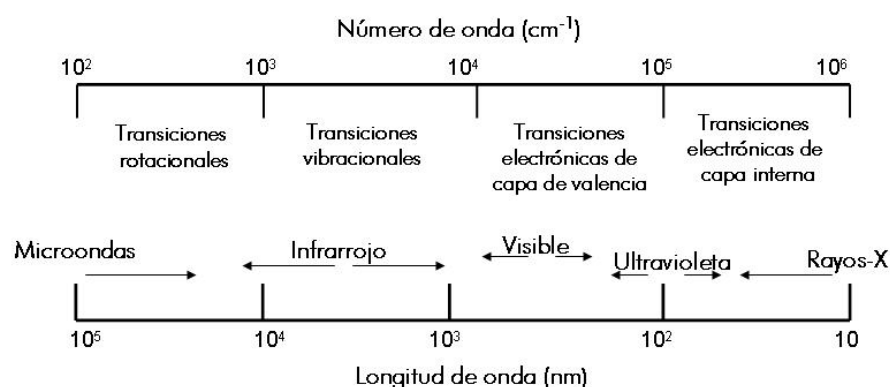


Figura 2.2.-Zona del espectro electromagnético en la que tienen lugar las principales transiciones entre niveles moleculares.

Los espectros cuyo estudio abordaremos a continuación son los de tipo electrónico, generados como consecuencia de un cambio en el

2. Metodología

estado electrónico de la molécula y, los espectros de vibración, IR y Raman, que aparecen cuando la absorción de energía radiante produce tránsitos entre los niveles de vibración molecular.

2.1.2. Espectroscopía de absorción electrónica (UV-Vis-NIR)

El espectro de absorción UV-Vis-NIR estudia el proceso de interacción materia-radiación que provoca tránsitos entre distintos estados electrónicos, implicando diferencias de energía del orden de electrón-voltios. Una transición electrónica conlleva una modificación de la distribución electrónica de la molécula que puede ir acompañada por un cambio del momento dipolar. Cada estado electrónico se puede representar por una superficie de energía potencial molecular y se puede asociar a configuraciones electrónicas formadas por combinaciones de orbitales moleculares (OMs). Dichas transiciones, en el caso de átomos aislados, generarían líneas espectrales, sin embargo, dan lugar a bandas de absorción de una cierta anchura en el caso de moléculas. Este hecho se debe, fundamentalmente, a que al producirse una transición electrónica no se pueden evitar tránsitos entre estados vibracionales y rotacionales, posibilitándose un alto número de transiciones con diferentes energías, aunque próximas entre sí.

El Principio de Franck-Condon establece que los tránsitos electrónicos son de naturaleza vertical y ocurren sin cambio en la geometría nuclear. Así, podemos dar explicación al número e intensidad de las líneas que componen la estructura vibrónica de una banda electrónica. El desplazamiento relativo de mínimos de las curvas de

energía potencial de los estados electrónicos implicados en la transición será el responsable de la forma de la estructura vibrónica.

La Teoría de Grupos y la simetría molecular son de gran ayuda para la interpretación teórica de los espectros registrados. Además, su uso permite deducir las reglas de selección que gobiernan los procesos espectroscópicos.

Los sistemas π -conjugados se caracterizan por presentar absorciones ópticas particulares. Los principales tránsitos electrónicos que presentan estos sistemas, en relación a los que abordaremos en la presente Tesis, son principalmente de dos tipos: (i) las transiciones de transferencia de carga (TC), y (ii) los tránsitos $\pi^* \leftarrow \pi$. En los tránsitos de TC la absorción es intensa y ancha, normalmente sin estructura vibrónica, y en ellos el electrón se excita desde una parte de la molécula hacia otra situada a cierta distancia, un ejemplo característico sería el de los sistemas D- π -A.^[2] Por otro lado, en los tránsitos $\pi^* \leftarrow \pi$ un electrón se promociona desde un orbital π al orbital antienlazante π^* correspondiente, observándose normalmente un aumento de λ al aumentar la longitud de conjugación, como por ejemplo en oligotiofenos no sustituidos.^[3]

2.1.3. Espectroscopía vibracional

La espectroscopía IR y Raman son técnicas complementarias cuya principal diferencia es que, mientras la espectroscopía IR se basa en fenómenos de absorción, la de tipo Raman estudia espectros de dispersión.

2. Metodología

Antes de abordar con más detalle cada una de estas dos técnicas, pasaremos a describir en primer lugar las características principales de la espectroscopía vibracional.

A través de la química-cuántica se puede conocer la energía de los niveles vibracionales de la molécula, pero para conocer qué transiciones van a estar o no permitidas se deben aplicar las reglas de selección apropiadas para cada sistema molecular. La regla de selección genérica nos informa del requisito que debe cumplir la molécula para presentar un tipo de tránsito. Si bien la espectroscopía rotacional la presentan aquellas moléculas con momento dipolar eléctrico ($\vec{\mu}_{elec}$) permanente distinto de cero, en la espectroscopía vibracional de absorción infrarroja se requiere un cambio de $\vec{\mu}_{elec}$ durante la vibración. En cuanto a la intensidad de las bandas correspondientes a la transición entre dos estados vibracionales m y n , se ha demostrado que depende del momento dipolar de transición $m \rightarrow n$, el cual viene representado por integrales del tipo $\vec{\mu}_{nm} = \int \Psi_n^* \vec{\mu} \Psi_m d\tau$; siendo Ψ_n^* la función de estado del nivel excitado n y Ψ_m las funciones de estado del nivel m . Además, $\vec{\mu}_{nm}$ determina las reglas de selección específicas del tránsito, ya que si es igual a cero la transición estará prohibida.

Si consideramos una partícula simple en un espacio tridimensional, el movimiento de la partícula puede describirse mediante tres coordenadas. La partícula presentará tres grados de libertad, cada uno de los cuales representa una traslación de la partícula en el espacio. En el caso de

una molécula poliatómica, tres grados de libertad se deben a la traslación de la molécula en su conjunto y, otros tres son debidos a la rotación rígida de la molécula como un todo, ya que existen tres ejes de rotación perpendiculares entre sí, pasando por el centro de masas de la molécula. Si la molécula tiene N núcleos, la función de onda nuclear es función de $3N$ coordenadas. Como el movimiento nuclear de una molécula poliatómica se puede separar en movimientos traslacional, rotacional y vibracional, la función de onda vibracional quedaría dependiente de $3N-6$ coordenadas ($3N-5$, si la molécula es lineal).

El movimiento de vibración de toda la molécula se puede analizar como la superposición de una serie de movimientos de vibración, en los que todos los núcleos se mueven con la misma frecuencia y en fase, aunque pueden tener amplitudes de vibración diferentes (los átomos ligeros se desplazarán mucho y los pesados poco). Cada uno de estos movimientos se denomina modo normal de vibración, existiendo $3N-6$ vibraciones normales para una molécula no lineal. Cada modo normal viene definido por una frecuencia ν_i y por unos vectores que indican la dirección y la amplitud del movimiento de cada átomo respecto de su posición de equilibrio. Esto origina que los espectros vibracionales de moléculas poliatómicas contengan una información muy valiosa que es preciso analizar a partir de la posición e intensidad, por lo general, de un elevado número de bandas.

Las energías de las vibraciones van a ser muy sensibles tanto a la naturaleza química de los enlaces (frecuencias características de grupos funcionales), como a los cambios conformacionales, sustituciones

2. Metodología

isotópicas u otros cambios que tengan lugar en el entorno molecular (efectos de disolventes, interacciones intermoleculares entre moléculas de soluto, baja temperatura, etc.). Todo ello justifica nuestro interés en el estudio de sistemas moleculares a partir de la información obtenida de los espectros vibracionales.

Ambos tipos de espectroscopía, IR y Raman, pueden ser de tipo dispersivo o interferométricas. En la espectroscopía de tipo dispersivo, primera en desarrollarse, la radiación policromática procedente de la muestra se dispersa mediante un prisma o una red de difracción, permitiendo que un estrecho rango de frecuencias llegue al detector. Mediante desplazamientos mecánicos de los componentes ópticos del espectrofotómetro se puede obtener el espectro completo, al permitir que distintas regiones espectrales lleguen sucesivamente al detector. Las principales desventajas de este procedimiento son su lentitud, la limitada calidad del espectro obtenido, requerimiento de numerosos dispositivos mecánicos y, posible alteración de la muestra.

Por otro lado, la espectroscopía interferométrica se basa en la obtención de un interferograma mediante un interferómetro, que suele ser de tipo Michelson (ver Figura 2.3). El divisor de haz o *beamsplitter* es el elemento fundamental de un interferómetro y, consiste en un dispositivo capaz de separar el haz de luz procedente de la fuente en dos frentes de onda idénticos que se propagan en direcciones perpendiculares. De manera que, tras reflejarse en dos espejos (uno fijo y otro móvil), las dos radiaciones vuelven a unirse, produciéndose una recombinación de ondas electromagnéticas. Los datos registrados en el

detector, una vez que el nuevo frente de ondas recombinadas ha interactuado con la muestra, requieren un tratamiento matemático posterior, conocido como transformada de Fourier (FT) que permite la conversión final de estos datos en un espectro convencional.

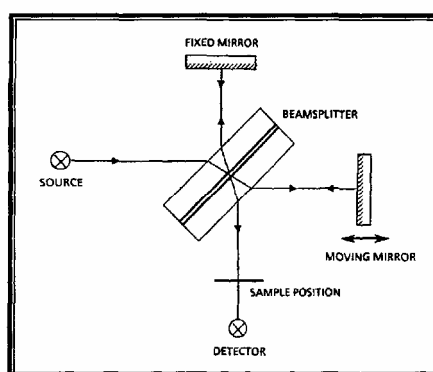


Figura 2.3.- Interferómetro de Michelson.

Actualmente, la espectroscopía interferométrica con transformada de Fourier ha desbancado prácticamente a la de tipo dispersivo, especialmente en las técnicas de absorción. Entre sus mayores logros destacan: reducción en el tiempo de registro de los espectros, mejora de la relación señal/ruido, posibilidad de manipular informáticamente el espectro, etc. Es por ello, que las técnicas de las que vamos a hacer uso para el registro de los espectros IR y Raman, presentados a lo largo de la presente Tesis, son de tipo FT-Raman y FT-IR.

Por último, cabe resaltar la importancia de los cálculos químico-cuánticos a la hora de interpretar un espectro vibracional, para lo que se requiere un buen conocimiento de los modos normales de vibración de la molécula analizada. En este sentido, los cálculos de campos de fuerza nos proporcionan expresiones matemáticas de estos modos. De forma

2. Metodología

que, cada banda espectral se puede asignar a un tipo de vibración del grupo de átomos que presente mayores amplitudes vibracionales, siendo las vibraciones moleculares de baja energía las más difíciles de asignar.

2.1.3.1. Espectroscopía IR

En absorción, la molécula vibrante absorberá sólo la energía de radiación que tenga su misma frecuencia de oscilación. Es decir, se producirá absorción de radiación si el momento dipolar permanente de la molécula varía con respecto al correspondiente modo normal de vibración, o sea, que la derivada $\frac{\partial \mu}{\partial Q_i}$ en el equilibrio sea diferente de

cero. Las vibraciones que no produzcan esta variación del momento dipolar serán inactivas en IR. A modo de ejemplo, se muestra en la Figura 2.4, un esquema de los modos normales de vibración de una molécula triatómica no lineal, H_2O . En este caso, se observan $3N-6=3$ modos normales de vibración (ν_1 , ν_2 , ν_3), todos activos en IR al involucrar variaciones del momento dipolar.

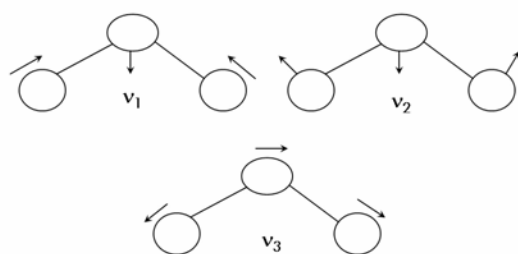


Figura 2.4.- Modos de vibración de una molécula no lineal triatómica.

El espectro IR es característico para cada sustancia y nos proporciona un tipo de información muy valiosa para su identificación. El problema adicional que surge es el elevado número de bandas que se observan;

es por ello, que no es nuestro propósito realizar un análisis espectral exhaustivo, nos centraremos más bien en realizar una interpretación parcial del espectro. Concretamente, la región que nos dará generalmente mayor información estructural, es la zona comprendida entre 1500 y 700 cm^{-1} , denominada *región de huella dactilar*. En esta región aparecen las absorciones de las vibraciones de tensión CC, que son bandas muy características de los sistemas policonjugados.^[4] Asimismo, debemos considerar que las frecuencias de las bandas IR dependen de la masa de los átomos, de la configuración geométrica espacial y de la fuerza de los enlaces químicos que unen los átomos.

2.1.3.2. Espectroscopía Raman

Este tipo de espectroscopía trata de desvelar la información estructural contenida en la luz dispersada por la materia cuando sobre ella incide un haz de radiación monocromática. La radiación dispersada que tiene lugar sin cambio de frecuencia se denomina Rayleigh y, la que conlleva un cambio de frecuencia se denomina “dispersión Raman”. La denominación se debe a C.V. Raman, que descubrió el efecto experimentalmente en 1928^[5] investigando la dispersión de la luz en sistemas líquidos, galardonado por ello con el Premio Nobel en 1930.

La colisión que tiene lugar al incidir un fotón sobre una molécula puede ser de tipo elástico, sin intercambio de energía, obteniéndose la dispersión Rayleigh, o de tipo inelástico, produciéndose un intercambio de energía entre el fotón y la molécula, dando lugar al efecto Raman. Sólo una pequeña fracción de la luz dispersada lo hará a frecuencias ópticas diferentes de la radiación incidente, aproximadamente 1 de cada

2. Metodología

10^8 fotones. Como consecuencia del acoplamiento entre la radiación incidente con los estados energéticos cuantizados del sistema, tiene lugar una transferencia de energía (ver Figura 2.5).

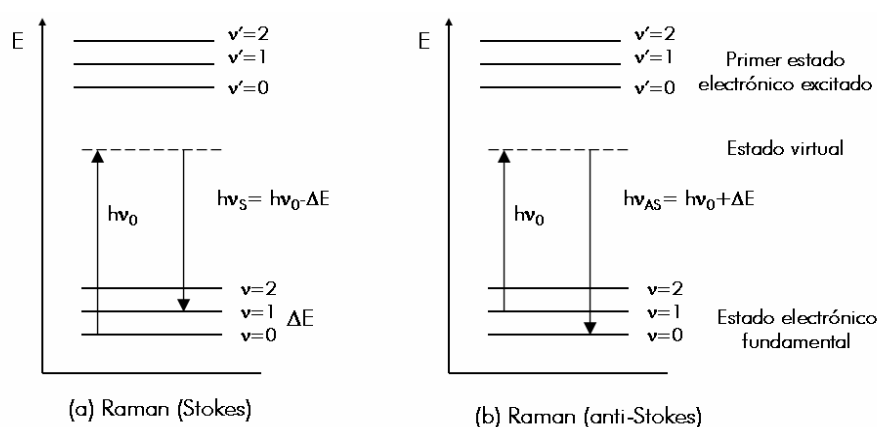


Figura 2.5.- Representación de la interacción de la radiación incidente de energía $h\nu_0$ con las moléculas para dar lugar a la dispersión Raman: Stokes (a) y anti-Stokes (b).

Si la molécula gana energía, $\Delta E > 0$, entonces la frecuencia de la radiación dispersada es menor que la de la radiación incidente, denominada Raman Stokes. En cambio, si la molécula pierde energía durante el tránsito, la frecuencia de la radiación dispersada es mayor que la de la radiación incidente, dando lugar a la dispersión Raman anti-Stokes. La radiación Raman Stokes es más intensa que la radiación Raman anti-Stokes,^[6] debido a que en ésta última la transición tiene lugar desde un estado vibracional excitado que, según la distribución de Boltzmann, estará menos poblado que el estado fundamental. No hay que olvidar, que para explicar estos fenómenos de dispersión de luz, estamos considerando que la transición tiene lugar a través de un estado "virtual", que no tiene porque ser resonante con una transición electrónica real.

Desde un punto de vista clásico, la luz es una radiación electromagnética, de forma que cuando una molécula se somete a la acción de este campo se va a polarizar. El vector momento dipolar inducido $\vec{\mu}$ que aparece y el vector intensidad de campo eléctrico $\vec{E}$ están relacionados entre sí mediante el tensor de polarizabilidad $\vec{\alpha}$ según la expresión $\vec{\mu} = \vec{\alpha} \cdot \vec{E}$. Como en una radiación electromagnética el campo eléctrico es oscilante, el vector momento dipolar inducido también lo será, emitiendo la molécula radiación de igual frecuencia a la frecuencia de oscilación. La forma de representar el tensor de polarizabilidad, que mide la facilidad con la que se deforma la nube electrónica de la molécula en respuesta al campo eléctrico, es a través de un elipsoide de polarizabilidad. La regla de selección para que una vibración sea activa en Raman es que debe cambiar el momento dipolar inducido de la molécula, es decir, se debe acusar algún cambio en la magnitud o dirección del elipsoide de polarizabilidad.

La observación de la señal Raman presenta dos serios inconvenientes: baja intensidad y enmascaramiento por fluorescencia. La debilidad de la señal Raman obliga a incidir en la muestra con un haz altamente energético y monocromático. En este sentido, el advenimiento del láser en 1960 fue decisivo para el desarrollo de la espectroscopía Raman. Por otro lado, se requiere utilizar un detector muy sensible. El empleo de un fotomultiplicador para la detección de la señal Raman, que consiste en un fotocátodo que emite electrones cuando inciden fotones sobre él, amplifica la señal de salida respecto a la de partida.

2. Metodología

Otro beneficio adicional consistiría en conseguir eliminar la fluorescencia, que llega a ser varios órdenes de magnitud más intensa que la señal Raman. Este problema se podría resolver empleando una longitud de onda de excitación que se encuentre en la región del IR cercano (NIR). Por ejemplo, la longitud de onda del láser de Nd:YAG (Neodymium Doped Yttrium Aluminium Garnet), 1064 nm, presenta una energía del fotón excitatriz que no es suficiente, en la gran mayoría de los casos, para causar transiciones electrónicas reales entre estados electrónicos excitados estables, imposibilitando la emisión fluorescente.

Como ya habíamos advertido anteriormente, las espectroscopías Raman y de absorción IR son técnicas complementarias, que nos van a proporcionar una información muy similar. El hecho de que una vibración sea activa o inactiva en un espectro IR o Raman, será función de que se produzca una gran variación en el momento dipolar o en la polarizabilidad molecular, lo que a su vez queda determinado por la simetría molecular, de ahí su carácter complementario. Según la regla de exclusión mutua, si una molécula tiene centro de simetría, las vibraciones activas al Raman son inactivas al IR, y viceversa. En cambio, si no existe centro de simetría, algunas de las vibraciones (pero no todas necesariamente), pueden ser activas tanto en Raman como en IR.

Podemos destacar el hecho de que la espectroscopía Raman sea aplicable a cualquier estado de agregación y que no requiera una especial preparación de la muestra. En disoluciones acuosas presenta ventajas sobre la espectroscopía IR, ya que el agua produce señales Raman muy débiles con lo cual no interfiere en el espectro.^[7]

2.1.3.3. Espectroscopía vibracional de materiales conjugados

Los materiales conjugados, como anteriormente habíamos descrito en el capítulo precedente, se caracterizan por presentar una nube de electrones π altamente polarizable. Un parámetro que nos sirve para cuantificar la deslocalización π -electrónica en un sistema conjugado es la longitud de conjugación efectiva, que se define como la distancia molecular a la que todavía son efectivas las interacciones entre los electrones π de las sucesivas unidades de la cadena oligomérica; es decir, la porción de cadena en la que tiene lugar la deslocalización π -electrónica.

Para dar explicación al espectro vibracional de sistemas conjugados se debe considerar que la estructura de su esqueleto (geometría nuclear de equilibrio y desplazamiento nuclear vibracional) está fuertemente acoplada con la distribución π -electrónica. De esta forma, cualquier modificación de la nube π -electrónica del sistema (por ejemplo: excitación electrónica, etc.) conlleva una modificación casi instantánea de la geometría molecular; así como cualquier variación estructural, como por ejemplo las modificaciones geométricas ocasionadas por excitaciones vibracionales, induciría una reorganización del esqueleto conjugado. En otras palabras, la información del espectro vibracional de sistemas conjugados está fuertemente ligada al papel que desempeñan los electrones tipo π . Por lo tanto, el espectro vibracional nos da una oportunidad única de obtener información, no sólo sobre la geometría molecular, sino también sobre la estructura electrónica.

Los espectros Raman de oligómeros conjugados en estado neutro

2. Metodología

presentan dispersión en frecuencia e intensidad con la longitud de conjugación.^[8] No obstante, los espectros IR de oligómeros conjugados no presentan ningún tipo de progresiones de bandas.^[8b] Por otro lado, los espectros Raman de estos materiales en estado oxidado se debilitan y ensanchan, mientras que las bandas infrarrojas inducidas por el proceso de dopado presentan dispersión en frecuencia e intensidad con la longitud de cadena.^[8b,9] Se puede afirmar, por tanto, que los espectros vibracionales experimentales de materiales conjugados presentan una serie de características comunes, las cuales sería muy importante poder racionalizar.

En este sentido, el modelo de la Coordinada de Conjugación Efectiva (ECC),^[10] propuesto por el grupo del Prof. G. Zerbi del Politécnico de Milán, surgió de la necesidad de dar justificación a estos hechos experimentales. En esta teoría se define una nueva coordenada vibracional, designada por $\mathcal{R}$, que describe la dirección de los desplazamientos atómicos cuando éstos se desplazan desde el mínimo de energía potencial del estado fundamental al mínimo de energía potencial del estado excitado. Es decir, $\mathcal{R}$ es una vibración colectiva a lo largo de la cual se produce el acoplamiento electrón-fonón, cuyo modo normal asociado, en el caso de sistemas aromáticos, es una vibración que mimetiza la transición desde una estructura aromática a una quinoide. Las líneas Raman más intensas de los sistemas policonjugados se asignarán a los modos que reproduzcan los movimientos de dicha coordenada. Para la interpretación y asignación de los espectros vibracionales de los sistemas policonjugados estudiados en este trabajo

nos basaremos en el modelo ECC.

La teoría ECC aplicada al estudio de la dinámica de sistemas conjugados permite predecir la dispersión en frecuencia de las bandas Raman más intensas con la longitud de conjugación. La constante de fuerza cuadrática asociada al modo $\mathbf{\mathfrak{A}}$, $F_{\mathfrak{A}}$, nos da una medida de la fortaleza de la interacción entre los enlaces CC a lo largo del esqueleto conjugado. Por ejemplo, en los sistemas push-pull, al aumentar la fortaleza de los grupos dador y aceptor disminuye el valor de $F_{\mathfrak{A}}$ lo que provoca un desplazamiento hacia menores frecuencias del modo $\mathbf{\mathfrak{A}}$; permitiendo racionalizar cómo una evolución de la estructura geométrica (en este caso, una disminución del BLA) conduce a valores de constantes de fuerza más bajos. En concreto, a lo largo de esta Tesis no vamos a calcular el valor numérico preciso de $F_{\mathfrak{A}}$, sino que haremos uso de la frecuencia Raman de los modos de vibración asociados a $\mathbf{\mathfrak{A}}$ para obtener información cuantitativa del grado de deslocalización π -electrónica a lo largo del esqueleto conjugado.

A continuación, se exponen las características fundamentales de los espectros Raman de oligotiofenos (así como de otros sistemas policonjugados heteroaromáticos de cinco miembros). En estos sistemas, las vibraciones Raman más intensas, están asociadas a:

i) un modo $\nu_{\text{asim}}(\text{C}=\text{C})$ localizado en los anillos extremos y bastante acoplado con vibraciones $\nu_{\text{asim}}(\text{C}=\text{C})$ de los anillos contiguos (denominado línea A). Se trata de una vibración globalmente simétrica, aunque se considera antisimétrica en relación a la simetría local del

2. Metodología

anillo del tiofeno.

ii) un modo $\nu_{\text{sim}}(\text{C}=\text{C})$ extendido sobre toda la cadena oligomérica en el que todos los anillos de tiofeno vibran en completa fase, de forma que los enlaces $\text{C}=\text{C}$ conjugados se alargan a la vez, mientras que los enlaces $\text{C}-\text{C}$ se acortan simultáneamente (esta línea se denomina línea B).

iii) un segundo modo $\nu_{\text{sim}}(\text{C}=\text{C})$ colectivo, localizado principalmente en las unidades internas de la cadena, en donde los sucesivos anillos de tiofeno vibran en completa oposición de fase (llamada línea C). Se da en oligotiofenos con las posiciones α ó β terminales sustituidas.

iv) un modo colectivo de deformación en el plano $\delta_{\text{sim}}(\text{C}-\text{H})$ asociado a la oscilación en fase de los átomos de hidrógeno enlazados a las diferentes posiciones β de la cadena oligomérica (denominada línea D).

La línea B es la más intensa del espectro y su posición depende del esquema de sustitución del oligómero, mostrando un ligero desplazamiento hacia menores frecuencias al aumentar el número de anillos. La línea A pierde intensidad y se desplaza notablemente hacia menores frecuencias al aumentar la longitud de la cadena, mientras que la línea C se desplaza hacia mayores frecuencias y aumenta de intensidad al crecer la cadena. Por último, la línea D es bastante constante en las diferentes clases de oligotiofenos. Las dispersiones en intensidad y frecuencias de las bandas Raman (especialmente de las líneas A, B y C) con el aumento de la longitud de la cadena nos sirve para evaluar cualitativamente la longitud de conjugación efectiva en una

determinada familia de oligómeros π -conjugados.

A modo de ejemplo, podemos mostrar la evolución del espectro Raman en una familia de oligotiofenos sustituidos en las posiciones α -terminales con grupos fenilos, y cuyas longitudes de cadena varían desde el monómero al tetrámero. Su nomenclatura abreviada es **PnT**, con $n=1-4$, donde n representa el número de unidades de tiofeno. Tal y como se puede apreciar en la Figura 2.6, los espectros Raman de **PnT** se caracterizan por presentar las cuatro líneas características para oligotiofenos (líneas A, B, C y D).^[11]

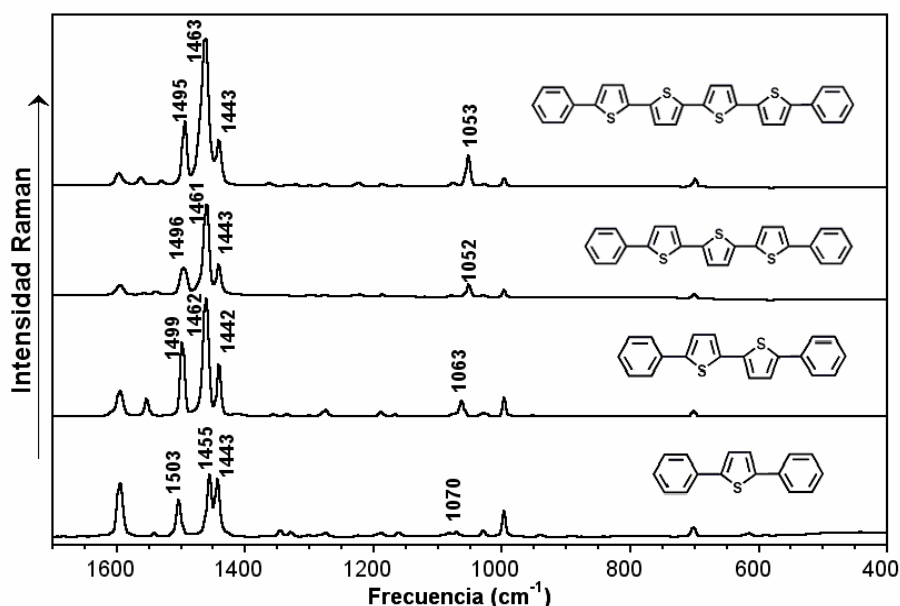


Figura 2.6.- Espectros Raman experimentales para todos los oligómeros de la serie PnT.

En concreto, la línea A muestra el habitual desplazamiento hacia menor frecuencia con el aumento de número de anillos de tiofeno: 1503 cm^{-1} (P1T), 1499 cm^{-1} (P2T), 1496 cm^{-1} (P3T) y 1495 cm^{-1} (P4T), lo que implica un aumento de la conjugación π -electrónica. La banda más

2. Metodología

intensa del espectro está asociada a la línea B, y aparece a 1455 cm^{-1} (P1T), 1462 cm^{-1} (P2T), 1461 cm^{-1} (P3T) y 1463 cm^{-1} (P4T). Como se deduce de su correspondiente autovector (ver Figura 2.7), la línea B se debe a una vibración de tensión simétrica que involucra a todo el esqueleto C-C/C=C, con mayor contribución de los anillos localizados en el interior de la molécula. La banda que aparece en torno a 1443 cm^{-1} para toda la serie, está asociada a la línea C. En último lugar, advertimos la presencia de una banda de intensidad media-baja registrada en torno a 1050 cm^{-1} , cuya intensidad aumenta con la longitud de cadena, asociada a la línea D. La Figura 2.7 muestra su correspondiente autovector, el cual nos confirma que se trata de un modo de deformación totalsimétrico en el plano de C-H, extensamente involucrado en la π -conjugación del sistema.

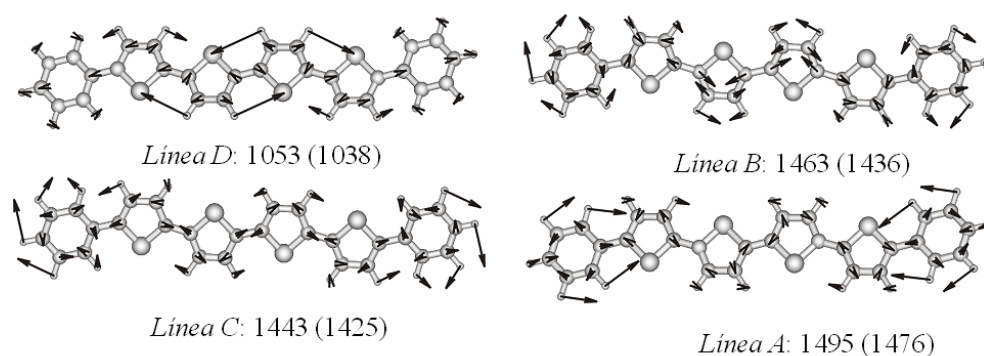


Figura 2.7.- Autovectores teóricos calculados (B3LYP/6-31G**) para las vibraciones características del espectro Raman del **P4T**. Los valores entre paréntesis corresponden a los datos teóricos de frecuencia en cm^{-1} .

En relación al perfil de sustitución, los espectros vibracionales de compuestos conjugados, según el esquema sea asimétrico D- π -A o simétrico (D- π -D ó A- π -A), presentarán características diferentes. En la

Figura 2.8 se presenta, a modo de ejemplo, el espectro IR y Raman de un sistema con sustitución simétrica D- π -D, caso del compuesto 5-5'-dimetilbitiofeno (DMBT).^[12] Podemos observar que el espectro Raman del compuesto **DMBT** se caracteriza por su simplicidad, como consecuencia de la simetría molecular y del fuerte acoplamiento electrón-fonónico presente en estos sistemas. Por otro lado, las bandas más intensas en el espectro IR aparecen en torno a 800 cm⁻¹, y corresponden a las deformaciones fuera del plano molecular de los enlaces C-H, que son las que involucran variaciones más importantes del momento dipolar. Por tanto, se puede reconocer el comportamiento previsible en oligómeros no-polares centrosimétricos, en los que debido al principio de exclusión mutua, las bandas que se activan en el IR no se aprecian en el Raman.

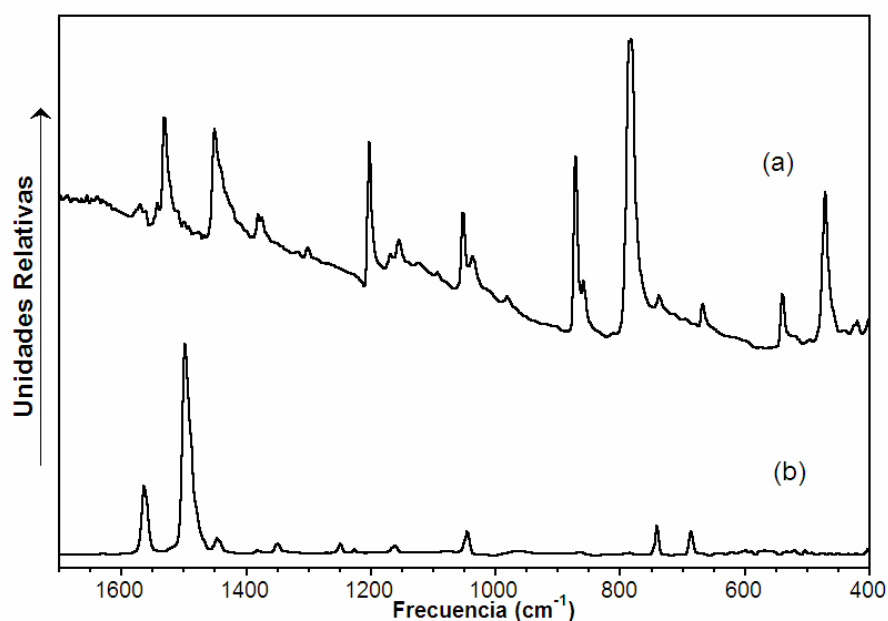


Figura 2.8- Espectros IR (a) y Raman (b) de la molécula **DMBT** con perfil de sustitución D- π -D.

2. Metodología

Por otro lado, el caso representativo de una molécula con esquema de sustitución D/A se muestra en la Figura 2.9, donde se presenta el espectro IR y Raman de la molécula 5-dimetilamino-5'-ciano-2,2'-bitiofeno ($\text{Me}_2\text{N-T}_2\text{-CN}$).^[13] En este compuesto push-pull, la pérdida de simetría molecular conlleva la aparición de más de tres o cuatro líneas en el espectro Raman, observándose bandas adicionales como resultado del acoplamiento vibracional entre el espaciador conjugado y los grupos terminales. Asimismo, los modos de naturaleza colectiva que producen los mayores cambios en la polarizabilidad molecular (activos en Raman), son activados también en IR. Esto se debe a que la transferencia de carga en los sistemas D/A tiene lugar a lo largo del eje molecular de conjugación por lo que existe un momento dipolar acentuado, y es también en esa dirección donde se producen las mayores variaciones de la polarizabilidad molecular.

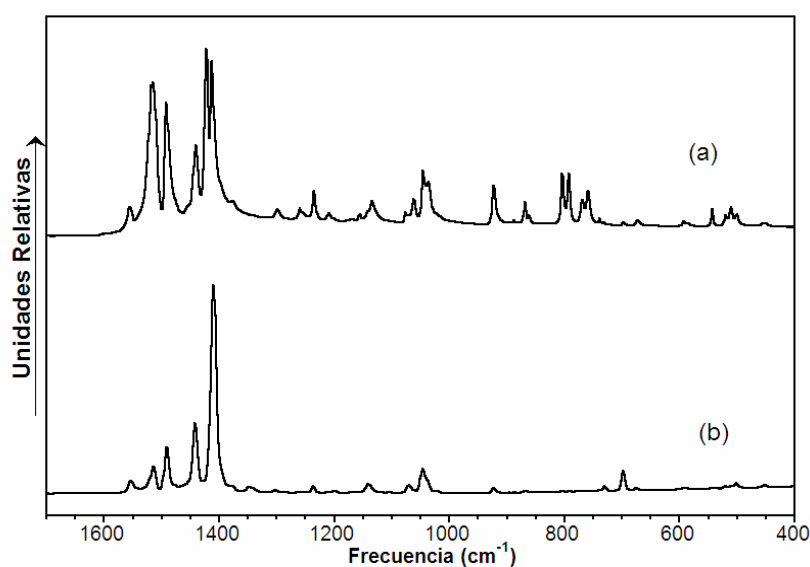


Figura 2.9.- - Espectros IR (a) y Raman (b) de la molécula push-pull $\text{Me}_2\text{N-T}_2\text{-CN}$.

Asimismo, cabe resaltar el uso tan extendido que se ha hecho en los últimos años de la espectroscopía IR y Raman para el estudio de las propiedades ONL de sistemas policonjugados.^[14] Se puede determinar, basándose en una aproximación semiclásica, el valor de primera y segunda hiperpolarizabilidad molecular a partir de observables espectroscópicos, como las intensidades o frecuencias vibracionales. Esta aproximación permite estudiar a nivel molecular las propiedades ópticas no lineales, estableciendo estrategias de diseño de nuevas moléculas orgánicas para ONL.^[15]

A lo largo de este trabajo, aunque también abordaremos el estudio de los espectros IR de los oligómeros π -conjugados sometidos a estudio, nos centraremos principalmente en la interpretación y asignación de los espectros Raman. El mayor interés por esta técnica, viene justificado por la probada utilidad de la espectroscopía Raman como un modo sencillo y directo de estimar la eficiencia de la π -conjugación en estado neutro,^[16] para la caracterización de los distintos tipos de defectos conjugacionales en materiales π -conjugados dopados,^[17] así como para el análisis de la TCI en oligómeros π -conjugados D/A.^[18]

2.1.4. Obtención de espectros

En esta sección vamos a describir los equipos empleados en el registro de los espectros, tanto electrónicos como vibracionales, así como la preparación de las muestras y las condiciones de medida.

Los espectros electrónicos se registraron en dos instrumentos distintos dependiendo de las necesidades requeridas:

2. Metodología

- ESPECTROFOTÓMETRO AGILENT 8453: se trata de un espectrofotómetro multidiodo que consta de 910 elementos (uno para cada nanometro), gracias a los que se analiza todo el rango espectral en cuestión de 2-3 segundos. Los espectros electrónicos se registraron en un rango espectral de 190 a 1100 nm y, con una resolución espectral de 1.0 nm.

- ESPECTROFOTÓMETRO PERKIN ELMER LAMBDA 19 UV-Vis-NIR. Para el registro de los espectros electrónicos se estableció previamente un rango espectral desde 190 a 2500 nm y una resolución espectral de 0.8 nm.

Para el registro de los espectros IR se emplearon dos instrumentos:

- ESPECTROFOTÓMETRO FTIR BRUKER EQUINOX 55. Entre las condiciones de registro cabe destacar: rango espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , una resolución de 2 cm^{-1} con 50 acumulaciones, un divisor de haz de KBr y un detector de DLATGS de alta sensibilidad. Antes de proceder al registro vibracional de una muestra, se ha purgado el instrumento con gas inerte (argón seco o N_2), para evitar la presencia de compuestos, como CO_2 o vapor de agua, que pudieran dar lugar a bandas de absorción de IR significativas. La muestra se analizó como sólido dispersado en pastilla de KBr. En la Figura 2.10 se presenta el equipo empleado para registrar los espectros infrarrojos.



Figura 2.10.- Espectrofotómetro FTIR Bruker Equinox 55.

- GOLDEN GATE SINGLE REFLECTION DIAMOND ATR SYSTEM de SPECAC. Consiste en un dispositivo capaz de registrar espectros IR mediante la técnica de reflectancia total atenuada (ATR). Las muestras a analizar no precisan preparación previa, realizándose los registros sobre las muestras puras. Las medidas en ATR se realizan utilizando un elemento de reflectancia interna (IRE) en contacto íntimo con la muestra, el cual se consigue aplicando una alta presión. El IRE debe ser transparente en el IR y tener una gran estabilidad tanto mecánica como química, y debe estar diseñado para permitir una reflexión interna total. En la Figura 2.11 se observa la trayectoria que sigue la radiación IR en este dispositivo. En nuestro caso la reflexión es simple, ya que la radiación procedente de la fuente de IR atraviesa la muestra, de 2 μm de espesor, se refleja una sola vez en un cristal de diamante y vuelve a atravesar la muestra, dirigiéndose hacia el detector. De este modo el espesor total de la muestra analizado es de 4 μm .

2. Metodología

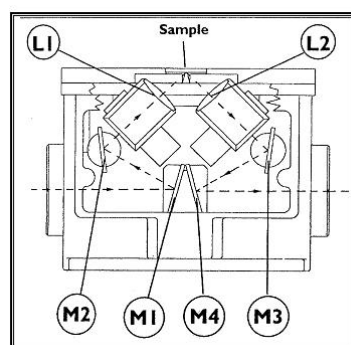


Figura 2.11.- Trayectoria de la radiación IR en un sistema Goleen Gate ATR de Specac; L1 y L2: lentes colimadoras, M1 y M4: espejos fijos, y M2 y M3: espejos móviles.

Para el registro de los espectros Raman se ha empleado el equipo:

- FT-RAMAN BRUKER FRA 106/S: consta de un láser de Nd:YAG con longitud de onda de 1064 nm como fuente excitatriz y de un detector de germanio que trabaja a temperatura de nitrógeno líquido. La detección se realizó en configuración de 180° respecto a la radiación incidente (backscattering). Se utilizó una resolución espectral de 4 cm⁻¹, y una potencia de láser y un número de acumulaciones variables según el caso. El detector es de diodo de germanio, refrigerado con N₂ líquido y aislado térmicamente con camisa a vacío. El interferómetro es el mismo que el usado para registrar el espectro infrarrojo, con la salvedad de que la cámara de muestras y el divisor de haz de CaF₂ son los correspondientes a espectroscopía Raman (ver Figura 2.12). El espectro a temperatura ambiente se registró sobre un capilar de vidrio para Raman relleno con muestra pura. En el caso de los experimentos a temperatura variable (estudio a baja temperatura), el sólido está dispersado en pastilla de KBr.



Figura 2.12.- Cámara de muestra del FT-Raman.

Para obtener los espectros infrarrojos y Raman a alta y baja temperatura se empleó una célula de temperatura variable con las siguientes características:

- CÉLULA DE TEMPERATURA VARIABLE SPECAC P/N 2100: consiste en una cámara de vacío con ventanas estándar (de NaCl para los registros IR y de cuarzo para los registros Raman) que contiene un dewar principal, en cuyo extremo inferior se aloja el portamuestras (ver figura 2.13). La cámara está equipada con un sistema de calefacción eléctrica y un termopar. El equipo se compone de un controlador automático de temperatura Graseby Specac y una bomba de vacío, permitiendo con ello conseguir temperaturas comprendidas entre -170 y 250 °C.

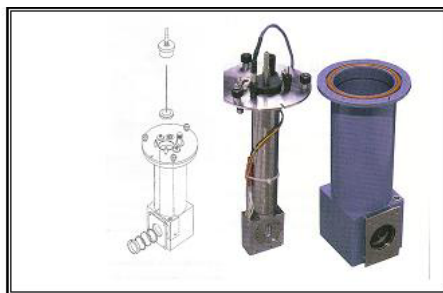


Figura 2.13.- Célula de temperatura variable Specac P/N 2100.

2.2. ELECTROQUÍMICA

2.2.1. Introducción

La electroquímica se define como la rama o especialidad de la Química-Física centrada en el estudio de los fenómenos de transferencia de electrones entre un electrodo, que normalmente es un sólido conductor eléctrico y, una disolución que contiene la especie electrolítica. Las primeras investigaciones electroquímicas de las propiedades redox de sistemas orgánicos π -conjugados, aparecen a mediados de los años cincuenta, a partir del trabajo de Hoiijtink,^[19] en el que se demostró que la reducción catódica de sistemas olefínicos y aromáticos era más favorable energéticamente conforme aumentaba el número de unidades aromáticas o de dobles enlaces conjugados. Hoiijtink también llegó a la conclusión de que la mayoría de los sistemas aromáticos y poliénicos podían ser reducidos a sus respectivos dianiones.

Posteriormente, gracias al progreso de la instrumentación electroquímica, se facilitó la generación y el estudio de especies polianiónicas y policationicas.^[20] Así, Hammerich y Parker^[21] fueron capaces de generar iones estables de numerosos sistemas aromáticos en experimentos ciclovoltamperométricos.

Con el descubrimiento de las propiedades redox de los polímeros policonjugados en 1979, la electroquímica de los sistemas orgánicos conjugados experimentó un nuevo impulso, iniciándose a partir de entonces extensos estudios sobre la naturaleza de los portadores de carga, su estructura, su estabilidad, etc. La primera síntesis de sistemas

del tipo fenilvinileno y su caracterización electroquímica mediante técnicas voltamperométricas,^[22] en 1987, supusieron el principio de una interpretación unificada de los distintos hallazgos electroquímicos relevantes en polímeros conductores. De esta forma, se dedujeron una serie de reglas empíricas que describían la dependencia de las propiedades redox de los sistemas conjugados en función de la longitud de la cadena.

Respecto a los sistemas oligoméricos π -conjugados, hay numerosos estudios experimentales y teóricos que se han llevado a cabo en los últimos años.^[23] También se han realizado numerosos estudios sobre oligotiofenos acerca de la estructura electrónica de especies cargadas (cationes radicales, π -dímeros de cationes radicales y dicaciones), utilizados al mismo tiempo como modelos moleculares para el estudio de portadores de carga en polímeros conductores.

2.2.2. Tipos de electrodos

En una interfase electrodo-disolución no se pueden medir potenciales absolutos, por lo que es necesario introducir un tercer electrodo, conocido como electrodo de referencia, para medir la diferencia de potencial existente entre ambos. El potencial de este electrodo no debe variar con la intensidad de corriente, es decir, debe ser no polarizable. Sin embargo, en la práctica no hay ningún electrodo que se comporte de esta forma. Para solucionar este problema se utiliza un sistema de tres electrodos: el de referencia, el auxiliar y el de trabajo. En este tipo de sistemas, el potencial existente entre el electrodo de trabajo y el de referencia no depende de la densidad de corriente, pues se impone una

2. Metodología

gran impedancia externa entre ellos. El electrodo auxiliar o contraelectrodo es un sólido altamente polarizable, normalmente un metal como platino.

El uso de electrodos de referencia acuosos, tales como el de Ag/AgCl o el de calomelanos, en medios no acuosos presenta serios problemas, como la aparición de los potenciales de unión líquida (se crean diferencias de potencial del orden de cientos de milivoltios en el puente salino), la precipitación del electrolito de fondo o la contaminación de la muestra.

También se utiliza extensamente, sobre todo en medios no acuosos, los electrodos de pseudoreferencia, que son simples hilos metálicos, sumergidos en la disolución de la muestra, y que mantienen una diferencia de potencial relativamente constante. En estos electrodos, el potencial de referencia exacto no es conocido, por lo que, siempre que se utilice un electrodo de pseudoreferencia se recurre a un patrón redox interno, como es el par ferroceno/ferrocinio (Fc/Fc^+). En su superficie se lleva a cabo la reacción complementaria a la que se da en el electrodo de trabajo.

Por otro lado, los electrolitos de fondo empleados en los electrodos de referencia (NaCl y KCl) no son muy solubles en disolventes orgánicos. Como consecuencia de la inmersión prolongada de un electrodo de referencia acuoso en un disolvente orgánico, se puede provocar la precipitación del electrolito en el fritz (cerámica porosa que permite separar el medio acuoso del orgánico). Para evitar la gran resistencia eléctrica que muestran los disolventes orgánicos poco polares es

necesario el uso de sales iónicas orgánicas que les confieran la conductividad iónica necesaria para que el proceso electródico de interés pueda llevarse a cabo, como, por ejemplo, el hexafluorofosfato de tetrabutilamonio.

2.2.3. Técnicas electroquímicas

En un experimento electroquímico típico, se aplica un potencial constante al electrodo de trabajo, se mide la corriente que fluye entre los electrodos y se representa la variación de dicha corriente frente al tiempo. En otros experimentos, se aplica un potencial variable y se representa la variación de corriente frente al potencial aplicado en cada instante. En función de las magnitudes experimentales que se miden y los tipos de electrodos de trabajo empleados, existe una amplia gama de técnicas electroquímicas, que incluyen la polarografía, la voltametría (o voltamperometría) cíclica, la cronopotenciometría, etc.

El método elegido para la caracterización de procesos redox en este trabajo de investigación es la voltamperometría cíclica (CV), ya que proporciona información acerca de las reacciones de transferencia electrónica y permite un análisis preciso de los mecanismos redox multietapas. Así, para sistemas oligoméricos, las CVs nos indican el número y potencial de los pares redox, estabilidad de las especies generadas y el gap electroquímico ligado a la diferencia HOMO-LUMO.

En el gráfico obtenido a partir de un experimento CV aparecen picos cuando se dan procesos de oxidación y/o reducción. Los picos asociados a densidad de corriente positiva revelan procesos de

2. Metodología

oxidación y los de densidad de corriente negativa, procesos de reducción. Cuando la intensidad de un pico catódico es igual a la intensidad del correspondiente pico anódico hablamos de procesos totalmente reversibles. La forma de la CV es el resultado de la combinación del fenómeno de difusión de la especie activa en el medio electrolítico y del propio proceso de transferencia electrónica entre los electrodos y las diferentes especies redox del sistema.

2.2.4. Técnicas espectroelectroquímicas

Los métodos electroquímicos, por sí solos, proporcionan una información estructural “pobre” de las especies redox intermedias que se generan. Es por ello, que la unión de técnicas electroquímicas y espectroscópicas, resulta de enorme utilidad para obtener información adicional sobre las diferentes especies redox estables.

Con los electrodos opacos sólo es posible el registro de espectros de absorción óptica empleando la técnica de reflectancia especular.^[24] Mientras que, para el uso de técnicas basadas en fenómenos de transmitancia o reflexión interna de la luz, se requiere emplear electrodos ópticamente transparentes. Esta es la razón que avala el descubrimiento de los electrodos ópticamente transparentes^[25] como el principal responsable del desarrollo de las técnicas espectroelectroquímicas in situ, ya que permiten el paso de la luz a su través, proporcionando el análisis espectroscópico de la disolución que los baña. El ITO, óxido de Indio y Estaño, es el óxido conductor transparente que ofrece mejor compromiso entre conductividad eléctrica y transparencia en el visible.

2.2.5. Instrumentación empleada

La celda electroquímica utilizada durante la presente investigación consta de tres compartimentos separados entre sí por tabiques porosos (fritz), en los cuales se han dispuesto los electrodos como se explica a continuación. En el compartimento central se introducen el electrodo de trabajo y el de pseudorreferencia, mientras que el contraelectrodo se sitúa en uno de los compartimentos laterales. Se ha empleado carbón vítreo como electrodo de trabajo, un hilo de plata en forma de espiral como pseudorreferencia y una rejilla de platino como contraelectrodo. Como electrolito de fondo se utilizó una disolución 0,1 M de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF₆) en diclorometano. Previamente al registro, la disolución de la muestra se purga con nitrógeno eliminar el oxígeno atmosférico. Para ello se hace pasar el nitrógeno previamente a través hidróxido sódico y se satura con diclorometano (en general, con el disolvente que se esté empleando), para evitar el arrastre de la disolución electroquímica. Previamente a la voltamperometría cíclica del compuesto, se registra la respuesta del electrolito de fondo en ausencia de soluto para determinar la ventana de potencial del electrolito.

Como potenciostato se utilizó un Voltalab 40, de Radiometer Copenhagen, controlado por un ordenador portátil Compaq Armada. Al final de cada experimento se añade a la muestra una pequeña cantidad de ferroceno, y se registra la voltamperometría cíclica para medir el potencial de descarga (E_{ap}) del par ferroceno/ferrocinio (Fc/Fc^+), que servirá como patrón interno. Todos los datos obtenidos se

2. Metodología

representan tomando como cero del eje de potencial el valor E_{ap} de Fc/Fc^+ . En la Figura 2.14 se representan la celda y los electrodos empleados.



Figura 2.14.- Celdilla y electrodos empleados en el estudio electroquímico.

La célula espectroelectroquímica para medidas *in situ* de absorción óptica en el Vis-NIR o de dispersión Raman utilizada está formada por un electrodo de trabajo que es una TLC (thin layer cell), el cual está constituido por dos láminas de vidrio recubiertas ITO, adheridas con resina epoxi, y con espaciadores laterales de teflón de 120 μm . (ver Figura 2.15). En esta configuración, la disolución asciende por capilaridad formándose la lámina activa de disolución que se procederá a registrar.

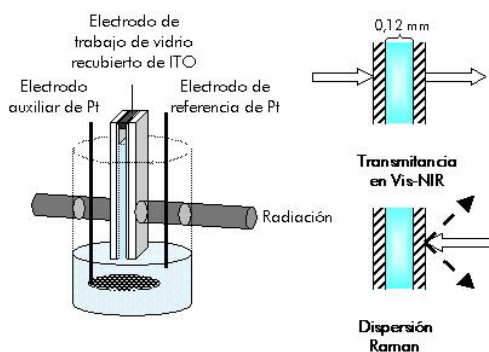


Figura 2.15.- Celda espectroelectroquímica empleada en los registros Vis-NIR y Raman.

2.3. MÉTODOS DE MEDIDA PARA ONL DE SEGUNDO ORDEN

A la hora de comparar la respuesta óptica no lineal de distintos materiales orgánicos, se debe considerar el tipo de técnica que se ha empleado en el registro de las medidas. Según la longitud de onda del láser o el tipo de material de referencia empleado, la respuesta ONL del material puede ser diferente.

Tal y como hemos indicado anteriormente, el grado de actividad en generación de fenómenos ópticos no lineales de segundo orden viene determinado por el factor β , a nivel microscópico y, por el parámetro $\chi^{(2)}$, a nivel macroscópico. Además de la técnica EFISH, entre los métodos existentes para la medida de β y $\chi^{(2)}$, destacan: (i) el método de polvo de Kurtz para estimar $\chi^{(2)}$, este test es nulo si el compuesto posee una estructura cristalina centrosimétrica; y (ii) la *difusión armónica de la luz* (*Hyper Rayleigh Scattering, HRS*), que permite incluso determinar el valor de β en compuestos que no presenten momento dipolar eléctrico, como por ejemplo, en compuestos octupolares.

2.3.1. Técnica EFISH

Las medidas de β presentadas en esta memoria se ha empleado la técnica EFISH. Esta técnica permite realizar medidas en disolución y, a pesar de tratarse de un efecto gobernado por $\chi^{(2)}$, nos permite calcular el valor de β . Consiste en aplicar un haz de frecuencia ω sobre la disolución del compuesto, el cual está sometido a un campo eléctrico estático. Este campo es el responsable de que el medio deje de ser

2. Metodología

isótropo y centrosimétrico, al orientar a las moléculas en la dirección de su momento dipolar, siendo capaz de emitir luz con frecuencia doble. Con el fin de conseguir que la longitud de líquido recorrido cambie, la celda se desplaza en dirección perpendicular a la del haz incidente. La señal que sale de la celda EFISH se envía a un fotomultiplicador, donde se detecta la intensidad del segundo armónico en función del desplazamiento de la celda, en lo que se conoce como franjas de Maker.^[26]

La desventaja de esta técnica es que está limitada al estudio de moléculas con momento dipolar, por lo que no se pueden medir hiperpolarizabilidades en moléculas octupolares o en especies iónicas. Precisamente, el valor que se obtiene del experimento es la proyección del vector β a lo largo del momento dipolar.

2.4. CÁLCULOS QUÍMICO-CUÁNTICOS

2.4.1. Introducción

La información aportada por las técnicas experimentales anteriormente mencionadas, va a ser complementada de forma muy eficiente con cálculos químico-cuánticos. A partir de la mecánica cuántica y haciendo uso de métodos computacionales, la química cuántica tiene como objeto interpretar y predecir la estructura molecular y la reactividad química. Esta disciplina abarca una gran diversidad de métodos y aproximaciones teóricas, desde métodos *ab initio* a métodos semiempíricos, etc. Por ello, una adecuada elección de la calidad del nivel de teoría empleado, resulta primordial a la hora de resolver un determinado problema. La mayor parte de los cálculos teóricos presentados en este trabajo, están basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, "Density Functional Theory"). No obstante, en esta sección realizaremos una breve exposición de los métodos y aproximaciones teóricas más comúnmente empleados en química cuántica.

Gracias al avance tan significativo de la tecnología informática y, al ser el ordenador la herramienta básica de los químicos teóricos, el desarrollo de la química computacional en los últimos veinte años ha sido imparable. El número de artículos publicados basados en resultados estrictamente computacionales, o bien presentados junto a resultados experimentales, crece de manera vertiginosa año tras año. Diversas son las razones que avalan la utilidad de los métodos computacionales en

2. Metodología

química:

-Ayudan a interpretar resultados experimentales. Por ejemplo, a partir de los espectros teóricos IR y Raman se pueden asignar las bandas registradas experimentalmente^[27] y, con la determinación de las energías monoelectrónicas (HOMO/LUMO) se pueden racionalizar las propiedades electroquímicas.

-Posibilitan estudiar propiedades difíciles de obtener experimentalmente, como la evolución de la estructura molecular con el estado de oxidación/reducción o la determinación de la estructura electrónica de los estados excitados.^[17e,27b,28]

-Permiten predecir propiedades estructurales y electrónicas de moléculas que aún no han sido sintetizadas, evitándose pérdidas de tiempo y económicas ocasionadas por gastos de laboratorio.^[29]

En definitiva, debemos subrayar la esencial ayuda que los cálculos químico-cuánticos nos van a proporcionar en el establecimiento de las relaciones entre la estructura química y las distintas propiedades electrónicas de los compuestos conjugados sometidos a estudio. Dicho conocimiento será primordial para modular las propiedades semiconductoras y ópticas del material y poder optimizarlas a la aplicación requerida.

En mecánica cuántica, la descripción de las propiedades de un sistema en estado estacionario, cuyo estado viene descrito por la función de onda Ψ , se obtiene a partir de la ecuación de Schrödinger

independiente del tiempo:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

donde E es la energía total del sistema en dicho estado, $\hat{H}$ es el operador hamiltoniano que contiene términos de movimiento y de repulsión/atracción entre los electrones y núcleos y, por último, Ψ sería la función propia correspondiente que contiene toda la información acerca del sistema. Resolviendo esta ecuación se pueden obtener todos los valores de energía cuantizados del sistema. Sin embargo, sólo es posible su resolución analítica en sistemas hidrogenoides (H, He⁺, Li⁺⁺,...), por lo que se hace necesario recurrir a diversas aproximaciones.

La primera aproximación que aparece en química cuántica es la aproximación de Born-Oppenheimer, que consiste en considerar de forma separada el movimiento de los electrones del de los núcleos, ya que la masa de éstos últimos es miles de veces mayor. Así, calcularemos la energía y la función de onda electrónica para posiciones fijadas de los núcleos. De esta forma, el hamiltoniano $\hat{H}$ se considerará como suma de un término electrónico y otro nuclear, permitiendo resolver la ecuación de Schrödinger electrónica y la correspondiente al movimiento nuclear de forma totalmente independiente. En el caso de una molécula con N electrones, el hamiltoniano electrónico consiste en:

$$\hat{H} = -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_a^N \frac{Z_a}{|R_a - r_i|} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{a,b} \frac{Z_a Z_b}{|R_a - R_b|}$$

El primer término describe la energía cinética de los electrones, el

2. Metodología

segundo representa la atracción entre los electrones y los núcleos, el tercero describe la repulsión interelectrónica y, el último término representa la repulsión internuclear que es una constante. De todos estos términos, el más difícil de calcular es el de repulsión interelectrónica, siendo aún irresoluble la ecuación de Schrödinger electrónica de forma exacta para sistemas de más de un electrón. A continuación, pasamos a describir distintos métodos, basados en diferentes aproximaciones matemáticas, que nos permitirán resolver la ecuación de Schrödinger en sistemas polieletrónicos.

2.4.2. Métodos *ab initio*

Las metodologías que se engloban dentro del término *ab initio* ("desde el principio" en latín) no emplean aproximaciones basadas en parámetros moleculares, sino que resuelven de forma analítica las ecuaciones e integrales resultantes de las distintas aproximaciones de la ecuación de Schrödinger. Por ello, estos métodos requieren un coste computacional considerable y su verdadero auge comienza con el aumento de la capacidad de cálculo de los ordenadores en la década de los setenta.

El punto de partida de los cálculos *ab initio* actuales data de 1930, cuando Hartree y Fock propusieron el método del campo autoconsistente (SCF, "Self Consistent Field").^[30] En la aproximación de Hartree-Fock (HF),^[31] la función de onda polieletrónica viene representada por un determinante de Slater, correspondiente a un producto antisimetrizado de funciones monoeléctricas.

$$\Psi_0(x_1, x_2, \dots, x_N) = \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_i(x_1) & \dots & \chi_i(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_i(x_2) & \dots & \chi_i(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_i(x_N) & \chi_i(x_N) & \dots & \chi_i(x_N) \end{vmatrix}$$

Es decir, consiste en suponer cada movimiento electrónico de forma independiente, suponiendo que cada electrón se mueve en un potencial promedio generado por los restantes electrones. El principal objetivo del método HF es encontrar la mejor aproximación para todo el conjunto de funciones de onda monoelectrónica $\chi_i(r_i)$ presentes en el determinante de Slater. Si el sistema es molecular, estas funciones corresponden a orbitales moleculares y, en el caso de átomos a orbitales atómicos. Según el principio variacional, las mejores funciones serán aquellas que minimizen la energía electrónica total. Utilizando el *método del campo autoconsistente* (SCF, “Self Consistent Field”) podremos resolver las ecuaciones HF. Este método propone una función de onda polielectrónica, a partir de la cual, se calcula la energía del estado fundamental y, así sucesivamente hasta que posteriores cambios en la función no provocan cambios perceptibles en la energía,^[32] considerándose que el sistema es autoconsistente.

Sin embargo, debido a la dificultad que entraña la resolución de sus complicadas integrales, el método HF no llegaría a ser operativo hasta la aproximación propuesta por C.C.J. Roothaan y G.G. Hall en 1951.^[33] Esta aproximación, también denominada OM-CLOA, considera los orbitales moleculares como una combinación lineal de un conjunto de funciones de base (i.e, conjunto de orbitales atómicos centrados en cada

2. Metodología

uno de los átomos de la molécula a estudio).

$$\chi_i = \sum_{\mu}^K C_{\mu i} \phi_{\mu}$$

Los coeficientes $C_{\mu i}$ se calculan minimizando la energía del sistema y, a través del método iterativo SCF, se resuelven todas las ecuaciones Roothaan resultantes.

El mayor inconveniente que presenta el método HF es de origen físico, al considerarse a los electrones moviéndose en presencia de un campo medio, no se permite correlacionar sus movimientos, sustituyéndose la repulsión instantánea de los electrones por una repulsión promedio. Se denomina energía de correlación a la diferencia entre la energía exacta no relativista y la energía del sistema calculado con la aproximación HF.^[34]

$$E_{corr} = E - E_{HF}$$

Se han desarrollado métodos post Hartree-Fock que incluyen la correlación electrónica y, se pueden clasificar en tres categorías: Interacción de Configuraciones (CI), métodos perturbacionales y los de Coupled Cluster (CC).

El método de Interacción de Configuraciones^[35] es de tipo variacional. La función de onda exacta se expresará en función de varios determinantes, cada uno de los cuales hace referencia a la excitación de uno o varios electrones desde orbitales ocupados hasta orbitales virtuales. De esta forma, nos quedaría la función de onda molecular Ψ

como combinación de una serie de configuraciones ϕ_i , que simbolizan los conjuntos de excitaciones simples, dobles, etc. En el caso de un cálculo CI completo (FCI, "Full Configuration Interaction"), es decir, aquél en el se consideran todas las funciones N-electrónicas posibles para una base monoeléctronica finita, las soluciones resultantes se consideran "exactas" para la base dada. Pero la resolución de las ecuaciones de un cálculo FCI sólo es viable en moléculas pequeñas. En sistemas de mayor tamaño se debe truncar el espacio CI, bien en función del grado de excitación, o bien seleccionando las excitaciones en base a criterios químico-físicos.

Los métodos perturbacionales separan el hamiltoniano en dos contribuciones: el hamiltoniano de orden cero, $\hat{H}_0$, para el que se puede calcular las funciones y valores propios, y la perturbación, $\hat{V} = \lambda H'$, considerada pequeña frente a $\hat{H}_0$. De esta forma, tanto la energía exacta como la función, se pueden expresar como sumas infinitas de contribuciones que contienen la energía o la función de orden cero y las sucesivas correcciones:

$$\begin{aligned}\Psi &= \Psi^0 + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \lambda^3 \Psi^{(3)} + \dots \\ E &= E^0 + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots\end{aligned}$$

La partición Møller-Plesset (1934),^[36] implementada en la mayoría de paquetes de programas, se basa en considerar el hamiltoniano electrónico $\hat{H}_0$ como la suma de operadores monoeléctronicos de Fock. Se denotan MPn, siendo n el orden en el que se trunca la perturbación.

2. Metodología

Por tanto, la función de onda sin perturbar Ψ_0 sería la función de HF, y en el caso del método perturbativo MP1, la energía corregida sería la energía HF. Los principales atractivos de los cálculos MPn son su relativamente bajo coste computacional y su consistencia con el tamaño, especialmente el método MP2 es uno de los más empleados para cálculos de propiedades de equilibrio del estado fundamental molecular. Sin embargo, al no tratarse de un método variacional pueden conducir a una energía por debajo de la verdadera, y no dan resultados fiables en geometrías lejos del equilibrio.

Las ecuaciones de la aproximación Coupled Cluster (CC) fueron desarrolladas en los años 60 por Čížek y Paldus.^[37] En este caso, la función de onda toma una forma exponencial, asegurando la separabilidad de los fragmentos, así como la consistencia con el tamaño:

$$\Psi = e^{\hat{T}} \Phi_0 \quad \hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + ..$$

siendo Φ_0 la función de onda HF del estado fundamental y, $\hat{T}$ es el operador del cluster, que se expande en función de los operadores de excitación. Se van a realizar distintas aproximaciones, la primeraa consiste en truncar la expansión de $\hat{T}$ sólo al operador de excitación de una partícula $\hat{T}_1$ y al de dos partículas $\hat{T}_2$, dando lugar a la aproximación de clusters acoplados simples y dobles (CCSD). Otro método muy comúnmente empleado es el CCSD(T), que además incluye las triexcitaciones de forma aproximada, caracterizado por una buena

relación calidad de resultados/coste computacional.

Hasta ahora se ha considerado métodos monoreferenciales, basados en una única función de referencia HF. Sin embargo, los estados electrónicos con conformaciones lejos de la geometría de equilibrio, o los estados electrónicos excitados, requieren de varias configuraciones para su descripción. Para solventar este problema, se desarrollaron los métodos multireferenciales, en los que parte de la correlación se incluye en la función de referencia. Este es el caso de la función MCSCF que hace uso de la aproximación “*multiconfigurational self-consistent field*”. Uno de los métodos MCSCF más populares hoy día es el método “*complete active space SCF*” (CASSCF).^[38] En este método, la función de onda CASSCF se obtiene mediante combinación lineal de todas las configuraciones posibles a las que puede dar lugar los orbitales y electrones activos, consistentes con la simetría espacial y de espín requerida. A nivel CASSCF se refleja la correlación estática o de largo alcance, para aproximar la correlación de corto alcance el método perturbativo CASPT2 (“*complete active space perturbation theory to second order*”) ofrece un gran potencial, sobre todo para el tratamiento de los estados excitados.^[39] La principal limitación que presenta esta metodología es su alto coste computacional y la dependencia de los resultados obtenidos con una adecuada elección del espacio activo del sistema estudiado.

2.4.2.1. Formalismo HF restringido y sin restringir

Para tratar los sistemas de capa cerrada se emplea la función de onda HF restringida (RHF), que considera que los electrones cuyos

2. Metodología

espines están apareados ocupan el mismo orbital espacial. En cambio, para describir sistemas de capa abierta, en los cuales no todos electrones están apareados, se puede emplear la función de onda HF sin restringir (UHF). En este caso, los electrones con espines diferentes, aunque estén apareados, estarán descritos por funciones orbitales espaciales diferentes. La desventaja de este método es que la función de onda resultante no es función propia del operador de espín S^2 .^[40] Por lo tanto, en algunos sistemas aparecerá un cierto grado de “contaminación de espín”, es decir, aparecerán en la función de onda estados de mayor multiplicidad. Para solventar este problema se puede emplear la función Hartree-Fock de capa abierta restringida (ROHF). En ROHF, todos los electrones, excepto los que ocupan los orbitales de capa abierta, vendrán definidos por la misma función orbital espacial y, la función de onda del estado fundamental será por tanto función propia del operador S^2 .

2.4.2.2. Conjunto de funciones de base

Para resolver las ecuaciones HF de forma exacta, los orbitales moleculares tendrían que venir representados por una combinación lineal de un conjunto infinito de funciones de base. Sin embargo, los recursos computacionales no hacen factible su resolución, usándose en la práctica un conjunto finito de funciones de base. Cuando se realiza un cálculo mecanocuántico, conviene obtener buenos resultados a bajo coste computacional, para ello se requiere una buena elección tanto del tipo como del número de conjunto de funciones de base.^[41]

Existe una gran variedad de conjuntos de funciones de base, entre

ellas destacan los orbitales tipo Slater (STO, "Slater type Orbitals"), que son funciones exponenciales que proporcionan la solución exacta para sistemas atómicos monoelectrónicos. El problema es que los orbitales atómicos representados como funciones STO son difíciles de integrar, hecho que se agrava cuando crece el número de átomos y electrones del compuesto sometido a estudio. En cambio, si representamos los orbitales atómicos como combinación lineal de funciones Gaussianas (GTO, "Gaussian type Functions"), al presentar el término exponencial elevado al cuadrado, sus correspondientes integrales van a ser evaluadas computacionalmente de forma más eficiente.

Para la obtención de resultados de alta calidad, el número de funciones de base que se debe emplear en el cálculo, es también otro factor decisivo. El conjunto mínimo de funciones de base que podemos emplear es el justo para acomodar todos los electrones del átomo. Esta estrategia, aunque requiere escasos recursos computacionales, no nos proporcionan resultados precisos. Si queremos obtener resultados más exactos se debe emplear conjuntos de bases de mayor tamaño. Por ejemplo, la base Doble Zeta (DZ) da resultados buenos, empleando el doble de funciones para representar los orbitales de las capas ocupadas que el requerido por bases mínimas. Si además, se le añaden funciones de polarización, que son funciones con un momento angular mayor que los orbitales ocupados en el átomo, se conseguirían resultados con mayor precisión. Y de esta forma, se podría seguir añadiendo funciones Triple-Zeta, etc, o bien emplear funciones difusas permitiendo a los electrones ocupar una mayor extensión espacial.

2. Metodología

Concretamente, el tipo de conjunto de funciones de base que se va a emplear en los cálculos quimicocuánticos de los sistemas conjugados presentados en este trabajo va a ser de valencia desdoblada. Estos conjuntos de base se caracterizan porque cada orbital interno viene descrito por una única función de base y, cada orbital atómico de valencia por N funciones. En nuestro caso, la base más comúnmente empleada es 6-31G**, caracterizada porque cada orbital interno viene descrito por una única función gaussiana contraída combinación lineal de 6 gaussianas primitivas, y cada orbital externo por dos gaussianas contraídas, una de 3 primitivas y otra de 1 primitiva. Además añade funciones de polarización tipo d sobre los átomos pesados y tipo p sobre el hidrógeno.

Todas estas funciones, desarrolladas por Pople,^[42] están construidas para ser empleadas en métodos que no consideran la correlación electrónica. Para cálculos, en los que se tengan en consideración dichos efectos (cálculos post-HF), conviene emplear conjuntos de funciones de base especialmente diseñadas para ello. Como por ejemplo, el conjunto de funciones de base desarrolladas por Dunning (cc-pVDZ, cc-pVTZ,...).^[43]

2.4.3. Métodos semiempíricos

A diferencia de los métodos *ab initio*, en los que se emplean aproximaciones matemáticas para resolver las ecuaciones, los métodos semiempíricos simplifican el cálculo parametrizando algunas partes. Los parámetros involucrados en esta aproximación se eligen entre los que mejor reproducen los datos experimentales.^[34] Otras aproximaciones que

también se emplean, consiste en la asignación de un valor nulo a ciertas integrales de las ecuaciones de Roothaan (por ejemplo, la integral de solapamiento o la de intercambio). La gran ventaja de estos métodos es su bajo coste computacional, por lo que son especialmente aplicables a moléculas muy grandes. Sin embargo, se encuentran muy limitados por la precisión de los datos experimentales de los parámetros. Es por ello, que se suelen emplear para análisis de tipo más cualitativo o como una primera aproximación antes de abordar un cálculo más preciso (*ab initio* o DFT).

En función del tratamiento que hacen de las interacciones electrón-electrón, los métodos semiempíricos más comunes se pueden agrupar en métodos de moléculas conjugadas planas y métodos semiempíricos generales. Los métodos semiempíricos de moléculas conjugadas planas, según el tipo de aproximaciones que propongan, se agrupan en tres tipos: método del electrón libre, método de Hückel y Método de Parriser-Parr-Pople. Sin restricciones de aplicabilidad, los métodos semiempíricos generales se dividen en: métodos de Hückel extendido, que evalúan todas las integrales de resonancia y todas las integrales de solapamiento, y los métodos basados en la aproximación ZDO (solapamiento diferencial cero). Entre los métodos ZDO destacan: CNDO, INDO, NDDO, que a su vez presenta distintas modificaciones: MINDO, AM1 y PM3. En general, las geometrías que predice NDDO son más precisas para moléculas orgánicas simples que cuando contienen elementos de la segunda fila de la tabla periódica; en éste caso los resultados con PM3 son más satisfactorios que con MNDO y AM1.^[46]

2.4.4. Métodos DFT

Para la caracterización y descripción teórica de la mayor parte de los sistemas que se van a estudiar a lo largo de la presente Tesis se ha empleado métodos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, "Density Functional Theory"). Estos métodos han adquirido una especial relevancia en la última década, especialmente para el cálculo de sistemas de cierto tamaño, constituyendo un método alternativo de introducir los efectos de la correlación electrónica a los métodos *ab initio* convencionales, con un coste computacional asequible.

A un coste similar al de los cálculos HF, DFT proporciona resultados de calidad comparable e incluso superior a los métodos MP2, siendo viable el cálculo de moléculas de tamaño considerable. Por otro lado, en relación a los cálculos HF, los resultados de los cálculos DFT dan buenas geometrías, buenos momentos dipolares, excelentes frecuencias vibracionales y, buena estimación de las energías de activación. Además, proporciona menor contaminación de spín que la obtenida con cálculos UHF y es capaz de describir bastante bien moléculas que tradicionalmente no daban buenos resultados a nivel HF.^[32]

Sin embargo, aún no existe demasiada experiencia en el cálculo DFT de estados excitados y estados claramente multideterminantales. Los sistemas con un único electrón (al ser distinta de cero la energía de correlación-intercambio), los sistemas con enlaces débiles y la disociación de enlaces en especies iónicas radicalarias no están bien descritos empleando metodología DFT. En el caso de moléculas

altamente conjugadas se ha encontrado que en muchos casos, subestima el gap HOMO-LUMO.^[45] Por último, el obstáculo a salvar más importante, es que DFT no dispone de un procedimiento para mejorar los cálculos de forma sistemática, a diferencia de los métodos *ab initio* en los que el truncamiento a órdenes mayores siempre proporciona mejores resultados.

2.4.4.1. Teoría DFT

La base fundamental de la teoría DFT consiste en considerar la densidad electrónica $\rho_0(x,y,z)$, en lugar de la función de onda, para el cálculo de la energía del estado electrónico fundamental E_0 . De forma que E_0 vendrá descrito como un funcional de la densidad electrónica, $E_0 = E_0[\rho_0]$. La base químico cuántica de la metodología DFT fue establecida, en 1964, por Hohenberg y Kohn^[46] a través de dos teoremas. El primer teorema propuesto se enuncia como sigue:

“Cualquier observable de un estado estacionario fundamental no degenerado puede ser calculado, en principio de forma exacta, a partir de la densidad electrónica de este estado fundamental”.

Con este primer enunciado no se dan nociones de cómo calcular la densidad electrónica de un sistema. Para ello, se propuso un segundo teorema donde se establece que la densidad electrónica obedece el principio variacional para la energía:

“La densidad electrónica de un estado fundamental no degenerado puede ser calculada, en principio de forma exacta, determinando aquella

2. Metodología

densidad que minimiza la energía del estado fundamental”.

Aunque este teorema nos informa de que la densidad electrónica se podría obtener minimizando la energía, en esa fecha aún no se conocía una expresión para obtener E_0 a partir de ρ_0 . Para ello, hubo que esperar justo un año más hasta 1965, cuando Kohn y Sham propusieron un ingenioso método para ello.^[47] El método de Kohn y Sham considera que la energía electrónica fundamental para un sistema de n electrones viene expresada a través de la energía cinética de los electrones $T[\rho]$, la energía de atracción electrón-núcleo $E_{ne}[\rho]$, la energía de repulsión de Coulomb entre los electrones $J[\rho]$ y la energía de correlación-intercambio $E_{xc}[\rho]$. La expresión que adopta $E[\rho]$ es tal como sigue:

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

$$E[\rho] = -\frac{\eta^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \varphi_i^*(r_1) \nabla_1^2 \varphi_i(r_1) dr_1 - \sum_{I=1}^N \int \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{I1}} \rho(r_1) dr_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho]$$

Las funciones φ_i son las orbitales de Kohn-Sham (KS), que permiten el cálculo inmediato de la densidad electrónica por extensión del sumatorio a todos los n -orbitales ocupados:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\varphi_i(r)|^2$$

Las ecuaciones de Kohn-Sham son muy similares a las ecuaciones de HF y se obtienen aplicando el principio variacional a la energía electrónica $E[\rho]$. Para los orbitales monoelectrónicos $\varphi_i(r_1)$, las

ecuaciones de KS tienen la siguiente forma:

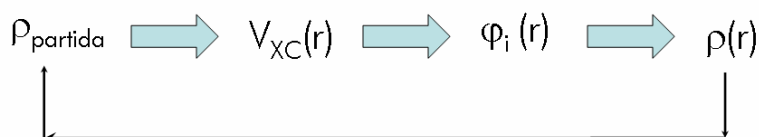
$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \sum_{l=1}^N \frac{Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{l1}} + \int \frac{\rho(r_2) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dr_2 + V_{XC}(r_1) \right\} \phi_i(r_1) = \epsilon_i \phi_i(r_1)$$

Los orbitales KS se calculan directamente a partir de las ecuaciones de Khon-Sham y, a su vez, a partir de los orbitales KS se calcula la densidad electrónica. En las ecuaciones de KS aparece el término V_{XC} que hace referencia a la derivada del funcional de la energía de correlación-intercambio:

$$V_{XC}[\rho] = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho}$$

El procedimiento de resolución de las ecuaciones de Khon-Sham consiste en un método iterativo que deberá repetirse hasta llegar a la convergencia.^[48] La estrategia consiste en considerar un sistema ficticio de electrones que no interaccionan, cuya densidad asociada se toma como la densidad electrónica ρ de partida del sistema real de electrones interaccionantes. Empleando una expresión aproximada para la dependencia del funcional E_{XC} con la densidad, a partir de ρ se calcula V_{XC} . La resolución de las ecuaciones de KS dan como resultado un conjunto inicial de orbitales KS, los cuales servirán como para calcular un valor de ρ mejorado con el que se repetirá el proceso hasta llegar a la convergencia.

2. Metodología



La gran diferencia entre DFT y HF consiste en que, mientras HF es una teoría aproximada que resuelve las integrales (en el límite de un conjunto de bases infinito) de forma exacta, la metodología DFT es una teoría exacta. Todo lo que necesitamos conocer es la energía electrónica del estado fundamental $E[\rho]$ en función de la densidad electrónica ρ , pero como E_{XC} se desconoce, las ecuaciones se resolverán de forma aproximada.

Por tanto, se requieren buenas aproximaciones a la energía de correlación-intercambio E_{XC} . De esta forma, se han desarrollado diferentes esquemas para la obtención de formas aproximadas del funcional para la energía de correlación-intercambio, entre ellas destacan el método LDA, GGA o los métodos híbridos.

La aproximación de la densidad local (LDA, "Local Density Approach") considera E_{XC} como un funcional que depende exclusivamente de la densidad. LDA asume que los efectos de correlación-intercambio son locales y dependen únicamente del valor de la densidad electrónica en cada punto, por ello funcionan bastante bien en sistemas en los que la densidad se mantiene constante. Con los métodos LDA se obtienen buenas geometrías (con las distancias de enlace algo subestimadas), buenas frecuencias y densidades de carga satisfactorias, a pesar de la simplicidad del método. No obstante, no dan

resultados fiables en sistemas débilmente enlazados o en predicciones termoquímicas. Por consiguiente, una buena idea para realizar una mejora consistiría en considerar los gradientes de densidad a la hora de describir los efectos de correlación-intercambio. Éste sería el caso de las aproximaciones de gradiente generalizado (GGA, “Generalized Gradient Approach”), en la que se tiene en cuenta cómo varía la densidad alrededor de cada punto. En comparación a los funcionales de tipo LDA, con las correcciones GGA se obtienen mejores geometrías, frecuencias y densidades de carga. Entre los funcionales LDA más empleadas destacan VWN, PW92, y entre los funcionales GGA cabe señalar SVWN, PWP, BLYP.

Otra alternativa para la mejora de los potenciales y energía de correlación intercambio consiste en el empleo de los métodos DFT híbridos. En esta aproximación se incluye parcialmente intercambio exacto procedente de un cálculo HF y se combinan con términos de intercambio LDA y GGA. Con los métodos híbridos se han obtenido resultados más que satisfactorios para las entalpías de atomización, geometrías y frecuencias vibracionales calculadas. Es por ello que, desde su aparición en la década de las noventa, han experimentado un gran éxito, constituyendo en la actualidad un campo de investigación muy activo. Entre los ejemplos de funcionales híbridos destaca B3LYP, B3P86 y B3PW91. Concretamente, en la mayoría de los cálculos DFT recogidos en este trabajo se ha empleado el funcional híbrido B3LYP. Este funcional incluye el funcional de correlación Lee Yang Parr (LYP)^[49] (incluyendo los términos locales y no locales) y el funcional de intercambio híbrido, a su vez, combinación de funcionales de

2. Metodología

intercambio exacto Hartree-Fock con los de tipo Becke.^[50] La energía de correlación de intercambio B3LYP se puede escribir como:

$$E_{XC} = 0.8 \cdot E_x^{LSDA} + 0.2 \cdot E_x^{HF} + 0.72 \cdot \Delta E_x^{Becke} + E_c^{LSDA} + 0.81 \cdot \Delta E$$

Estos valores son los que mejor ajustan los resultados B3LYP a un conjunto de datos experimentales (potenciales de ionización, afinidades electrónicas, calores de formación) calculados para un conjunto de pequeñas moléculas.

2.4.4.2. Cálculo de espectros electrónicos

Para realizar una interpretación de los espectros electrónicos de sistemas moleculares se requiere un buen conocimiento de los tránsitos energéticos (desde el estado fundamental a los estados excitados), así como de las propiedades electrónicas y geométricas de los estados excitados.^[51] En este sentido, para una correcta interpretación de todos estos parámetros, la realización de cálculos teóricos de estados excitados constituye una herramienta muy útil. Aunque existen otros métodos que también incluyen la correlación energética, la metodología empleada en este trabajo para el cálculo de los espectros electrónicos es la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT)^[48,51-52] Esta aproximación está siendo ampliamente utilizada y la validez de sus resultados ha sido analizada para distintos tipos de sistemas.^[53] Aunque los cálculos TDDFT no permiten una asignación exhaustiva del espectro electrónico de una molécula, si permitirán asignar razonablemente las absorciones más intensas.^[54] Para casos más particulares, los cálculos TDDFT también nos permitirán explicar la evolución del espectro a

medida que se modifica el estado de oxidación.^[17e,27b,28]

En su formulación original, la teoría DFT está limitada a las propiedades del estado fundamental y a la respuesta de éste a perturbaciones estáticas externas como campos eléctricos. En el año 1984, Runge y Gross^[55] generalizaron la teoría, formulando la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT).

Al interactuar con la luz, consideramos al sistema, que se encuentra inicialmente en su estado fundamental, como si estuviese sometido a una perturbación dependiente del tiempo que modifica su potencial externo. La polarizabilidad dinámica $\bar{\alpha}(\omega)$ describe la respuesta del momento dipolar a un campo eléctrico dependiente del tiempo con frecuencia $\omega(t)$.^[48b]

$$\bar{\alpha}(\omega) = \sum_I \frac{f_I}{\omega_I^2 - \omega^2}$$

El sumatorio se extiende a todos los estados excitados (I), ω_I representa la energía de excitación $E_I - E_0$ y f_I son las fuerzas de oscilador. Por lo tanto, conociendo la polarizabilidad a partir de la respuesta de la densidad de carga calculada empleando TDDFT, se puede obtener el espectro de excitación electrónica. Dentro del esquema de Khon-Sham, se deriva la ecuación de KS dependiente del tiempo, en la que la densidad de carga dependiente del tiempo viene dada por la suma de orbitales de KS dependiente del tiempo. Llegados a este punto, se debe introducir una aproximación para la energía de correlación-intercambio dependiente del tiempo, denominada aproximación adiabática. El

2. Metodología

potencial de correlación-intercambio dependiente del tiempo se aproxima al potencial de correlación-intercambio independiente del tiempo, pero evaluado respecto a la densidad de carga a un tiempo t :

$$V_{xc}[\rho(r,t)] \approx \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho_t(r)} = V_{xc}[\rho_t(r)]$$

Al igual que la metodología DFT, la precisión del cálculo depende del funcional para la energía de correlación-intercambio utilizado. Los funcionales más ampliamente empleados y que dan mejores resultados en cálculos TDDFT son B3LYP y PBE.^[56] TDDFT proporciona una excelente predicción de los estados excitados de valencia de baja energía en sistemas grandes (del orden de 0.1-0.5 eV comparada con el dato experimental), a un coste computacional asequible, frente a métodos como CASPT2, MRCI o EOM-CCSD que sólo pueden emplearse en moléculas de hasta 20 átomos. Sin embargo, no siempre proporciona una descripción del todo correcta de estados excitados Rydberg, estados de valencia de sistemas π -conjugados extendidos,^[57] y estados excitados de transferencia de carga.^[58] Por otro lado, es capaz de predecir estados excitados de los radicales con una buena precisión. Actualmente, se puede considerar la metodología TDDFT como la más empleada para el cálculo de estados excitados en sistemas de tamaño medio, dando resultados de alta calidad para las geometrías de equilibrio, momentos dipolares y frecuencias armónicas de estados excitados.

2.4.4.3. Cálculo de frecuencias

La aplicación de los distintos métodos para el cálculo de frecuencias armónicas nos sirve de gran ayuda en la interpretación de los espectros vibracionales registrados experimentalmente. Actualmente, los programas modernos implementan los cálculos de frecuencias vibracionales evaluando de forma analítica la derivada segunda de la energía total respecto a las coordenadas cartesianas. Debido a la no inclusión de la correlación electrónica, los cálculos HF sobreestimaban las frecuencias experimentales y, los métodos post-HF, en muchos casos, no disponen de métodos analíticos para la resolución de la derivada primera y segunda de la energía. Una vez implementado este método en DFT, los primeros estudios realizados para distintas moléculas sobre la precisión de las frecuencias armónicas fueron muy alentadores. El éxito de la teoría DFT en la predicción de constantes de fuerza, frecuencias vibracionales e intensidades ha ido consolidándose en los últimos años. Actualmente se puede considerar que, para moléculas orgánicas como es el caso que nos ocupa, DFT proporciona frecuencias vibracionales que son mejores que las HF, e incluso a las obtenidas con métodos más sofisticados como MP2, cuando se utilizan funcionales híbridos tipo B3LYP o B3P86. Por ello, el cálculo de los espectros vibracionales (frecuencias e intensidades IR y Raman) presentes en este trabajo, se ha realizado utilizando la teoría DFT y el funcional híbrido B3LYP. Asimismo, se ha empleado el factor de escala propuesto por Scott-Random^[59] que permite un mejor ajuste de las frecuencias calculadas a las experimentales.

2. Metodología

En un sistema poliatómico de N átomos, nos quedarían $3N-6$ variables independientes para definir el movimiento molecular que serían los grados de libertad vibracionales. Se puede considerar el movimiento de vibración de toda la molécula como una superposición de cada uno de los $3N-6$ modos normales de vibración. Necesitaríamos modelizar teóricamente cada uno de estos modos así como conocer la frecuencia a la que aparecen.

Consideremos en primer lugar la ecuación del oscilador armónico para una molécula diatómica. En coordenadas internas, y considerando la energía potencial a partir de la expansión de Taylor hasta segundo orden, quedaría:

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{2} k (r - r_{eq})^2 \right] \Psi(r) = E \Psi(r)$$

donde μ es la masa reducida, r la longitud de enlace y k la constante de fuerza del enlace. Los valores propios de la función de onda nos dan el valor de la energía para cada estado, siendo n el número cuántico vibracional, deduciéndose que para calcular la frecuencia de la vibración ω se requiere calcular la segunda derivada de la energía respecto a la coordina r en la geometría de equilibrio, es decir, se necesita conocer k .

$$E = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\omega \Rightarrow \omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

En el caso de un sistema de N átomos, para una superficie de

energía potencial definida, la ecuación de Schrödinger en función de coordenadas cartesianas sería la siguiente:

$$\left[-\sum_i^{3N} \frac{1}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{1}{2} (x - x_{eq})^T H (x - x_{eq}) \right] \Psi(x) = E \Psi(x)$$

donde x es el vector de coordenadas atómicas, x_{eq} es el correspondiente a la geometría de equilibrio, y H es la matriz Hessiana. Pero la resolución de esta ecuación es muy complicada, de forma que transformando las coordenadas cartesianas a coordenadas normales q , es posible subdividir esta ecuación 3N dimensional en 3N ecuaciones de Schrödinger monodimensionales. A cada componente de q (asociada a un modo normal de vibración) le corresponde un conjunto de funciones de onda y valores propios del oscilador armónico que se resuelven como la raíz cuadrada de las constantes de fuerza (que aparecen en la matriz Hessiana) respecto a las masas atómicas.

Se debe tener en cuenta dos aspectos esenciales: i) el cálculo de frecuencia debe realizarse sobre geometrías de mínima energía, y ii) se deben de realizar al mismo nivel de teoría que los cálculos de geometría, para que la interpretación de resultados sea coherente.

La asignación de las intensidades IR y Raman a sus correspondientes modos normales de vibración, nos proporcionará también una valiosa información adicional en la caracterización de los espectros. Las intensidades IR se van a calcular a partir de segundas derivadas mixtas de la energía, respecto al movimiento de vibración y respecto al campo eléctrico externo, lo que nos permitirá estimar los cambios en el

2. Metodología

momento dipolar con la vibración. Las intensidades Raman son más costosas de calcular porque, para predecir los cambios en la polarizabilidad molecular con la vibración, se requieren derivadas mixtas de tercer orden.

2.4.5. Cálculo de propiedades ONL

Los cálculos mecanocuánticos actuales sirven de gran ayuda en el establecimiento de las relaciones estructura-actividad óptica no lineal. Los cálculos de hiperpolarizabilidades (β) se pueden dividir en dos grupos: cálculos acoplados (Finite Field, CPHF) ó métodos perturbados (SOS). Los métodos acoplados incluyen explícitamente el campo eléctrico en el hamiltoniano electrónico:

$$H = H_0 - \mu E$$

el término $(-\mu E)$ describe la interacción del el campo estático uniforme externo con la estructura electrónica del sistema.

El método de campo finito (FF) resuelve las derivadas numéricamente, primero calcula la energía del sistema en ausencia de campo eléctrico y después, calcula el nuevo hamiltoniano que sí incluye la perturbación para obtener la nueva energía del sistema. Este cálculo requiere de gran cantidad de recursos computacionales, aunque empleando FF-AM1 se han obtenido buenos resultados de β .^[60]

El desarrollo de las técnicas de gradiente analítico, en su origen desarrolladas por Pulay,^[61] abrieron el camino de nuevos métodos como CPHF (Coupled-Perturbed Hartree-Fock) que ya incluyen la resolución

analítica de las derivadas. En estos cálculos se debe tener presente que para predecir correctamente los valores de β se requiere emplear conjuntos de funciones de base de polarización y difusas, ya que la hiperpolarizabilidad es muy sensible a la distribución electrónica de las capas más externas.

Por otro lado, los métodos desacoplados se proponen como alternativa a los métodos que incluyen directamente el efecto del campo aplicado en el hamiltoniano y, se basan en el cálculo de la respuesta ONL de acuerdo a la teoría de perturbación dependiente del tiempo.

Para el cálculo de los valores de $\mu\beta$ de los compuestos presentados en este trabajo se ha utilizado la aproximación CPHF sobre geometrías optimizadas empleando DFT. El hecho de que los valores β medidos experimentalmente están referidos a fase acuosa, mientras los cálculos consideran la molécula aislada y en fase gas, supone una limitación para la correlación de los valores teóricos y experimentales. No obstante, la interpretación de estos datos nos va a servir de clara ayuda para establecer tendencias; como por ejemplo, para reproducir el efecto que las distintas modificaciones estructurales ejercen sobre la respuesta ONL de segundo orden.

2.4.6. Obtención y tratamiento de los cálculos teóricos

Para la resolución de problemas relacionados con la química, objetivo primordial de la química computacional, se requiere la realización de cálculos intensivos. El ordenador será la herramienta “experimental” en la cual nos basaremos para llevarlos a la práctica.

2. Metodología

Asimismo, también se requerirá una serie de programas que facilitan la aplicación de las distintas metodologías de aproximación al problema y nos permitirán tratar los resultados obtenidos.

A continuación, se presentan las distintas **estaciones de trabajo** empleadas para realizar los cálculos que se presentan en este trabajo:

- PICASSO: es un ordenador SGI Origin-2000 que dispone de 16 procesadores MIPS R10000 a 196 MHz. La memoria principal compartida entre todos los procesadores es de 4096 MB. Utiliza la versión 6.5.3 del sistema operativo IRIX.
- JEN50: es un ordenador SGI Origin-3800 que dispone de 128 procesadores MIPS R14000 a 600 MHz. Dispone de 128 GB de memoria y emplea el sistema operativo IRIX.
- ESTACIONES DE PC: ordenadores personales que disponen de 1 procesador Pentium IV a 3.2 GHz. La memoria RAM es de 512 Mb, el disco duro dispone de 160 GB y el sistema operativo es Windows XP.

Entre los **programas empleados** destacan:

- GAUSSIAN^[62]: es un paquete de programas conectados para llevar a cabo diferentes tipos de cálculos. Incluye todos los métodos ab initio comunes, muchos métodos semiempíricos y los métodos DFT.
- MOLDEN^[63]: es un programa para visualizar densidades

moleculares a partir de programas *ab initio* como Gaussian, leyendo la información necesaria de los ficheros de salida. Es capaz de visualizar orbitales moleculares, densidad electrónica y la densidad molecular menos la densidad atómica, así como de animar caminos de reacción y vibraciones moleculares.

- GAUSSVIEW^[64]: es una interfaz gráfica avanzada diseñada para facilitar la preparación de los cálculos de Gaussian 98 ó 03 y el análisis gráfico de los resultados del programa. Incluye además un modelizador molecular en tres dimensiones. Algunos de los resultados que se pueden analizar utilizando GaussView son: estructuras moleculares optimizadas, orbitales moleculares, superficies de densidad.
- MOLEKEL^[65]: es un programa gráfico que permite obtener representación de orbitales moleculares.
- CONVOL 1.4^[66]: es un programa gráfico que permite obtener representaciones de un espectro a partir de datos de posición e intensidad de las bandas obtenidas en un cálculo teórico

2.5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] (a) J.M. Hollas, *Modern Spectroscopy*, John Wiley & Sons, 1992; (b) N.B. Colthup, L.H. Daly, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academia Press, 1975; (c) C.N. Banwell, E.M. McCash, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, McGraw-Hill, 1994; (d) A. Requena, J. Zúñiga, *Espectroscopía*, Pearson (Prentice Hall), 2004; (e) D.C. Harris, M.D. Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy. An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*, Dover Publications, 1989.
- [2] F. Steybe, F. Effenberger, S. Beckmann, P. Krämer, C. Glania, R. Wortmann, *Chem. Phys.*, 219 (1997) 317.
- [3] D. Fichou (ed), *Handbook of Oligo-and Polythiophenes*, Wiley, Weinheim, 1999.
- [4] H. Günzler, H.-U. Gremlich, *IR Spectroscopy, An Introduction*, Wiley-VCH, 2002.
- [5] (a) C.V. Raman, K.S. Krishnan, *Nature*, 121 (1928) 501; *id. Proc. Roy. Soc. (London)* 122A (1928) 23; (b) C.V. Raman, *Indian J. Phys.*, 2 (1928) 387; C.V. Raman; K.S. Krishnan, *ibid.*, pág. 399.
- [6] E. Smith, G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy*, John Wiley & Sons, 2005.
- [7] R. Petry, M. Schmitt, J. Popp, *ChemPhysChem*, 4 (2003) 14.
- [8] (a) I. Harada, Y. Furukawa, M. Tasumi, H. Shirakawa y S. Ikeda, *J. Chem. Phys.*, 73 (1980) 4746; (b) Y. Furukawa, T. Arakawa,

- M. Takeuchi, I. Harada, *J. Chem. Phys.*, 81 (1984) 2907.
- [9] (a) E.J. Mele, M.J. Rice, *Phys. Rev. Lett.*, 45 (1980) 926; (b) P. Piaggio, G. Dellapiane, L. Piseri, R. Tubino, C. Taciani, *Solid State Commun*, 50 (1984) 947.
- [10] (a) G. Zerbi, C. Castiglioni, M. Del Zoppo, *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, Wiley-VCH: Weinheim, 1998; (b) C. Castiglioni, M. Gussoni, J.T. López Navarrete, G. Zerbi, *Solid State Commun.*, 65 (1988) 625; (c) J.T. López Navarrete, G. Zerbi, *J.Chem. Phys.*, 94 (1991) 957; (d) V. Hernández, C. Castiglioni, M. Del Zoppo, G. Zerbi, *Phys. Rev. B*, 50 (1994) 9815; (e) E. Agosti, M. Rivola, V. Hernandez, M. Del Zoppo, G. Zerbi, *Synth. Met.*, 100 (1999) 101.
- [11] C. Moreno Castro, M.C. Ruiz Delgado, V. Hernández, S.Hotta, J. Casado, J.T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.*, 116 (2002) 9271.
- [12] V. Hernández, J. Casado, F.J. Ramírez, G. Zotti, S. Hotta, J.T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.*, 104 (1996) 9271.
- [13] V. Hernandez, J. Casado, F. Effenberger, J.T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.*, 112 (2000) 5105.
- [14] C. Castiglioni, M.Gussoni, M. del Zoppo, G. Zerbi, *Solid State Commun*, 82 (1992) 13.
- [15] (a) C. Castiglioni, M. del Zoppo, G. Zerbi, *Phys. Rev. B*, 53 (1996) 13319; (b) M.C. Magnoni, P. Mondini, M. Del Zoppo, C.

2. Metodología

- Castiglioni, G. Zerbi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2 (1999) 1765;
(c) C. Castiglioni, M. Tommasini, G. Zerbi, *J. Mol. Struct.*, 521 (2000) 137.
- [16] (a) A. Sakamoto, Y. Furukawa, M. Tasumi, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 4635; (b) N. Yokonuma, Y. Furukawa, M. Tasumi, M. Kuroda, J. Nakayama, *Chem. Phys. Lett.*, 255 (1996) 431; (c) J. Casado, V. Hernandez, S. Hotta, J.T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.*, 109 (1998) 10419; (d) C. Moreno Castro, M.C. Ruiz Delgado, V. Hernández, Y. Shirota, J. Casado, J.T. López Navarrete, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 7163; (e) J. Casado, R.G. Hicks, V. Hernández, D.J.T. Myles, M.C. Ruiz Delgado, J.T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.*, 118 (2003) 1912.
- [17] (a) J. Casado, V. Hernández, S. Hotta, J.T. López Navarrete, *Adv. Mater.*, 10 (1998) 1258; (b) J. Casado, H.E. Katz, V. Hernández, J.T. López Navarrete, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 2488; (c) J. Casado, L.L. Miller, K.R. Mann, T.M. Pappenfus, V. Hernández, J.T. López Navarrete, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 3597; (d) J. Casado, M.C. Ruiz Delgado, Y. Shirota, V. Hernández, J.T. López Navarrete, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 2637; (e) J. Casado, L.L. Miller, K.R. Mann, T.M. Pappenfus, H. Higuchi, E. Ortí, B. Milián, R. Pou-Amérigo, V. Hernández, J.T. López Navarrete, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 12380.
- [18] (a) V. Hernández, J. Casado, F. Effenberger, J.T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.*, 112 (2000) 5105; (b) M. González, J.L. Segura, C. Seoane, N. Martín, J. Garín, J. Orduna, R. Alcalá, B.

- Villacampa, V. Hernández, J.T. López Navarrete, *J.Org.Chem.*, 66 (2001) 8872; (c) J. Casado, T.M. Pappenfus, L.L. Miller, K.R. Mann, E. Ortí, P.M. Viruela, R. Pou-Amerigo, V. Hernández, J.T. López Navarrete, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 2534; (d) A. Abboto, L. Beverina, S. Bradamante, A. Facchetti, C. Klein, G.A. Pagani, M. Redi-Abshiro, R. Wortmann, *Chem.Eur.J.*, 9 (2003) 1991.
- [19] G. J. Hoiijtink, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 74 (1955) 1525.
- [20] (a) E.R. Brown, R.F. Large, *Physical Methods of Chemistry, Part II A, Techniques of Chemistry 1*, Wiley Interscience, 1971; (b) R.N. Adams, M. Dekker, *Electrochemistry at Solid Electrodes*, 1969.
- [21] (a) O. Hammerich, W.D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.*, 18 (1973) 537; (b) B.S. Jensen, V.D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 5211.
- [22] J. Heinze, J. Mortensen, K. Müllen, R. Schenk, *J. Chem. Soc. Chem.Comm.*, (1987) 701.
- [23] (a) D. Delabouglise, M. Hmyene, G. Horowitz, A. Yassar, F. Garnier, *Adv. Mater.*, 4 (1992) 107; (b) S. Hotta, K. Waragai, *Adv. Mater.*, 5 (1993) 896.
- [24] T. Kuwana, R.K. Darlington, D.W. Leedy, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 2023.
- [25] K. Badeker, *Ann. Phys. (Leipzig)*, 22 (1907) 749.
- [26] P.D. Maker, R.W. Terhune, M. Nisenoff, C.M. Savage, *Phys. Rev. Lett.*, 8 (1962) 21.

2. Metodología

- [27] (a) P. Pulay, G. Fogarasi, G. Pongor, J.E. Boggs, A. Vargha, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 7037; (b) J. Casado, L.L. Miller, K.R. Mann, T.M. Pappenfus, Y. Kanemitsu, E. Ortí, P.M. Viruela, R. Pou-Amérigo, V. Hernández, J.T. López Navarrete, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 3872; (c) J. Casado, V. Hernández, M.C. Ruiz Delgado, R. Ponce Ortiz, J.T. López Navarrete, A. Facchetti, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 13364.
- [28] (a) J.L. Brédas, R.R. Chance, R. Silbey, *J. Phys. Chem.*, 85 (1981) 756; (b) J.L. Brédas, R. Silbey, D.S. Boudreaux, R.R. Chance, *J. Am. Chem.*, 105 (1983) 6555.
- [29] (a) S.S. Zade, M. Bendikov, *J. Org. Chem.*, 71 (2006) 2972; (b) E.D. Glendening, R. Faust, A. Streitwieser, K.P.C. Vollhardt, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 10952; (c) A.A. Fokin, H. Jiao, P.R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 9364; (d) K.S. Kim, P. Tarakeshwar, J.Y. Lee, *Chem. Rev.*, 100 (2000) 4145; (e) K.N. Houk, P.S. Lee, M. Nendel, *J. Org. Chem.*, 66 (2001) 5517.
- [30] J. Beltrán, J. Andrés (eds.), *Química Teórica y Computacional*, Universitat Jaume I, 2000.
- [31] (a) D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 24 (1928) 328; (b) V.A. Fock, *Z. Phys.*, 15 (1930) 126.
- [32] F.P. Cossío, A. Arrieta, B. Lecea, *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, segunda época, abril-junio, (2003) 215.

- [33] (a) C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, 23 (1951) 69; (b) G.G. Hall, *Proc. R. Soc (London)*, A205 (1951) 541.
- [34] C.J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, John Wiley and Sons (2004).
- [35] A. Meckler, *J. Chem. Phys.*, 21 (1953) 1750.
- [36] C. Møller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.*, 46 (1934) 618.
- [37] (a) J. Čížek, *J. Chem. Phys.*, 45 (1966) 4256; (b) J. Čížek, *Adv. Chem. Phys.*, 14 (1969) 35; (c) J. Čížek, J. Paldus, *Int. J. Quantum Chem.*, 5 (1971) 359.
- [38] (a) B.O. Roos, P.R. Taylor, P.E.M. Siegbahn, *Chem. Phys.*, 48(1980) 157; (b) B.O. Roos, *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, 14 (1980) 75.
- [39] (a) M. Merchán, L. Serrano-Andrés, M.P. Fülscher, B.O. Roos, *Multiconfigurational Perturbation Theory: Applications in Electron Spectroscopy*, in *Recent Advances in Multireference Theory*, K. Hirao (ed.) World Scientific Publishing Co.: Singapore, 1999.
- [40] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1999.
- [41] S. Fraga, *Química Teórica: Estructura, Interacciones y Reactividad*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 1987

2. Metodología

- [42] E.R. Davidson, D. Feller, *Chem. Rev.*, 86 (1986) 681.
- [43] (a) T.H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.*, 90 (1989) 1007; (b) R.A. Kendall, T.H. Dunning Jr., R.J. Harrison, *J. Chem. Phys.*, 96 (1992) 6796; (c) D.E. Woon, T.H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 1358.
- [44] M.J.S. Dewar, C. Jie, J. Yu, *Tetrahedron*, 49 (1993) 5003.
- [45] J.F. Reimers, Z.L. Cai, A. Bilić, N.S. Hush, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, (2003) 235.
- [46] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B*, 136 (1964) 864.
- [47] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A*, 140 (1965) 1133.
- [48] (a) J.M. Seminario, P. Politzer (eds), *Modern Density Functional Theory: A tool for chemistry*, Elsevier, 1995; (b) W. Koch, M. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, 2001.
- [49] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B*, 37 (1988) 785.
- [50] P.J. Stevens, J.F. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 11623.
- [51] A. Dreuw, M. Head-Gordon, *Chem. Rev.*, 105 (2005) 4009.
- [52] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, 256 (1996) 454.
- [53] (a) S. Hirata, T.J. Lee, M. Head-Gordon, *Chem. Phys.*, 111

- (1999) 8904; (b) C.P. Hsu, S. Hirata, M.J. Head-Gordon, *Phys. Chem. A*, 105 (2001) 451.
- [54] (a) R. Pou-Amérigo, E. Ortí, M. Merchán, M. Rubio, P. M. Viruela, *J. Phys. Chem. A*, 106 (2002) 631; (b) R. Pou-Amérigo, P.M. Viruela, R. Viruela, M. Rubio, E. Ortí, *Chem. Phys. Lett.*, 352 (2002) 491.
- [55] E. Runge, E.K.U. Gross, *Phys. Rev. Lett.*, 52 (1984) 997.
- [56] J.P. Perdew, K. Burke, M. Enzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 78 (1997) 1396.
- [57] S. Grimme, M. Parac, *Chem. Phys. Chem.*, 3 (2003) 292.
- [58] A. Dreuw, M. Head-Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 4007.
- [59] A.P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 16502.
- [60] C. Dehu, F. Meyers, J.L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 6198.
- [61] P. Pulay, *Mol. Phys.*, 17 (1969) 197.
- [62] Gaussian 98, Revision A.7, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, Jr., R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci,

2. Metodología

C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, B.B. Stefanov, G. Lui, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.

[63] G. Schaftenaar, J.H. Noordik, *J. Comput.-Aided Mol. Design*, 14 (2000) 123.

[64] Gaussview es un programa comercial diseñado por Semichem para Gaussian.

[65] S. Portmann, H.P. Lüthi, *Chimia*, 54 (2000) 766.

[66] Convol, version 1.4, J.M. Junquera-Hernández, Universitat de València, Valencia, 2003.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. SISTEMAS D- π -A

3.1.1. Introducción

En los últimos años, se ha incrementado notablemente la utilización de materiales orgánicos para dispositivos electroópticos en el campo de la óptica no lineal. Como ya habíamos comentado anteriormente, numerosas son las ventajas que avalan el empleo de materiales orgánicos frente a los inorgánicos en este tipo de dispositivos para ONL. Concretamente, para conseguir altas respuestas ONL de segundo orden, los sistemas D- π -A son los compuestos que mejor resultado han dado. En este sentido, cabe destacar que desde la aparición del cromóforo ONL pionero, la molécula 4-(N,N-dimetilamino)-4'-nitroestilbeno (DANS), numerosas han sido las investigaciones centradas en el diseño de nuevos cromóforos para ONL.

La propiedad que determina la respuesta ONL de segundo orden es la primera hiperpolarizabilidad, β , cuyo valor depende de: i) la fortaleza de los grupos dador y aceptor electrónico, y ii) la naturaleza del espaciador conjugado. No obstante, aunque se ha invertido un gran esfuerzo en el desarrollo de nuevos dadores y aceptores,^[1-3] existen pocos estudios sistemáticos que nos permitan establecer la relación existente entre la estructura del espaciador π -conjugado y la hiperpolarizabilidad molecular.

Los espaciadores oligoénicos presentaban altas respuestas ONL^[1] pero, sin embargo, muchos de ellos adolecían de la necesaria

3. Resultados y discusión. Sistemas D- π -A

estabilidad química y fotofísica. Por ello, se procedió a la inclusión de anillos aromáticos (derivados de benceno), observándose una mejora de la estabilidad, a expensas de disminuir la TCI efectiva entre el grupo dador y aceptor electrónico debido a la alta localización π -electrónica intranuclear. Más tarde, debido a su mejor energía de resonancia, se pensó en el empleo de espaciadores oligotiofénicos, que constituyen un buen compromiso entre una TCI eficaz y la imprescindible estabilidad del material.^[2-4]

Por tanto, centrándonos en sistemas push-pull oligotiofénicos, se ha tratado de buscar distintas estrategias para mejorar la deslocalización π -electrónica y la TCI efectiva, de forma que fuese posible optimizar la respuesta ONL de segundo orden a través de un adecuado control del BLA. Una estrategia eficaz para mejorar la deslocalización electrónica consiste en la rigidificación del sistema conjugado.^[5] Es bien conocido que una conformación plana de la molécula favorece la deslocalización, debido a que el solapamiento de los orbitales p_z de átomos adyacentes es máximo cuando tales orbitales son paralelos. Dentro de esta estrategia de planarización de los espaciadores, los Profs. Jean Roncali y Jean-Marie Lehn, de forma independiente, sintetizaron los dos grupos de sistemas D- π -A rigidificados que procederemos a estudiar en esta Tesis. Los compuestos del primer grupo, sintetizados en el grupo del Prof. Jean Roncali, están basados en espaciadores oligotiofénicos rigidificados mediante enlaces covalentes (ditieniletileno “DTE” rigidificado, compuesto **2b** de la Figura 3.1) o a través de interacciones intramoleculares no covalentes entre heteroátomos de anillos adyacentes (3,4-etilendioxitiofeno “BEDOT”, compuesto **5b** de la Figura 3.1).^[6] Estos

compuestos se compararán con sus homólogos de cadena abierta (compuestos **1b** y **4b** de la Figura 3.1) con el propósito principal de discernir el papel de la rigidificación molecular.

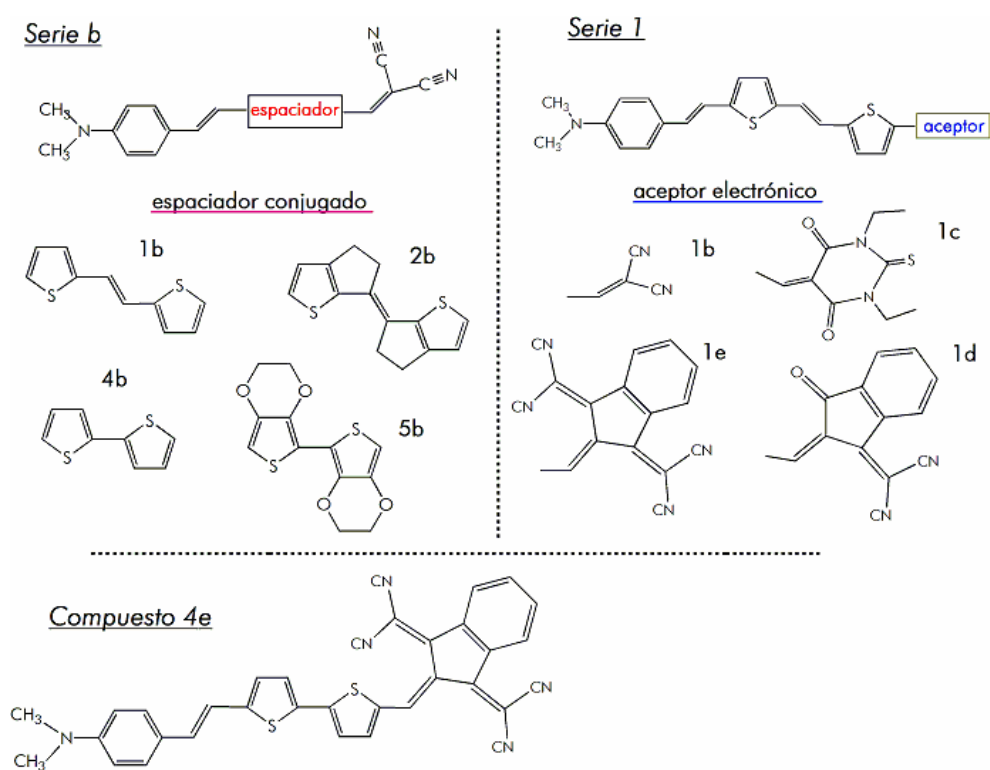


Figura 3.1.- Estructuras de los compuestos D- π -A de la serie b con distintos espaciadores π -conjugados, de la serie 1 con espaciador de cadena abierta DTE y distintos grupos aceptores y del compuesto **4e** con grupo central bitiofénico.

Por otro lado, los compuestos que nos han sido proporcionados por el grupo del Prof. Jean-Marie Lehn están basados en un espaciador central ditienotiofénico (DTT).^[7] Estos compuestos presentan un core con tres átomos de azufre (ricos en electrones y fácilmente polarizables) respecto a los espaciadores bitiofénicos con el mismo número de dobles enlaces. Al mismo tiempo, los cromóforos basados en DTT presentan

3. Resultados y discusión. Sistemas D- π -A

una elevada estabilidad térmica lo que justifica aún más su estudio.^[8] En la Figura 3.2 se presentan las estructuras de estos sistemas.

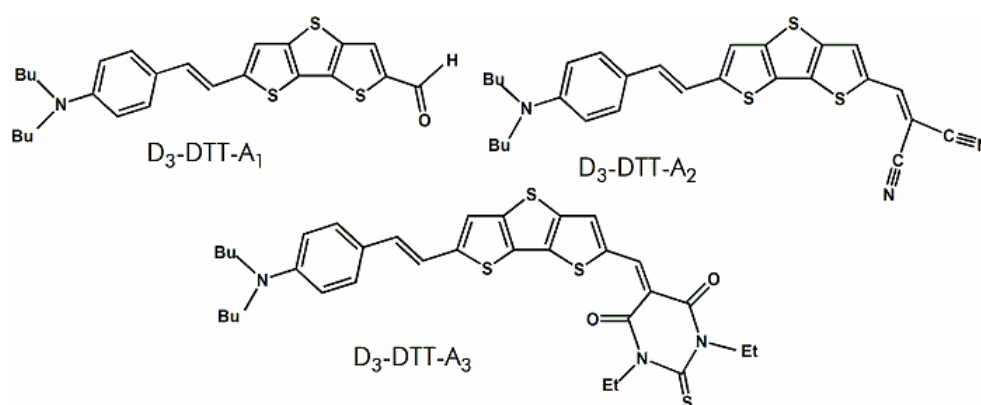


Figura 3.2.- Estructuras de los tres sistemas D- π -A basados en DTT.

3.1.2. Estructura electrónica

3.1.2.1. Espectros UV-Vis y TD-DFT

A) Sistemas D- π -A: series b y 1

En la Figura 3.3 se muestra el espectro UV-Vis del compuesto **4e** y del 2,2'-bitiofeno en CH₂Cl₂. En el espectro de absorción del compuesto push-pull, se observa una primera banda UV de intensidad media en torno a 249 nm, una segunda absorción visible entre 290 y 470 nm con dos máximos diferentes (339 y 407 nm) y, por último, una tercera absorción intensa y muy ancha, que se extiende desde 500 a 800-850 nm con un máximo a 714 nm. En contraste con el espectro electrónico registrado para el 2,2'-bitiofeno, en el que se observa una sólo banda de absorción (304 nm) asociada a la transición π - π^* , la interacción D/A

(dador/aceptor) con el espaciador bitiofénico conlleva la aparición de bandas intensas, anchas y con notable solvatocromismo en la región Vis-NIR del espectro. Esta descripción general es consistente con una banda tipo TCI que será característica en toda la serie de compuestos D- π -A. Esta banda de TCI se desplazará hacia el rojo en mayor o menor grado, en función del acoplamiento electrónico entre los tres grupos interaccionantes *dador-espaciador-aceptor*.

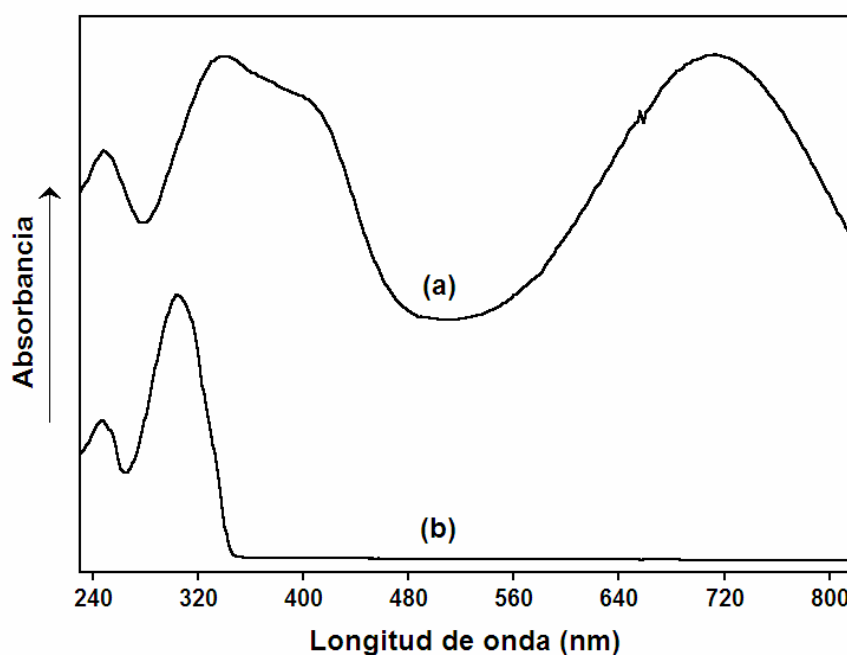


Figura 3.3.- Espectros de absorción del compuesto **4e** (a) y del 2,2'-bitiofeno (b) en CH_2Cl_2 .

Los valores de los máximos de absorción de los espectros electrónicos registrados en dioxano, CH_2Cl_2 y DMSO para todos los cromóforos de este grupo se resumen en la Tabla 3.1. Comparando los datos obtenidos para el **1b** y el **2b**, se observa un desplazamiento batocrómico con la rigidificación covalente del espaciador (40 nm en

3. Resultados y discusión. Sistemas D- π -A

dioxano y 54 nm en CH_2Cl_2 y DMSO). Esto nos indica que con la rigidificación del espaciador se produce un aumento de la TCI desde el grupo dador al aceptor electrónico. Asimismo, con la rigidificación no covalente del espaciador, al pasar de **4b** a **5b**, el máximo de absorción se desplaza hacia el rojo (45 nm en dioxano, 40 nm en CH_2Cl_2 y 44 nm en DMSO). Este efecto es debido a las interacciones intramoleculares no covalentes entre los heteroátomos de azufre y oxígeno de anillos adyacentes, las cuales favorecen la conformación planar molecular; fenómeno que persiste en gran medida en disolución.

Tabla 3.1.- Máximos de absorción electrónica (λ_{max}) para los cromóforos de la serie b y serie 1, en disoluciones de dioxano, CH_2Cl_2 y DMSO.

Compuesto	Dioxano ^[a]	CH_2Cl_2 ^[a]	DMSO ^[a]
1b	544	560	560
2b	584	614	615
4b	528	548	550
5b	573	588	594
4e	693	714	-
1c	588	606	609
1d	638	656	664
1e	700	720	698

^[a]Valores de $\lambda_{\text{máx}}$ en nm.

Si comparamos entre sí los sistemas rigidificados **2b** y **5b**, se observa que el cromóforo **2b** con espaciador DTE rigidificado covalentemente presenta un desplazamiento batocrómico relativo (11 nm) respecto al sistema **5b** con espaciador bietilendioxitiofénico (BEDOT).

Respecto a los compuestos de la serie 1, que contienen el mismo dador y el mismo espaciador electrónico DTE, se observa un desplazamiento batocrómico de los máximos de absorción al aumentar la fortaleza del grupo aceptor siguiendo la secuencia **1b**, **1c**, **1d** y **1e**; por ejemplo, en CH₂Cl₂ la banda de TC se desplaza 46 nm hacia el rojo al pasar de **1b** a **1c** y hasta 64 nm de **1d** a **1e**. Asimismo, esta tendencia también se observa al pasar del compuesto **4b**, con grupo aceptor malonitrilo, al **4e** con grupo aceptor de mayor afinidad electrónica, desplazándose el correspondiente máximo de absorción en CH₂Cl₂ desde 548 nm a 714 nm.

Las transiciones electrónicas calculadas empleando metodología TDDFT//B3LYP/6-31G* siguen una tendencia muy acorde con los resultados obtenidos experimentalmente (ver Tabla 3.2). En concreto, se predice el desplazamiento batocrómico experimental anteriormente observado en función de la fortaleza del aceptor, así como la intensidad típica (fuerza de oscilador) de estas bandas de TCI. En todos los casos, la absorción electrónica más intensa está asociada a una transición entre el estado fundamental y el primer estado excitado, descrita a través del tránsito monoelectrónico HOMO→LUMO. Asimismo, el máximo de la segunda absorción visible que se extiende aproximadamente desde 300 a 500 nm, se puede asociar al tránsito monoelectrónico

3. Resultados y discusión. Sistemas D- π -A

HOMO $\rightarrow$ LUMO+1. Esta banda correlaciona con la absorción registrada a 304 nm en 2,2'-bitiofeno, asociada al tránsito HOMO $\rightarrow$ LUMO. La estabilización del LUMO+1 en los sistemas push-pull respecto al LUMO de oligotiofenos apolares α -sustituidos (2,2'-bitiofeno), junto con la topología de los correspondientes orbitales moleculares, justifica la correlación entre ambos tránsitos electrónicos.

Tabla 3.2.- Comparación de los valores teóricos y experimentales de los máximos de absorción electrónica para los compuestos de la serie b; f=fuerza del oscilador.

Compuesto	$\Delta E_{\text{exp}}(\text{eV})^{[a]}$	$\Delta E_{\text{B3LYP/6-31G}^*}(\text{eV})$	Descripción
1b	2.21	1.95 ($f = 1.30$)	H $\rightarrow$ L
1c	2.04	1.90 ($f = 1.51$)	H $\rightarrow$ L
1d	1.89	1.73 ($f = 1.36$)	H $\rightarrow$ L
1e	1.72	1.60 ($f = 1.35$)	H $\rightarrow$ L

^[a]en CH₂Cl₂.

B) Sistemas D- π -A basados en DTT

En la Figura 3.4 se muestran los espectros UV-Vis en CH₂Cl₂ de los compuestos D-DTT-A sometidos a estudio. Se comprueba la presencia en todos ellos de una banda intensa, en torno a 300 y 400 nm, de aparente estructura vibrónica con dos máximos distintos y, una banda de absorción muy intensa y bastante ancha, que se extiende desde 400 a 550 nm en D₃-DTT-A₁ y desde 550 hasta 800 nm en D₃-DTT-A₃. Estos datos contrastan con el espectro electrónico registrado para el DTT, en el que se observa una sólo banda de absorción (≈ 300 nm) con estructura vibrónica (282, 290 y 298 nm). Por tanto, al igual que ocurría en el

primer grupo de sistemas push-pull anteriormente estudiado, la sustitución de las posiciones terminales del espaciador conjugado con un grupo dador y aceptor electrónico conlleva la aparición de una banda de TCI, de nuevo indicativa y altamente sensible al acoplamiento D/A.

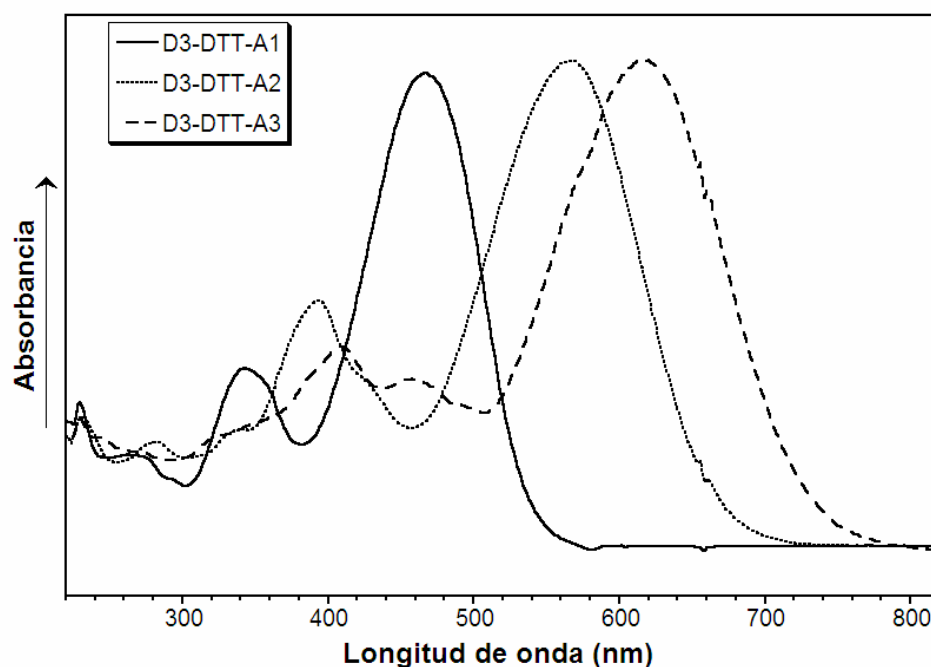


Figura 3.4.- Espectros de absorción de los compuestos D-DTT-A en CH_2Cl_2 .

En la Tabla 3.3 se muestra el máximo de absorción de los tres cromóforos y del **DTT** en CH_2Cl_2 y DMF, respectivamente. Tal y como era de esperar, la absorción electrónica de menor energía se desplaza hacia el rojo a medida que aumenta la fortaleza del grupo aceptor (el carácter aceptor aumenta en el siguiente orden $A_1 < A_2 < A_3$).

3. Resultados y discusión. Sistemas D- π -A**Tabla 3.3.-** Máximos de absorción electrónica (λ_{max}) para los cromóforos D-DTT-A y para el DTT, en CH_2Cl_2 y DMF.

Compuesto	$\text{CH}_2\text{Cl}_2^{[a]}$	DMF ^[a]
D ₃ -DTT-A ₁	470	470
D ₃ -DTT-A ₂	570	556
D ₃ -DTT-A ₃	622	610
DTT	282, 290, 298	

^[a]Valores de $\lambda_{\text{máx}}$ en nm.

Otro rasgo característico de una banda de TC es el desplazamiento hacia mayor o menor longitud de onda al cambiar la polaridad del disolvente. El compuesto D₃-DTT-A₁ presenta solvatocromismo positivo (desplazamiento batocrómico) al aumentar la polaridad del disolvente, mientras que los compuestos D₃-DTT-A₂ y D₃-DTT-A₃ muestran solvatocromismo negativo. Este efecto se justifica asumiendo que conforme mayor sea la polaridad del disolvente, más se estabiliza el estado de separación de carga o forma zwitteriónica (ver esquema a de Figura 3.5). Un solvatocromismo positivo indicaría que la forma aromática predomina en el estado fundamental y la zwitteriónica en el estado excitado, mientras que el solvatocromismo negativo indicaría justamente lo contrario (ver esquema b de Figura 3.5).^[9]

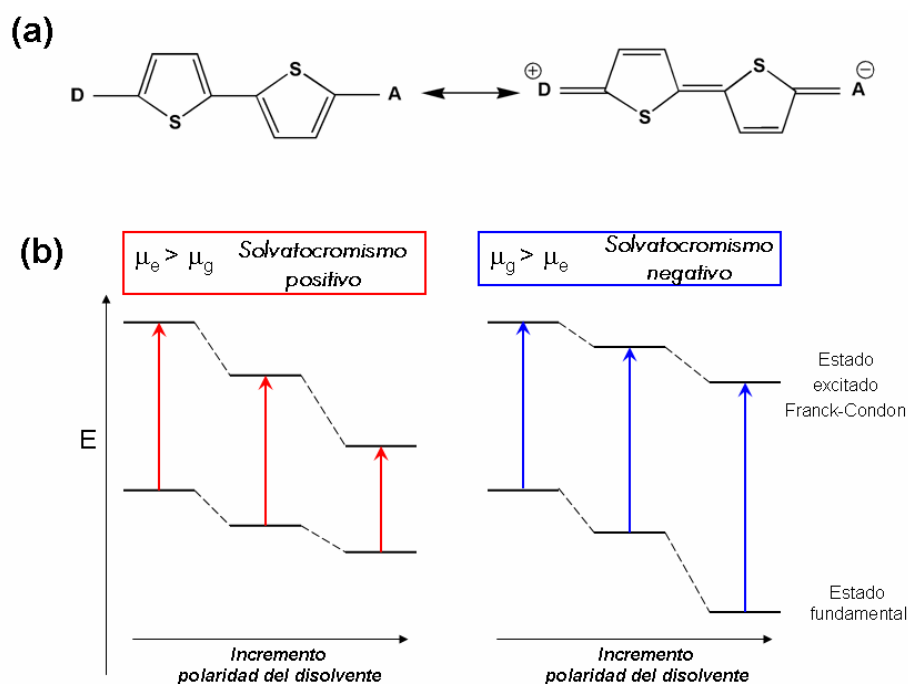


Figura 3.5.- Formas límites de resonancia: aromática y zwitteriónica, en oligotiofenos push-pull (a). Representación cualitativa del efecto del disolvente en la energía de la transición electrónica de solutos dipolares en disolventes polares (b). El parámetro μ_g hace referencia al momento dipolar del estado fundamental y μ_e corresponde al del estado excitado.

En la Tabla 3.4 se presentan los resultados de los espectros electrónicos calculados mediante TDDFT//B3LYP/6-31G** a partir de las geometrías optimizadas. Hay que señalar que los cálculos de mínima energía de todos los cromóforos D-DTT-A se han llevado a cabo considerando el grupo dador electrónico *N,N*-dimetilanilina, en lugar de *N,N*-dibutylanilina, con el objetivo de reducir el coste computacional requerido. Se ha decidido conservar la nomenclatura de todos los sistemas para facilitar la comprensión de los resultados.

3. Resultados y discusión. Sistemas D- π -A**Tabla 3.4.-** Estudio comparativo de los valores teóricos y experimentales de los máximos de absorción electrónica; f =fuerza del oscilador.

Compuesto	$\Delta E_{\text{exp}}(\text{eV})^{[a]}$	$\Delta E_{\text{B3LYP/6-31G}^{**}}(\text{eV})$	Descripción
D ₃ -DTT-A ₁	2.66	2.58 ($f = 1.29$)	H $\rightarrow$ L
D ₃ -DTT-A ₂	2.18	2.16 ($f = 1.28$)	H $\rightarrow$ L
D ₃ -DTT-A ₃	2.00	2.10 ($f = 1.51$)	H $\rightarrow$ L

^[a] En CH₂Cl₂.

Los cálculos presentan una magnífica concordancia con los datos experimentales y predicen una única transición electrónica intensa para todos los sistemas D-DTT-A, asociadas a la excitación monoelectrónica desde el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) al orbital molecular desocupado más bajo en energía (LUMO). Esta descripción es similar a la descrita anteriormente para los compuestos push-pull de las series b y 1.

3.1.2.2. Diagramas de energía y OMs frontera

En la Figura 3.6 se representan los orbitales moleculares frontera (HOMO y LUMO) involucrados en la transición electrónica con carácter de TCI, para algunos sistemas push-pull representativos. Podemos observar que, para un OM frontera determinado, la distribución de la densidad electrónica a lo largo del esqueleto conjugado es muy similar en los tres compuestos D- π -A elegidos. El HOMO tiene naturaleza π -electrónica y está deslocalizado a lo largo del esqueleto C=C/C-C y sobre el grupo dador electrónico, con una menor contribución de la

unidad tiofénica ligado al grupo aceptor. En cambio el LUMO está deslocalizado fundamentalmente sobre el grupo aceptor y se extiende sobre el espaciador (principalmente en el tiofeno ligado al aceptor). Por lo tanto, la transición HOMO-LUMO implica un desplazamiento de densidad electrónica desde el grupo dador electrónico que incluye la unidad tiofénica más cercana al mismo, hacia el grupo aceptor involucrando al dominio del espaciador adyacente. También se observa un solapamiento HOMO-LUMO en el centro del espaciador que ayuda a mejorar la respuesta ONL de estos materiales y facilita la TCI.

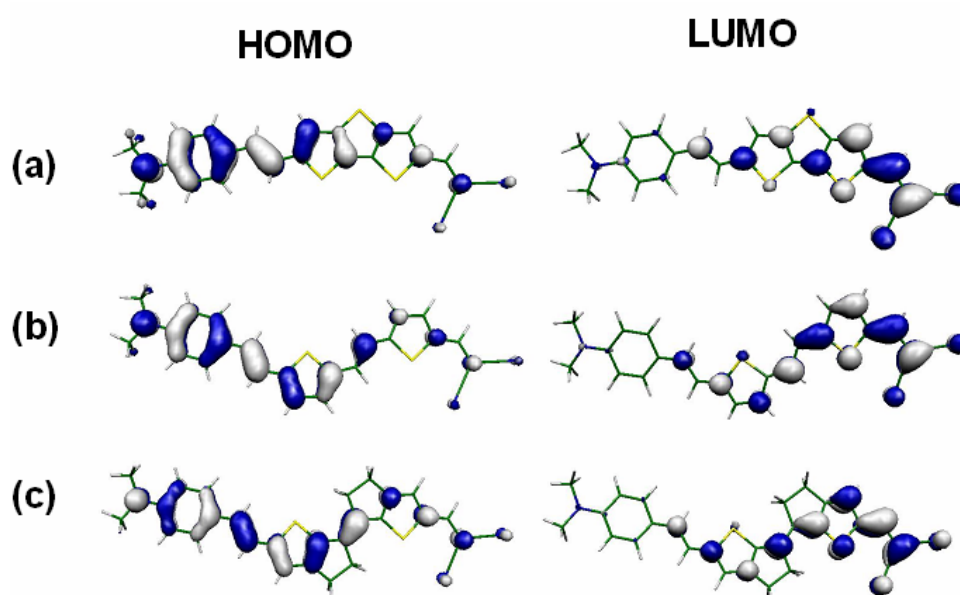


Figura 3.6.- Topologías de los orbitales moleculares frontera HOMO y LUMO de: D₃-DTT-A₂ (a); 1b (b) y 2b (c).

La evolución de las propiedades ópticas tras el enlace de un determinado par D/A a un cierto espaciador también se puede racionalizar estudiando la evolución de las posiciones energéticas de los orbitales frontera. En la Figura 3.7, podemos ver como la unión de un

3. Resultados y discusión. Sistemas D- π -A

grupo aceptor a la posición α terminal del DTT disminuye las energías relativas del HOMO y LUMO, afectando más a este último, y estrechando por consiguiente el gap electrónico. Al contrario, la monosustitución del DTT con el grupo dador *N,N*-dibutilanilina, desestabiliza el HOMO mientras que provoca el efecto contrario sobre el LUMO, observándose de nuevo una disminución del gap HOMO-LUMO. Por último, la disustitución de las dos posiciones terminales del DTT con grupos dadores y aceptores electrónicos desestabiliza el HOMO pero estabiliza aún más el LUMO, dando lugar a una mayor disminución del gap HOMO-LUMO que en los correspondientes compuestos monosustituídos.

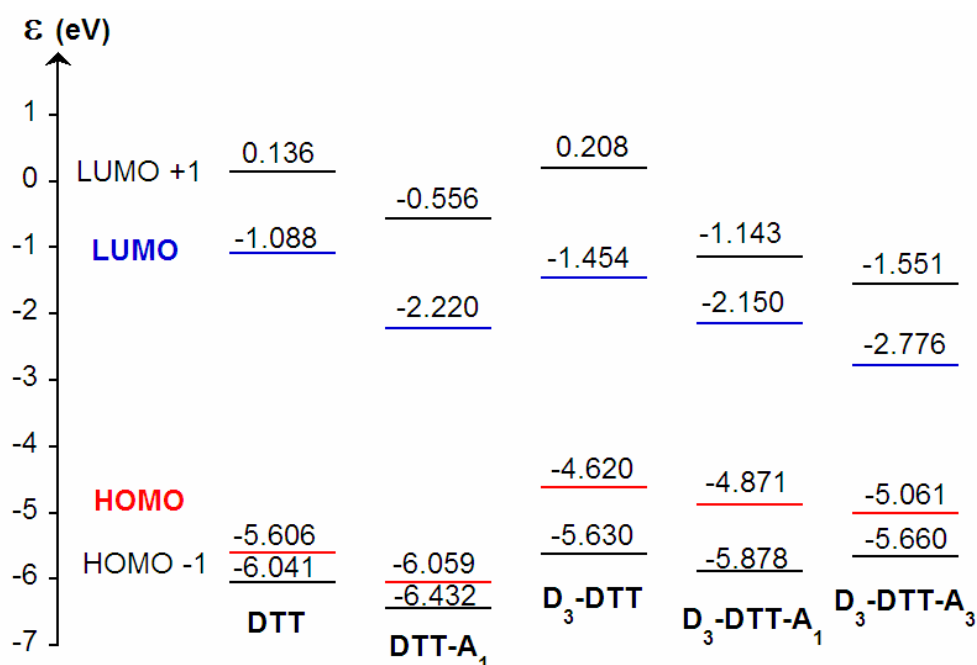


Figura 3.7.- Diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares frontera de algunos de los compuestos basados en DTT con diferente perfil de sustitución.

Asimismo, la reducción del gap HOMO-LUMO se hace más patente conforme aumenta la fortaleza del aceptor (ver Figura 3.7). Estos datos avalan el pronunciado desplazamiento batocrómico del máximo de absorción (152 nm) al pasar del compuesto **D₃-DTT-A₁**, con grupo aceptor carbaldehído, al **D₃-DTT-A₃** con grupo aceptor ditietiltiobarbitúrico (datos en CH₂Cl₂: 470 nm en **D₃-DTT-A₁** y 622 nm en para **D₃-DTT-A₃**).

3.1.2.3. Efecto de la TCI en la distribución electrónica

En los sistemas sustituidos asimétricamente D- π -A, para que se produzca una TCI efectiva entre los grupos laterales, el espaciador debe contribuir a la deslocalización de la nube electrónica a lo largo del sistema π -conjugado. Una TCI efectiva conlleva una fuerte polarización del esqueleto conjugado, con la aparición de un momento dipolar pronunciado, así como una modificación sustancial de la geometría molecular del espaciador conjugado en el estado fundamental (con un aumento del peso de la forma zwitteriónica o de separación de carga, véase esquema a en Figura 3.5). Los cálculos DFT nos han permitido obtener la distribución de cargas atómicas naturales sobre los grupos laterales y el espaciador central.^[10]

En el caso de los compuestos push-pull de la serie 1, los cálculos de cargas naturales nos revela que la carga sobre el grupo aceptor es 2.5 veces mayor que la calculada para el grupo dador en las moléculas **1c** y **1e** (ver Figura 3.8). Teóricamente se predice una alta polarización del espaciador π -conjugado, al concentrar éste entre el 65-80% de la carga neta positiva neta de toda la molécula. Asimismo, el momento dipolar

3. Resultados y discusión. Sistemas D- π -A

electrónico del estado fundamental aumenta desde 11.3 D para la molécula **1c** hasta 17.3 D para el cromóforo **1e**. Se observa por tanto, que el aumento de la fortaleza del grupo aceptor favorece una mayor polarización del esqueleto conjugado.

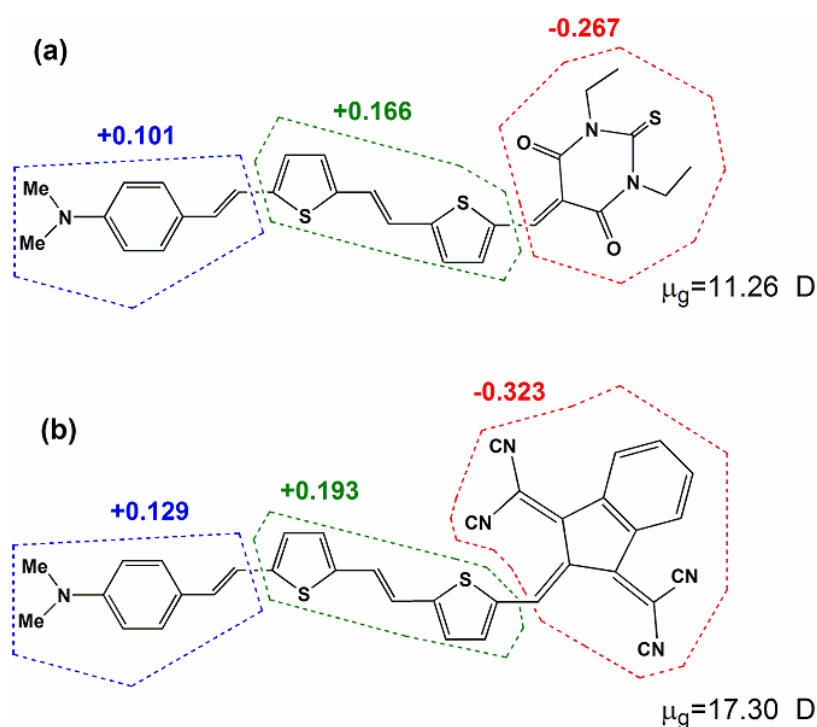


Figura 3.8.- Distribución de cargas atómicas naturales B3LYP/6-31G* sobre los distintos dominios moleculares y momento dipolar del estado fundamental (μ_g) de **1c** (a) y **1e** (b).

En la Figura 3.9 podemos observar que para los sistemas D-DTT-A el exceso de carga sobre el grupo aceptor prácticamente duplica la soportada por el grupo dador, y que el espaciador se encuentra altamente polarizado, albergando aproximadamente el 40-50% de la carga positiva de todo el cromóforo. Por otro lado, si observamos la distribución de cargas en el espaciador DTT, se deduce que las unidades tiofénicas externas unidas al grupo dador y aceptor electrónico presentan

una polarización asimétrica (por ejemplo, en el caso del D_3 -DTT- A_3 estos anillos albergan -0.205 y -0.117 e, respectivamente). En cambio, en el DTT sin sustituir la carga neta para cada anillo tiofénico externo adquiere un mismo valor igual a -0.491 e. Por último, la distribución de cargas naturales pone en evidencia la escasa participación del átomo de azufre central en la TCI, ya que la carga sobre este átomo ($\approx +0.450$ e) no varía sustancialmente al pasar de un cromóforo a otro; esto puede ser una consecuencia de la menor incidencia de la sustitución en β de los anillos de tiofeno.

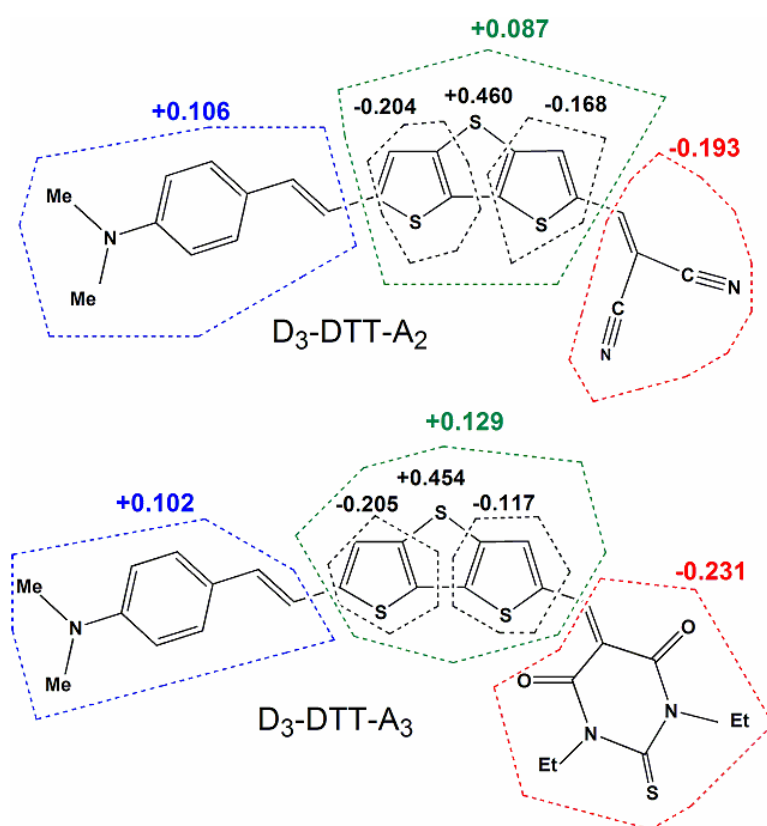


Figura 3.9.- Distribución de cargas atómicas naturales DFT//B3LYP/6-31G** sobre los distintos dominios moleculares de los cromóforos D_3 -DTT- A_2 y D_3 -DTT- A_3 .

3.1.3. Estructura molecular

3.1.3.1. Espectros Raman. Comparación experimental frente a teórico

A) Sistemas D- π -A: serie b

Los espectros Raman de los sistemas D- π -A de la serie b se muestran en la Figura 3.10, y los de sus correspondientes espaciadores π -conjugados se presentan en la Figura 3.11.

La banda más intensa del espectro Raman de cada uno de los espaciadores se registra a 1419 cm^{-1} (espaciador DTE), 1423 cm^{-1} (espaciador DTE rigidificado covalentemente), 1442 cm^{-1} (espaciador bitiofénico) y 1452 cm^{-1} (espaciador BEDOT). Esta banda, asociada a la línea B, muestra un desplazamiento hacia menor frecuencia con la sustitución D/A, observándose a 1411 cm^{-1} (**1b**), 1400 cm^{-1} (**2b**), 1428 cm^{-1} (**4b**) y 1430 cm^{-1} (**5b**). Este hecho experimental corrobora la existencia de una relajación estructural del esqueleto conjugado C=C/C-C, como consecuencia de la interacción *dador-espaciador-aceptor* con carácter de TCI. Como podemos observar, este efecto es aún más pronunciado en **2b** y **5b**, en los que la línea B sufre un desplazamiento de -23 y -22 cm^{-1} respecto al espaciador sin sustituir, en concordancia con la mayor TCI (observada en la sección anterior) debida a la rigificación del espaciador.

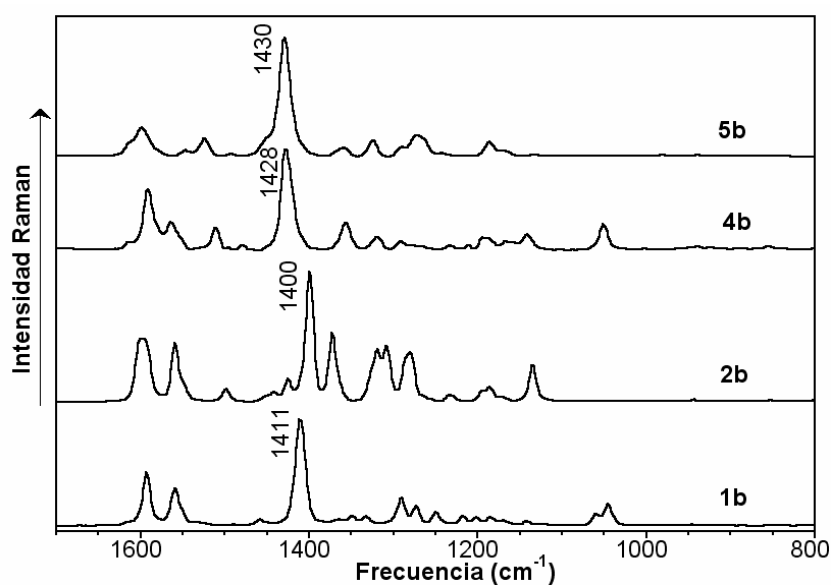


Figura 3.10.- Espectro Raman de los sistemas D- π -A de la serie b.

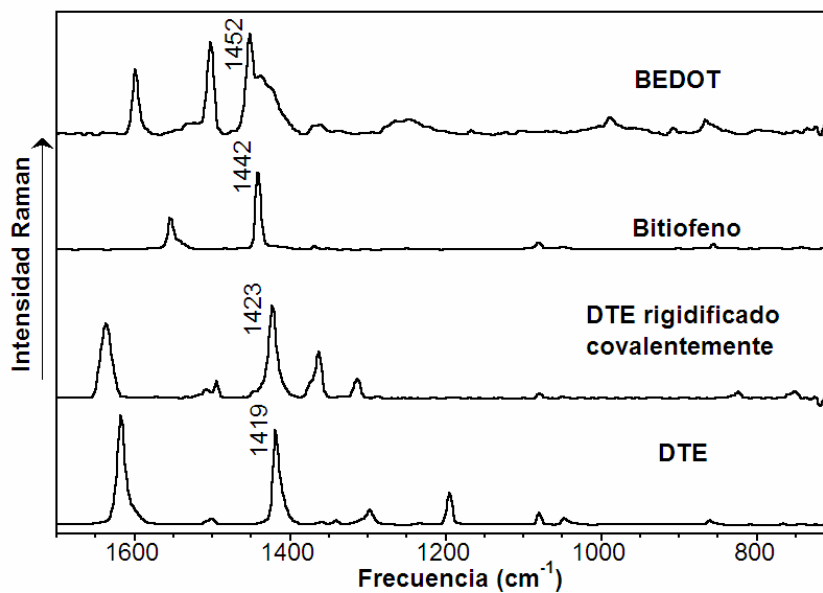


Figura 3.11.- Espectro Raman de los espaciadores π -conjugados de la serie b: ditieniletileno de cadena abierta (DTE), ditieniletileno rigidificado covalentemente, bitiofeno y bietilendioxitiofeno (BEDOT).

B.1) Asignación de espectros: caso del compuesto 4b

En esta sección analizaremos en mayor detalle los cambios en el espectro Raman en función de la sustitución D/A del espaciador, con el objetivo de estudiar la relajación estructural que acompaña a la TCI y su incidencia en el espectro Raman. En la Figura 3.12 podemos comprobar la excelente correlación entre el espectro experimental y el correspondiente teórico obtenida para el compuesto **4b**. Este estudio comparativo nos asegura una asignación fiable del espectro experimental (véase Tabla 3.5 para asignación de frecuencias y Figura 3.13 para la descripción precisa de algunos modos normales).

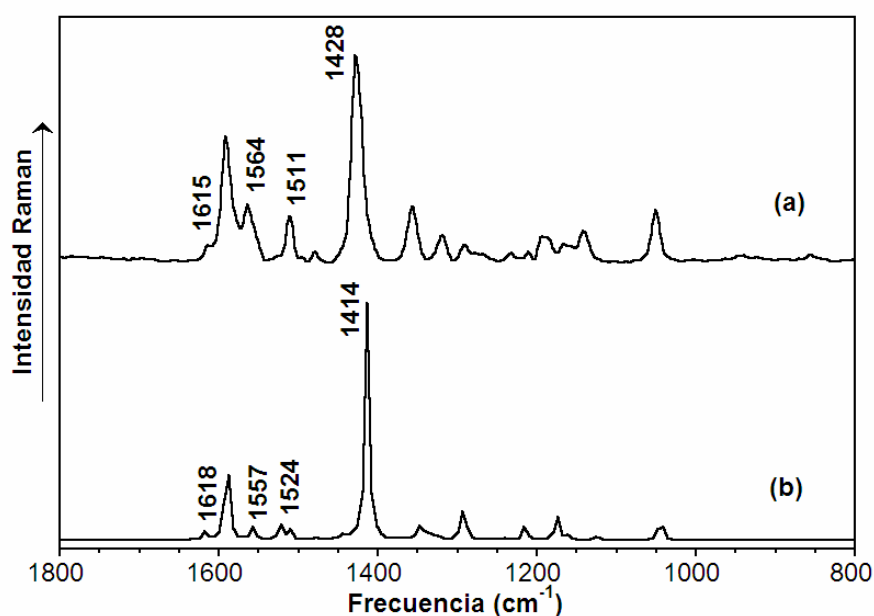
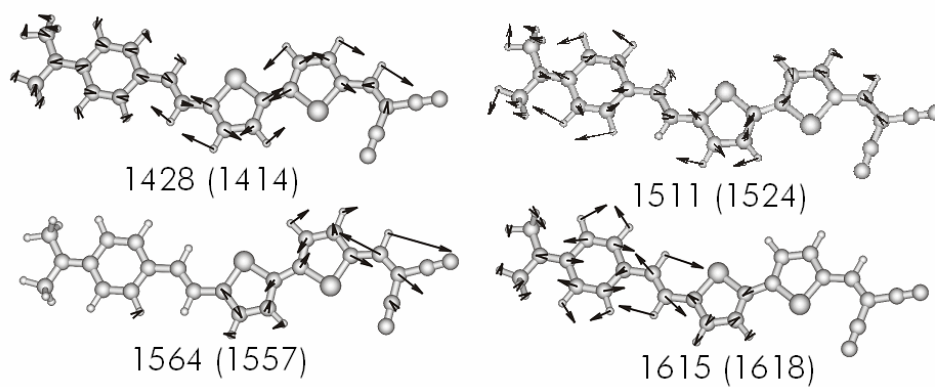


Figura 3.12.- Espectro Raman experimental (a) y teórico DFT//B3LYP/6-31G* (b) del compuesto **4b**.

Tabla 3.5.- Asignación y correlación entre las frecuencias IR y Raman del compuesto **4b**.

ν_{IR}	ν_{Raman}	Asignación
2216	-	$\nu(C\equiv N)$
2204	-	$\nu(C\equiv N)$
1611	1615	$\nu_{dador}(C=C)$
1602	1592	$\nu_{fenilo}(C=C)$
1566	1564	$\nu_{aceptor}(C=C)$
1514	1511	$\nu_a(C=C)$
1479	1479	$\nu_s(C=C)$
1421	1428	$\nu_s(C=C/C-C)$

**Figura 3.13.-** Autovectores teóricos calculados (DFT//B3LYP/6-31G*) asociados a las principales vibraciones de esqueleto del compuesto **4b**. Los valores de las frecuencias experimentales y teóricas (entre paréntesis) se expresan en cm^{-1} .

3. Resultados y discusión. Sistemas D- π -A

A 1615 cm^{-1} y 1564 cm^{-1} , se observan y asignan las bandas Raman debidas a las tensiones de los dos grupos vinílicos de **4b**. La variaciones en frecuencia para la vibración $\nu(\text{C}=\text{C})$ vinilénica se puede asociar a la distinta naturaleza de la interacción del grupo dador y aceptor con estos dobles enlaces. Este efecto también se relaciona con la diferente quinoidización de los anillos tiofénicos del espaciador, cuyas geometrías moleculares serán analizadas en la sección siguiente. Con ayuda de esta asignación, se puede dar explicación a la presencia de dos dominios moleculares diferentes en el espaciador conjugado, presente en todos los compuestos D- π -A estudiados.

La banda registrada a 1511 cm^{-1} se asigna a la línea A característica de oligotiofenos α -sustituídos, su autovector correspondiente nos indica que se trata de una vibración de tensión ($\text{C}=\text{C}$) asimétrica respecto a la simetría local del anillo tiofénico (ver Figura 3.13). Por último, como habíamos comentado anteriormente, la banda más intensa del espectro Raman observada a 1428 cm^{-1} , corresponde a la línea B. Como se deduce de su correspondiente autovector (ver Figura 3.13), la línea B se describe como una vibración de tensión simétrica que involucra a todo el esqueleto $\text{C}-\text{C}/\text{C}=\text{C}$. El desplazamiento hacia menor energía de esta banda respecto al bitiofeno sin sustituir (1442 cm^{-1}) es una prueba de la relajación estructural del esqueleto conjugado tras la sustitución D/A.

B) Sistemas D- π -A basados en DTT

En primer lugar, analizaremos el espectro Raman del espaciador **DTT** mostrado en la Figura 3.14. El espectro experimental del **DTT** se caracteriza por su simplicidad, destacando la presencia de dos bandas

intensas a 1464 y 1436 cm^{-1} . De nuevo el espectro Raman teórico calculado nos permite asignar fiablemente el espectro experimental. La primera banda se relaciona con la teórica a 1470 cm^{-1} y corresponde a un modo de tensión asimétrico [$\nu_{\text{asim}}(\text{C}=\text{C})$] de las unidades tiofénicas externas, relacionado con la línea A de oligotiofenos α -sustituidos. La segunda banda registrada a 1436 cm^{-1} se correlaciona con la calculada a 1426 cm^{-1} y puede describirse como una vibración de tensión simétrica [$\nu_{\text{sim}}(\text{C}=\text{C})$] deslocalizada en todos los enlaces C=C/C-C de la molécula (ver su correspondiente autovector en la Figura 3.14). Al igual que la línea A, este modo de vibración tiene su homólogo en oligotiofenos abiertos lineales en la línea B.

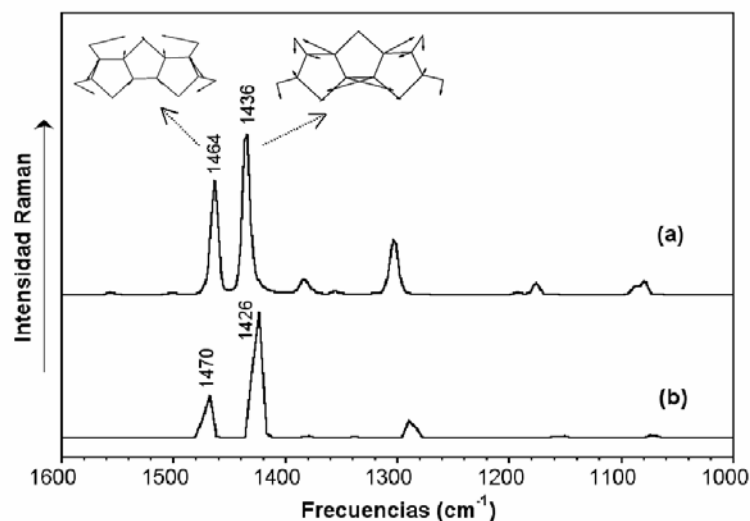


Figura 3.14.- Espectro Raman experimental (a) y teórico B3LYP/6-31G** (b) del DTT, junto a los autovectores asociados a su dos bandas más intensas.

La Figura 3.15 nos muestra los espectros Raman de los tres sistemas D-DTT-A, y en la Figura 3.16 se presenta, a modo de ejemplo, el espectro Raman experimental y teórico de uno de ellos (D₃-DTT-A₁).

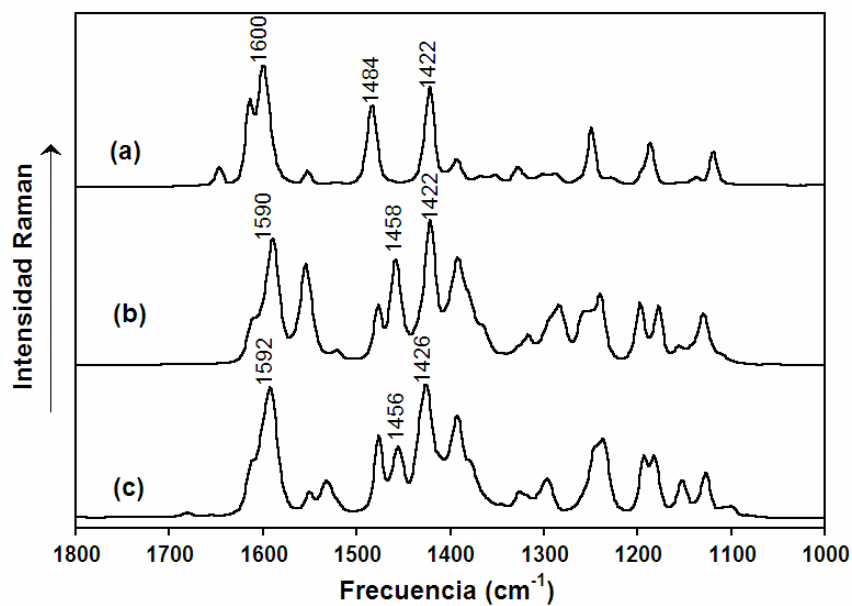
3. Resultados y discusión. Sistemas D- π -A

Figura 3.15.- Espectros Raman experimentales de: D_3 -DTT- A_1 (a); D_3 -DTT- A_2 (b) y D_3 -DTT- A_3 (c).

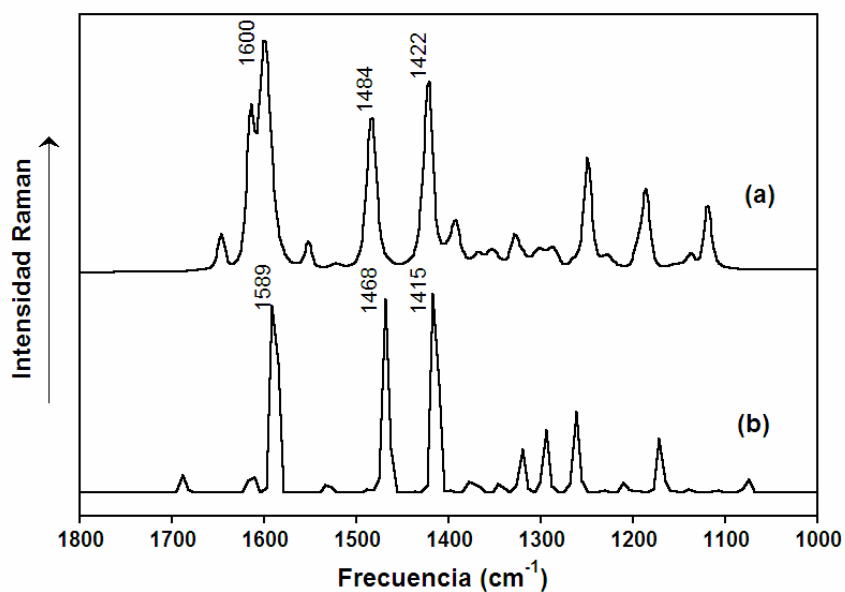


Figura 3.16.- Espectro Raman experimental (a) y teórico DFT//B3LYP/6-31G** (b) de D_3 -DTT- A_1 .

El espectro Raman experimental de cada uno de los tres sistemas push-pull basados en DTT presenta una gran complejidad, observándose un mayor número de líneas Raman de las que son habituales en oligotiofenos no-polares como consecuencia de la pérdida de simetría y de la polarización de la molécula. Como no forma parte de los objetivos de este trabajo realizar un análisis exhaustivo que incluya una asignación completa de todo el espectro, nos centraremos principalmente en el estudio de las tres líneas Raman más intensas: la primera en torno a 1600 cm^{-1} , una segunda que aparece en torno a 1450 cm^{-1} y otra alrededor de 1420 cm^{-1} . Con ayuda del espectro Raman teórico y de los correspondientes autovectores calculados (ver Figura 3.17), asignamos la primera banda observada a 1600 cm^{-1} en **D₃-DTT-A₁**, 1590 cm^{-1} en **D₃-DTT-A₂**, y 1592 cm^{-1} en **D₃-DTT-A₃**, a vibraciones $\nu(\text{C}=\text{C})$ de los anillos del grupo dador acopladas con vibraciones $\nu(\text{C}=\text{C})$ del enlace vinilénico más próximo. El moderado desplazamiento hacia menor frecuencia de esta banda (en torno a $8\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ al pasar del **D₃-DTT-A₁** al **D₃-DTT-A₂** y al **D₃-DTT-A₃**) es consecuencia del aumento de la fortaleza del grupo aceptor.

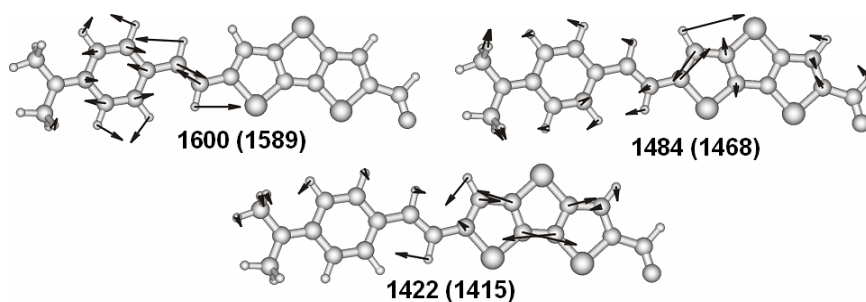


Figura 3.17.- Autovectores teóricos calculados (DFT//B3LYP/3-21G*) asociados a las principales vibraciones de esqueleto del compuesto **D₃-DTT-A₁**. Los valores de las frecuencias experimentales y teóricas (entre paréntesis) se expresan en cm^{-1} .

3. Resultados y discusión. Sistemas D- π -A

La segunda banda medida a 1484 cm^{-1} para el $\text{D}_3\text{-DTT-A}_1$, 1458 cm^{-1} para $\text{D}_3\text{-DTT-A}_2$, y 1456 cm^{-1} para $\text{D}_3\text{-DTT-A}_3$ (cuyos valores teóricos corresponden a 1468 , 1449 y 1447 cm^{-1} , respectivamente) está relacionada con la línea A registrada a 1464 cm^{-1} en el DTT. La tercera banda observada a 1422 cm^{-1} para el $\text{D}_3\text{-DTT-A}_1$, 1422 cm^{-1} para $\text{D}_3\text{-DTT-A}_2$, y 1426 cm^{-1} para $\text{D}_3\text{-DTT-A}_3$ (cuyos valores teóricos corresponden a 1415 , 1413 y 1408 cm^{-1} , respectivamente) está asociada a la línea B registrada a 1436 cm^{-1} en el DTT. Por lo tanto, el desplazamiento hacia menores frecuencias de las líneas A y B, al incorporar el par D/A al DTT, está en concordancia con la relajación estructural del espaciador ditienotiofénico causado por la TCl.

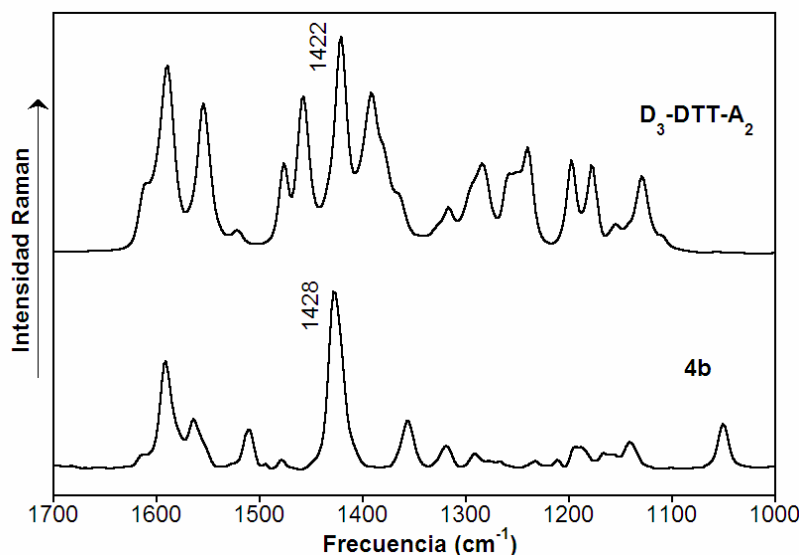


Figura 3.18- Espectros Raman experimentales en estado sólido de $\text{D}_3\text{-DTT-A}_2$ y **4b**.

Los compuestos push-pull $\text{D}_3\text{-DTT-A}_2$ y **4b**, con espaciador DTT y bitiofeno, respectivamente, al presentar el mismo dador y aceptor electrónico nos ofrecen la oportunidad de analizar comparativamente el

efecto de la fusión de los dos anillos tiofénicos a través de un puente de azufre. El desplazamiento batocrómico de los máximos de absorción en CH_2Cl_2 desde 548 nm (**4b**) hasta 570 nm (**D₃-DTT-A₂**) nos indica que la inserción de un puente de azufre favorece la TCI. Este efecto también se refleja en el espectro Raman, donde se produce un desplazamiento de la línea B desde 1428 cm^{-1} (**4b**) a 1422 cm^{-1} (**D₃-DTT-A₂**) (ver Figura 3.18). A priori se podría pensar que la disposición en configuración *trans* de las dos unidades tiofénicas en el compuesto **4b** (con espaciador bitiofénico) favorecería el solapamiento entre los dos orbitales 2pz, frente a la disposición *cis* de las dos unidades tiofénicas externas en el DTT. No obstante, la TCI se ve favorecida en los sistemas basados en DTT como consecuencia de un doble efecto: i) rigidificación del esqueleto conjugado, y ii) las propiedades electrónicas tan interesantes del átomo de azufre central.

3.1.3.2. Estructura geométrica: BLA y conformación

A) Análisis del BLA y la deslocalización π -electrónica

El BLA (alternancia de las longitudes de enlace), parámetro que se calcula a partir de la diferencia de las distancias promedio de los enlaces CC sencillos y CC dobles, se puede relacionar con el grado de quinoidización de la molécula. En todos los cromóforos D- π -A estudiados, cabe destacar lo siguiente: i) el anillo de tiofeno enlazado al grupo aceptor se quinoidiza en mayor medida que su homólogo enlazado al dador, el cual permanece prácticamente aromático; ii) la región que se quinoidiza lo hace con un carácter más acusado en los

3. Resultados y discusión. Sistemas D- π -A

cromóforos con espaciadores rigidificados, caso del cromóforo **2b** (BLA=-0.006) frente al **1b** (BLA=0.003) y de los compuestos basados en DTT (ver Tabla 3.6); iii) se observa que el BLA de la subunidad tiofénica unida al grupo aceptor se va haciendo más negativo (más quinoide) a medida que aumenta la fortaleza de la unidad deficiente en electrones (por ejemplo, desde 0.014 Å en **D₃-DTT-A₁** hasta -0.016 Å en **D₃-DTT-A₃**), mientras que la subunidad unida al dador cambia ligeramente tras su interacción con el grupo rico en electrones.

Tabla 3.6.- Valores de BLA correspondientes a cada subunidad del espaciador conjugado obtenido a partir de las longitudes de enlace CC simples y dobles de la geometría optimizada.

Compuesto	BLA ^[a]	BLA ^[a]
	subunidad tiofénica Dador	subunidad tiofénica Aceptor
D₃-DTT-A₁ ^[b]	0.020	0.014
D₃-DTT-A₂ ^[b]	0.014	-0.004
D₃-DTT-A₃ ^[b]	0.014	-0.016
1b ^[c]	0.019	0.003
2b ^[c]	0.018	-0.006
1c ^[c]	0.020	-0.009
1d ^[c]	0.019	-0.010
1e ^[c]	0.014	-0.008

^[a]Angstroms (Å); ^[b]DFT//B3LYP/6-31G**; ^[c]DFT//B3LYP/6-31G*

Este estudio pone de manifiesto que el desplazamiento de la línea B hacia menores frecuencias, al incorporar los grupos aceptores más eficaces o con la rigidificación del espaciador, está en concordancia con la predicción de una mayor quinoidización de la estructura conjugada.

B) Espectros Raman en disolución

Anteriormente hemos establecido una relación cualitativa entre la frecuencia de la línea B y el grado de quinoidización del esqueleto conjugado del cromóforo. Asimismo, el análisis y registro de espectros Raman en disolución también nos permite analizar posibles cambios conformacionales y su efecto sobre la TCI.

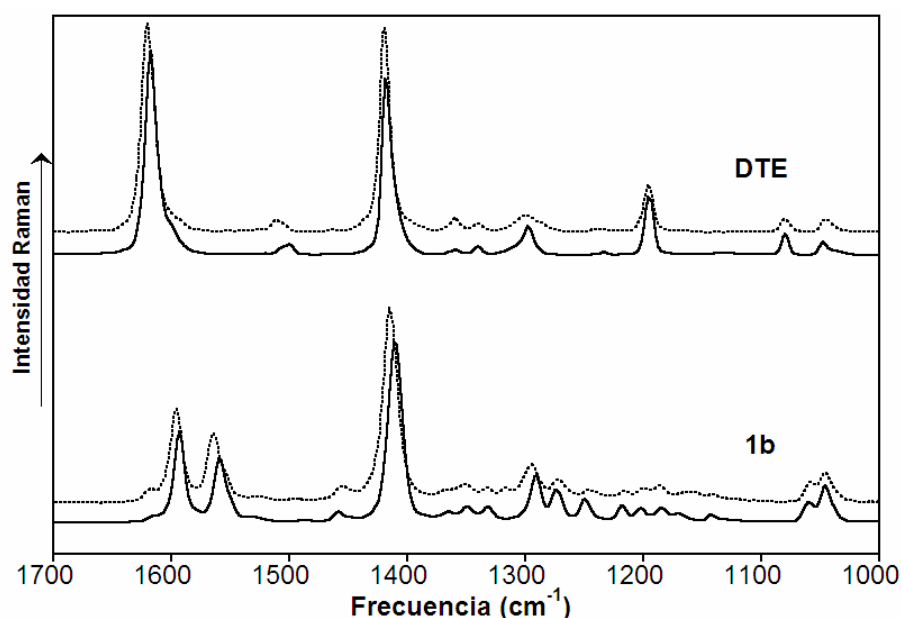


Figura 3.19.- Espectro Raman en estado sólido (línea continua) y como soluto en disolución de CH₂Cl₂ (línea discontinua) del espaciador ditieniletilénico DTE y del cromóforo **1b**, respectivamente.

3. Resultados y discusión. Sistemas D- π -A

En la Figura 3.19 se muestran los espectros Raman del espaciador DTE en estado sólido y como soluto en CH_2Cl_2 , no observándose prácticamente cambios espectrales. En el caso de su homólogo rigidificado covalentemente, tampoco existen variaciones destacables de sus frecuencias, si acaso un pequeño desplazamiento de todas sus bandas.

Los espectros Raman en disolución de los distintos cromóforos ponen de manifiesto distintas tendencias. Por un lado, los perfiles espectrales Raman de los cromóforos con espaciadores tipo **1b** y **2b** resultan ser muy similares a los registrados en estado sólido, salvo algunas diferencias mínimas (ver Figura 3.19).

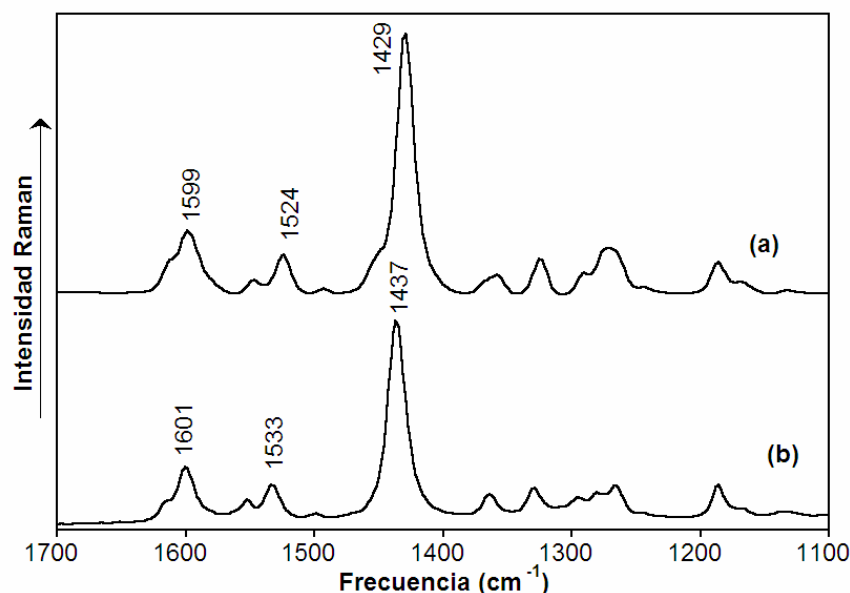


Figura 3.20.- Espectros Raman del cromóforo **5b** en estado sólido (a) y como soluto en disolución de CH_2Cl_2 (b).

Por el contrario, para los cromóforos **4b** y **5b**, las bandas Raman se desplazan apreciablemente hacia mayores frecuencias tras la disolución. A modo de ejemplo, podemos citar que en el compuesto **5b** la línea B se desplaza desde 1429 cm^{-1} en el sólido hasta 1437 cm^{-1} como soluto en disolución de CH_2Cl_2 (ver Figura 3.20). Esto nos indica que los cromóforos con un espaciador tipo BEDOT sufren una pérdida parcial de la π -conjugación debido a distorsiones conformacionales, resultantes de la mitigación de las interacciones intramoleculares no covalentes entre heteroátomos próximos como consecuencia de su parcial solvatación.

En el caso de cromóforos basados en DTT, los espectros Raman de los solutos son prácticamente superponibles al espectro registrado para la muestra sólida. En la Figura 3.21 se muestran los espectros Raman del cromóforo **D₃-DTT-A₁** registrados en varios disolventes, observándose efectivamente una gran similitud espectral con el del compuesto en estado sólido. Estos datos espectroscópicos muestran que los sistemas push-pull D-DTT-A no presentan cambios conformacionales destacables en disolución, lo que debe atribuirse tanto a la rigidez del espaciador, es decir, eficiencia del DTT como espaciador central, así como a la polarización en estado fundamental. Además, estos experimentos ponen de manifiesto, el fenómeno de intensificación selectiva de algunos de los modos Raman-activos de los cromóforos conjugados, ya que los espectros se han registrado a alta dilución y con una $\lambda_{\text{exc}}=1064\text{ nm}$ (bastante alejada de la absorción visible de mayor longitud de onda); no

3. Resultados y discusión. Sistemas D- π -A

produciéndose, sin embargo, ningún solapamiento apreciable con las bandas del disolvente.

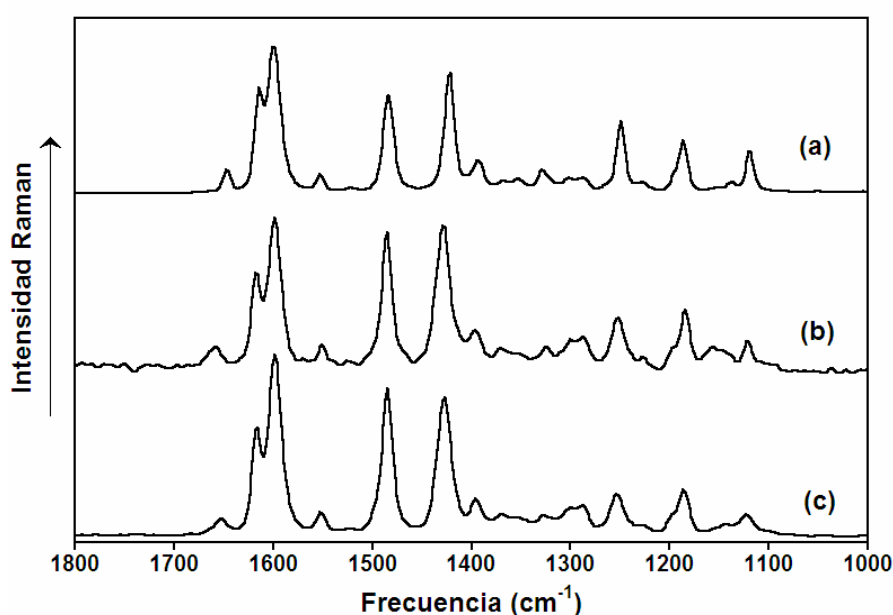


Figura 3.21.- Espectros Raman del cromóforo D_3 -DTT- A_1 en estado sólido (a), como soluto en CH_2Cl_2 (b) y en DMF (c).

C) Efecto de las interacciones intermoleculares: datos termoespectroscópicos

En la Figura 3.22 se muestran los espectros FT-IR del cromóforo D_3 -DTT- A_1 registrados a varias temperaturas entre $-170^\circ C$ y $150^\circ C$. Se puede observar que los espectros no sufren cambios significativos al variar la temperatura. En ningún caso se evidencia la existencia de desdoblamiento de bandas asociadas a una misma vibración molecular por efecto de fuerzas intermoleculares, como es el caso de sistemas bien organizados en redes cristalinas. Este hecho permite deducir que los

oligómeros no sufren modificaciones estructurales importantes que pudiesen modificar las propiedades electrónicas u ópticas del material en ese intervalo de temperatura, dotándolos de una gran estabilidad térmica a temperaturas continuadas de trabajo de 80°C,^[11] lo que posibilitaría la potencial aplicación de estos materiales en ONL. Tampoco se observan transiciones de fase sólido-sólido en el rango de temperatura analizado, debidas por ejemplo a polimorfismo cristalino, aunque para realizar un análisis más exhaustivo de este fenómeno se debería estudiar las bandas que aparecen en la región de frecuencia por debajo de 400 cm⁻¹.

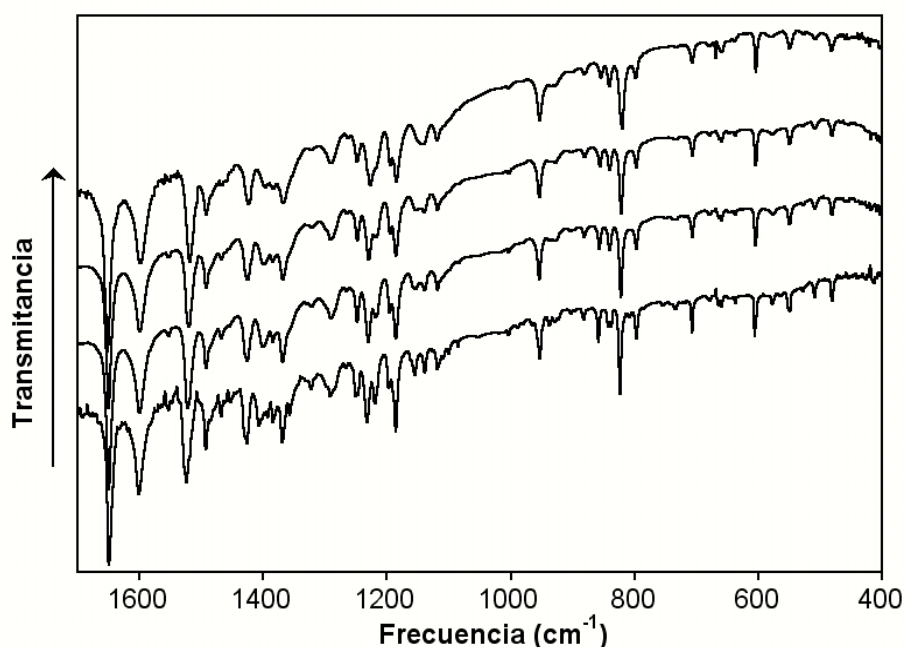


Figura 3.22.- Espectros IR del D₃-DTT-A₁ medidos a distintas temperaturas, de abajo a arriba: -170 °C, 0 °C, 20 °C y 150 °C.

3.1.3.3. Naturaleza de la TCI: contribución de las formas aromática y zwitteriónica

A) Estudio comparativo IR-Raman

Si comparamos los espectros Raman experimentales de los sistemas D- π -A con sus correspondientes IR, se observa una gran similitud tanto en la posición como en la intensidad de las bandas (ver Figura 3.23).

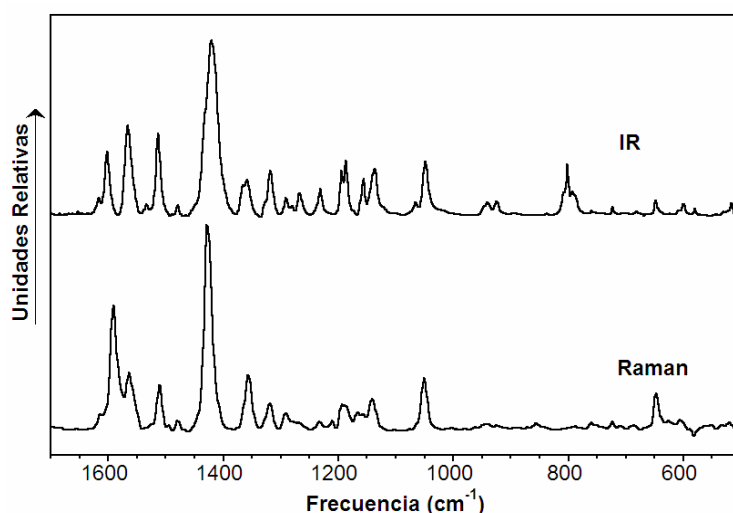


Figura 3.23.- Espectros IR y Raman de un sistema D- π -A: caso del compuesto **4b**.

Esto es debido a que la transferencia de carga en los sistemas push-pull tiene lugar a través de la secuencia conjugada C=C/C-C, cuyas vibraciones de tensión son las que producen las mayores variaciones tanto de momento dipolar como de polarizabilidad molecular. En cambio, en un compuesto simétrico, como por ejemplo el **DTT**, los espectros IR y Raman son complementarios (especialmente si se cumple el principio de exclusión mutua), es decir las vibraciones que producen variaciones importantes del momento dipolar (intensas en el IR) son las que provocan cambios mucho más discretos de la polarizabilidad

(poco intensas en Raman), y viceversa (ver Figura 3.24).

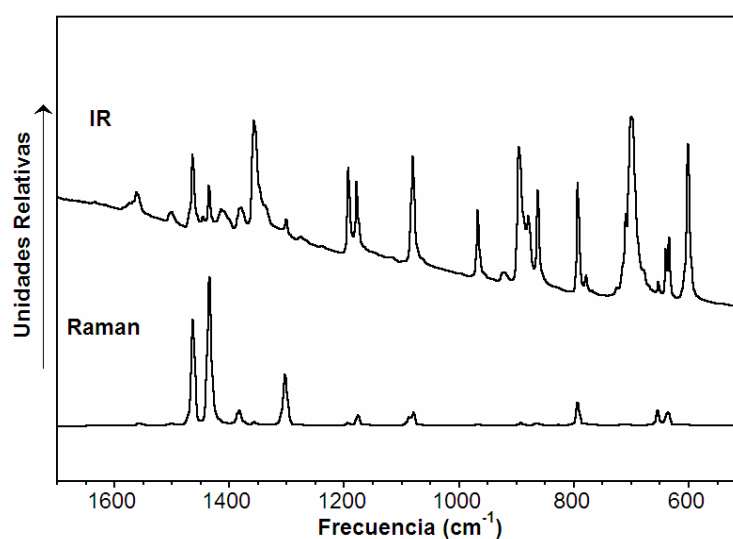


Figura 3.24.- Espectros IR y Raman de un compuesto simétrico: caso del sistema DTT.

B) Vibraciones de tensión de $C\equiv N$

En la región en torno a 2200 cm^{-1} del espectro vibracional de los cromóforos estudiados se observa la aparición de bandas correspondientes a la vibración de tensión del grupo nitrilo ($C\equiv N$). Estas vibraciones $\nu(C\equiv N)$ son más intensas en el IR que en el Raman, por lo que haremos uso fundamentalmente de las frecuencias IR. Cualitativamente podemos asociar la TCI con el enriquecimiento electrónico del grupo aceptor, lo que conlleva una parcial polarización del triple enlace $C\equiv N$ y su consiguiente debilitamiento. Esto origina el desplazamiento hacia menores frecuencias de las vibraciones $\nu(C\equiv N)$ con el aumento de la densidad de carga negativa sobre el grupo aceptor. Se ha llegado incluso a establecer relaciones empíricas entre el

3. Resultados y discusión. Sistemas D- π -A

grado de TCI y la frecuencia de vibración del $\text{C}\equiv\text{N}$.^[12]

Tabla 3.7.- Frecuencias medidas en cm^{-1} de las vibraciones $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ activas en IR y Raman de **1b**, **1d**, **1e** y $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ en estado sólido.

<i>Compuesto</i>	<i>IR</i>	<i>Raman</i>
1b	2219	2220
1d	2215	-
1e	2218	-
$\text{CH}_2(\text{CN})_2$	2273	2265

En la Tabla 3.7 se muestran las frecuencias IR y Raman asociadas a $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ de los compuestos **1b**, **1d**, **1e** y del malonitrilo $\text{CH}_2(\text{CN})_2$, tomado este último como compuesto no conjugado de referencia. Las variaciones en frecuencia, en torno a $50\text{-}60\text{ cm}^{-1}$, de las vibraciones $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ de estos cromóforos con respecto al valor medido, en torno a 2270 cm^{-1} , para el malonitrilo reflejan el significativo aumento de la densidad de carga sobre los grupos nitrilo como consecuencia de la TCI. Asimismo, se observa que con el aumento de la fortaleza del grupo aceptor se favorece la TCI efectiva, obteniéndose un desplazamiento de las tensiones $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ hacia menores frecuencias.

Concretamente, si hacemos uso de las relaciones empíricas establecidas entre el grado de TCI y la frecuencia de vibración del grupo nitrilo, se obtiene un grado de TCI igual a 0.2 e para el compuesto **1e**. Dato que está en concordancia con la distribución de cargas atómicas calculada (ver Figura 3.8), según la cual la carga transferida hacia el grupo aceptor es de 0.323 e.

3.1.4. Relación estructura-actividad óptica. Fenómenos no lineales

A) Sistemas D- π -A: series b y 1

En la Tabla 3.8 se presentan las medidas experimentales de $\mu\beta$ registradas con la técnica EFISH junto a los resultados calculados teóricamente. Los valores teóricos han sido calculados empleando el método CPHF sobre geometrías optimizadas *ab initio* (B3LYP/6-31G*). Para racionalizar la evolución de la respuesta ONL obtenida, también se han calculado los parámetros involucrados en el modelo de dos niveles ($\beta \propto \mu_{ge}^2 \cdot \Delta\mu_{ge} / E_{ge}^2$),^[13] empleando metodología TD-DFT//B3LYP/6-31G*.

Tabla 3.8.- Propiedades ONL de los sistemas push-pull de la serie b y serie 1.

Compuesto	Experimental ^[a]		Teórico			
	$\mu\beta$ ^[b]	$\mu\beta(0)$ ^[b,c]	$E_{ge}(eV)$ ^[d]	$\mu_{ge}(D)$ ^[d]	$\Delta\mu_{ge}(D)$ ^[d]	$\mu\beta(0)$ ^[b,e]
1b	-	-	1.95	13.27	32.51	2951
2b	3100	1600	2.01	15.42	28.49	4913
4b	-	-	2.06	12.06	30.76	3353
5b	2120	1200	2.14	12.99	24.52	3136
1c	2720	1450	1.90	14.51	35.17	4508
1d	7100	3300	1.73	14.40	38.63	5826
1e	Poco soluble	-	1.60	14.91	31.47	8510

[a] CHCl₃; [b] 10⁻⁴⁸ esu; [c] Calculado según el modelo de dos niveles; [d] TD-B3LYP/6-31G**; [e] HF/6-31G**.

Aunque no disponemos de las medidas experimentales de

3. Resultados y discusión. Sistemas D- π -A

hiperpolarizabilidad de todos los compuestos, intentaremos establecer una relación estructura-actividad óptica con ayuda de los datos calculados.

Los datos registrados para **1c** y **1d** nos indican un aumento de la respuesta ONL con la fortaleza del aceptor. Los cálculos teóricos CPHF predicen esta misma tendencia a lo largo de toda la serie **1**, con los siguientes valores de $\mu\beta(0)$: $2951 \cdot 10^{-48}$ esu (**1b**), $4508 \cdot 10^{-48}$ esu (**1c**), $5826 \cdot 10^{-48}$ esu (**1d**), y $8510 \cdot 10^{-48}$ esu (**1e**). Por otro lado, según la información aportada por los cálculos TD-DFT, la respuesta ONL de estos cromóforos proviene principalmente de la excitación de mínima energía (HOMO $\rightarrow$ LUMO); ya descrita anteriormente como una banda con carácter de TCI. Al aumentar la fortaleza del aceptor, se produce un desplazamiento batocrómico del máximo de absorción y una variación muy significativa del momento dipolar durante el tránsito ($\Delta\mu_{ge}$), lo que explica la elevada respuesta ONL registrada (ver Tabla 3.8).

Respecto a la influencia de la naturaleza del espaciador en las propiedades ONL de segundo orden, cabe destacar los elevados valores de $\mu\beta(0)$ registrados en los cromóforos rigidificados: $1600 \cdot 10^{-48}$ esu (**2b**) y $1200 \cdot 10^{-48}$ esu (**5b**). Si comparamos los resultados obtenidos según CPHF para los sistemas push-pull rigidificados frente a sus homólogos de capa abierta, se predice mayor $\mu\beta(0)$ para **2b** frente a **1b** y valores muy similares para **4b** y **5b**. Este resultado concuerda con el aumento de la deslocalización π -electrónica como consecuencia de una mayor planaridad y de la reducción del BLA provocada por la rigidificación del esqueleto conjugado. Asimismo, en compuestos D- π -A similares a los de

nuestra serie, se ha observado que los mayores valores de $\mu\beta(0)$ se presentan en los compuestos DTE rigidificados covalentemente (ver Figura 3.25).^[14]

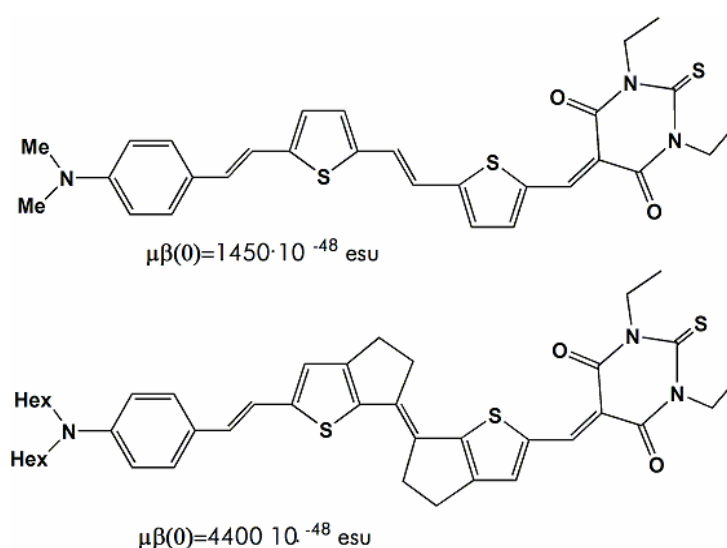


Figura 3.25.- Propiedades $\mu\beta(0)$ experimentales registradas en CHCl_3 mediante EFISH del compuesto **1c** (arriba) y su homólogo rigidificado covalentemente (abajo).

B) Sistemas D- π -A basados en DTT

En la Tabla 3.9 se muestran las medidas experimentales de $\mu\beta$ de los sistemas D-DTT-A registradas en varios disolventes empleando la técnica EFISH. Se ha comprobado que los compuestos basados en DTT presentan incluso mayores valores de $\mu\beta(0)$ respecto a sus homólogos basados en tiofenos-vinilenos.^[7] Se observa un aumento de los valores de hiperpolarizabilidad en CH_2Cl_2 con la fortaleza del aceptor. Sin embargo en DMF, al aumentar la polaridad del disolvente, los valores de $\mu\beta$ decrecen, alcanzando incluso valores negativos al pasar de **D₃-DTT-A₂** a **D₃-DTT-A₃**.

3. Resultados y discusión. Sistemas D- π -ATabla 3.9.- Valores de $\mu\beta$ registrados con EFISH de los sistemas D-DTT-A.

Compuesto	$\mu\beta^{[a]}$		$\mu\beta(0)^{[a,b]}$	
	CH_2Cl_2	DMF	CH_2Cl_2	DMF
D_3 -DTT-A ₁	950	850	680	610
D_3 -DTT-A ₂	4000	2800	2350	1700
D_3 -DTT-A ₃	50000	-3500	2600	-1900

[a] 10^{-48} esu; [b] Calculado según el modelo de dos niveles.

En la Tabla 3.10 se muestran las propiedades ONL teóricas. Los valores de hiperpolarizabilidad calculados reproducen satisfactoriamente los valores experimentales registrados en CH_2Cl_2 , obteniéndose una evolución hacia valores mayores de $\mu\beta$ conforme aumenta la fortaleza del grupo aceptor.

Tabla 3.10.- Propiedades ONL calculadas para los sistemas D-DTT-A.

Compuesto	HF/6-31G**		B3LYP/6-31G**			
	$\beta^{[a]}$	$\mu\beta(0)^{[b]}$	$E_{ge} (eV)^{[c]}$	$\mu_g (D)^{[c]}$	$\mu_e(D)^{[c]}$	$\Delta\mu_{ge}(D)^{[c]}$
D_3 -DTT-A ₁	108	870	2.60	9.58	38.07	28.49
D_3 -DTT-A ₂	242	3054	2.19	14.62	48.74	34.12
D_3 -DTT-A ₃	290	3519	2.11	13.15	46.94	33.80

[a] 10^{-30} esu; [b] 10^{-48} esu; [c] TD-B3LYP/6-31G**.

De nuevo, los cálculos TD-DFT predicen la excitación de mínima energía, asociada al tránsito HOMO $\rightarrow$ LUMO, como la responsable de la respuesta ONL de estos cromóforos basados en DTT. Estos sistemas

presentan un valor moderado de momento dipolar en el estado fundamental (μ_g) y un valor muy elevado en el primer estado excitado (μ_e). Por tanto, la transición HOMO $\rightarrow$ LUMO genera una elevada variación de momento dipolar (28.49 D para D_3 -DTT- A_1 , 34.12 D para D_3 -DTT- A_2 , 33.80 D para D_3 -DTT- A_3) causante de alta respuesta ONL registrada (ver Figura 3.26).

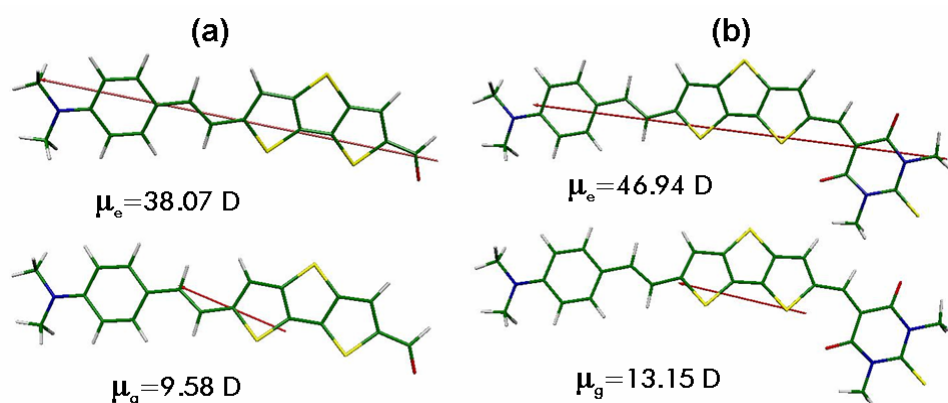


Figura 3.26.- Momento dipolar del estado fundamental (μ_g) y del primer estado excitado (μ_e) calculados a nivel B3LYP/6-31G** para D_3 -DTT- A_1 (a) y D_3 -DTT- A_3 (b).

Los cálculos teóricos se han llevado a cabo sin considerar el efecto del disolvente, por ello es difícil explicar la evolución de los valores de μ_β con la polaridad del disolvente. Aunque, podemos intuir que los bajos valores de μ_β registrados en DMF para D_3 -DTT- A_2 y D_3 -DTT- A_3 , son consistentes con un aumento del momento dipolar en el estado fundamental respecto al correspondiente del estado excitado ($\mu_g > \mu_e$). Esto estaría en concordancia con el solvatocromismo negativo observado en D_3 -DTT- A_2 y D_3 -DTT- A_3 , el cual se justifica asumiendo una mayor polarización del estado electrónico fundamental con la fortaleza del aceptor.

3.2. SUSTITUCIÓN SIMÉTRICA: D- π -D y A- π -A

3.2.1. Introducción

A pesar de estar considerados los sistemas D- π -A como los compuestos por excelencia en ONL de segundo orden, los compuestos cuadrupolares con sustitución simétrica (tipo D- π -D ó A- π -A) se presentan como materiales muy atractivos en aplicaciones ONL de absorción de dos fotones (TPA, “two photon absorption”). El proceso TPA consiste en la absorción simultánea de dos fotones, requiriéndose moléculas con altos valores de δ (sección eficaz de TPA) para su explotación. En este sentido, son muy numerosos los estudios que persiguen la optimización de este parámetro, obteniéndose valores especialmente elevados en sistemas que presentan altas variaciones de momento cuadrupolar durante la excitación.^[15] En contraste con los sistemas dipolares, en los que la naturaleza de los grupos D/A es crítica para la respuesta ONL, para TPA las propiedades estructurales y electrónicas del espaciador π -conjugado van a ser los factores claves. Entre las aplicaciones más interesantes de materiales con elevada sección eficaz de TPA destacan los limitadores ópticos,^[16] almacenamiento de datos ópticos^[17] y la terapia fotodinámica,^[18] entre otros.

En esta sección nos centraremos en el estudio de dos series de compuestos sustituidos simétricamente con grupos dadores o aceptores de electrones, respectivamente. En los compuestos D- π -D, el espaciador es el ditienotiofeno y son sistemas homólogos a los cromóforos D-DTT-A

3. Resultados y discusión. Sustitución simétrica: D- π -D y A- π -A

estudiados en la sección 3.1 precedente, lo que nos permitirá realizar una interesante comparación. Los sistemas disustituídos D-DTT-D se analizarán junto a su homólogo monosustituído y su espaciador DTT, con el fin de establecer la influencia del esquema de sustitución sobre el esqueleto conjugado. Todos estos compuestos, cuyas estructuras se muestran en la Figura 3.27, nos han sido proporcionados por el Dr. Oh. Kil-Kim.

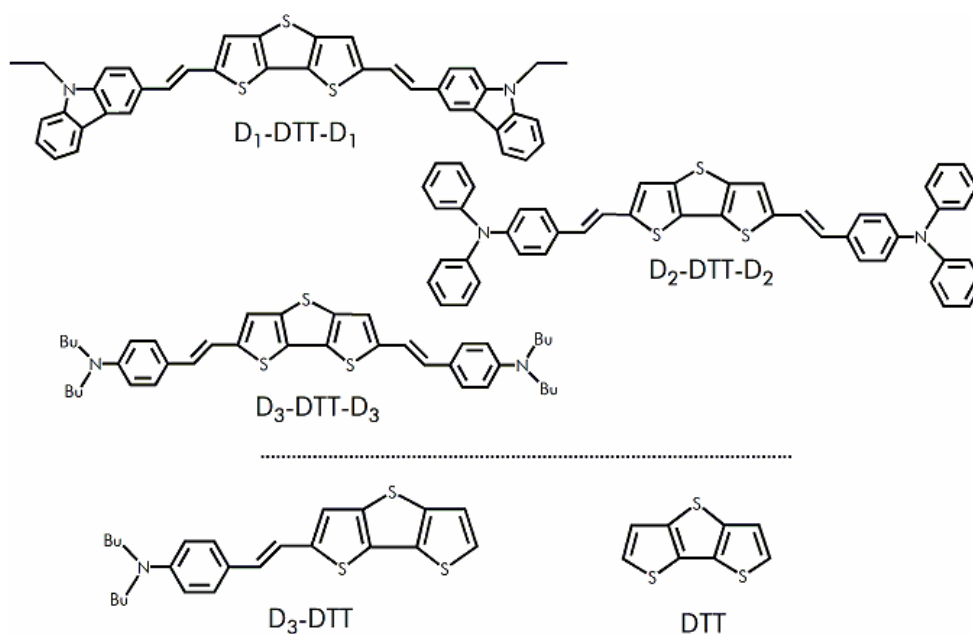


Figura 3.27.- Estructuras de los compuestos D- π -D, D₃-DTT y DTT.

Por otro lado, los sistemas A- π -A, sintetizados por el Dr. Pappenfus, presentan tricianovinileno (TCV) como grupo aceptor y un espaciador oligotiofénico de longitud variable. Dado el papel crítico del espaciador conjugado, se nos ofrece la oportunidad de estudiar la variación de las propiedades conjugacionales y electrónicas con el aumento de la longitud de cadena. Los compuestos A- π -A,^[19] también se compararán

3. Resultados y discusión. Sustitución simétrica: D- π -D y A- π -A

con sus respectivos sistemas monosustituídos (A- π), con la finalidad de estudiar el cambio de la estructura molecular y electrónica tras la sucesiva inclusión de uno o dos grupos aceptores TCV (ver Figura 3.28).

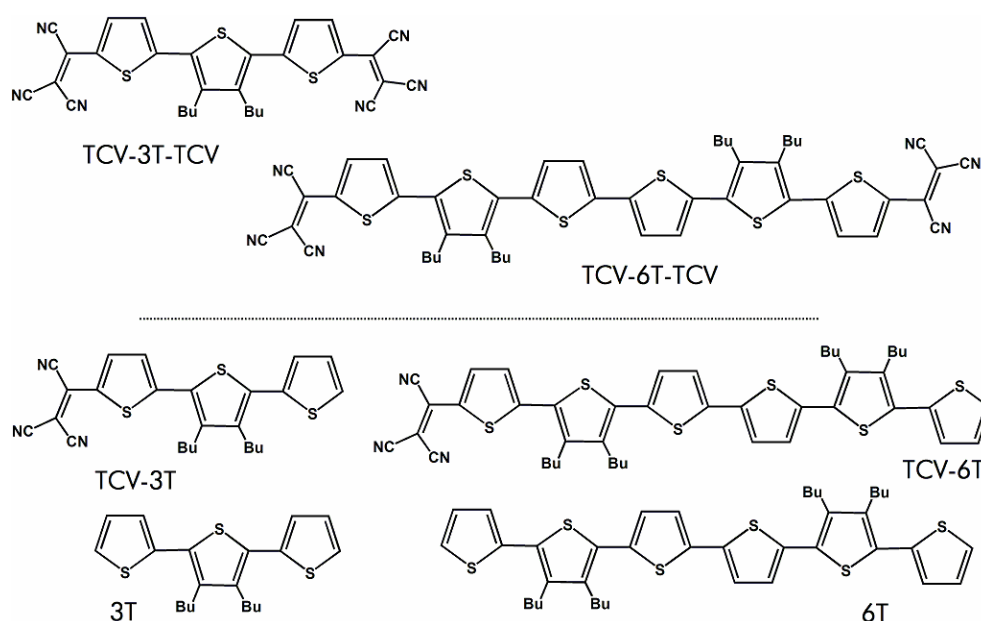


Figura 3.28.- Estructuras de los compuestos A- π -A y de sus sistemas homólogos monosustituídos y sin sustituir.

Se ha observado que los compuestos D-DTT-D, respecto a sus homólogos D-DTT-A, presentan una mayor sección eficaz de TPA.^[8] Es decir, en este caso los compuestos simétricos, tal y como concluyeron Albota y colaboradores^[20], son más atractivos que los de tipo push-pull para su aplicación como materiales absorbentes multifotónicos en ONL. Asimismo, se ha comprobado que al aumentar el carácter electrodonador de los grupos terminales, aumenta la capacidad TPA del material.^[8] Otra característica adicional de estos sistemas D-DTT-D son los altos rendimientos cuánticos de fluorescencia que pueden llegar a alcanzar, propiedades que los convierten en prometedores candidatos para su

empleo en dispositivos electrolumiscentes.^[21]

En los compuestos A- π -A, la sustitución del esqueleto oligotiofénico con grupos TCV, fuertemente aceptores, conlleva la aparición de nuevos procesos de reducción.^[22] Además, los grupos aceptores TCV favorecen el empaquetamiento molecular en forma de " π -stacking", mejorando el contacto intermolecular, y facilitando la movilidad de los portadores de carga por un mecanismo de estructuras de bandas en sistemas altamente cristalinos o por un mecanismo de "hopping" entre moléculas vecinas en regímenes semi-cristalinos o morfología de láminas delgadas.^[23] Todas estas características podrían hacer de estos materiales posibles candidatos para su utilización como portadores de carga en OFETs y OLEDs. Recientemente, se ha implementado el compuesto **TCV-3T-TCV** en un OFET alcanzándose movilidades electrónicas de hasta $0.023 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, mientras que su homólogo **TCV-6T-TCV** presenta movilidades de huecos de $10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.^[24] Por otro lado, en relación a los precedentes de altos valores de hiperpolarizabilidad obtenidos en sistemas push-pull sustituidos con TCV,^[25] sería interesante desvelar las propiedades ONL de estos compuestos. Por todo ello, la correlación entre las propiedades ópticas y electrónicas de estas moléculas y su estructura representa una ocasión inmejorable de realizar un estudio multidisciplinar detallado dada la disponibilidad de un amplio abanico de sistemas.

3.2.2. Sistemas D- π -D

3.2.2.1. Estructura electrónica

3.2.2.1.1. Espectros UV-Vis y TD-DFT

En la Figura 3.29 se muestran los espectros electrónicos de absorción de los compuestos a estudio. Todos los cromóforos muestran una absorción intensa y muy ancha que se extiende desde 400 a 500 nm, con un máximo a 439 nm (D_1 -DTT- D_1), 450 nm (D_2 -DTT- D_2), 459 nm (D_3 -DTT- D_3) y 408 nm (D_3 -DTT). Esta absorción presenta estructuras vibrónicas resueltas a temperatura ambiente (sobre todo en los compuestos simétricos). Este resultado nos sugiere que incluso en disolución, las moléculas muestran una gran rigidez estructural, facilitando la deslocalización π -electrónica.

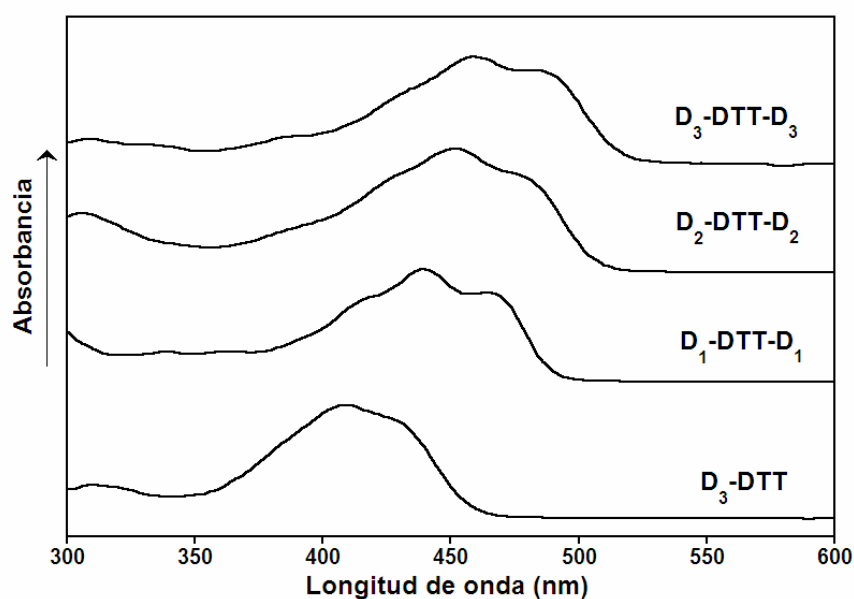


Figura 3.29.- Espectros electrónicos de absorción de los sistemas D- π -D y de D_3 -DTT en CH_2Cl_2 .

3. Resultados y discusión. Sustitución simétrica: D- π -D y A- π -A

En la Tabla 3.11 se muestran las transiciones electrónicas y las fuerzas del oscilador calculadas, empleando en este caso metodología TD-DFT//B3LYP/3-21G* por la mayor complejidad y tamaño molecular. En todos los sistemas, la absorción intensa observada se describe a través de la excitación monoelectrónica HOMO $\rightarrow$ LUMO. Experimentalmente, se observa una disminución del gap óptico al aumentar la fortaleza del grupo dador favoreciendo la TCI (al pasar de D₁ $\rightarrow$ D₂ $\rightarrow$ D₃), tendencia que, sin embargo, no reproducen completamente los cálculos. No obstante, si comparamos el compuesto monosustituido D₃-DTT respecto al simétrico D₃-DTT-D₃, se observa un desplazamiento batocrómico del máximo de absorción tras la disustitución (51 nm), resultado que los cálculos teóricos predicen correctamente.

Tabla 3.11.- Comparación de los valores teóricos y experimentales de los máximos de absorción electrónica para los compuestos D- π -D y D₃-DTT; f=fuerza del oscilador.

Compuesto	$\Delta E_{\text{exp}}(\text{eV})$	$\Delta E_{\text{B3LYP/3-21G}^*}(\text{eV})$	Descripción
D ₁ -DTT-D ₁	2.82	2.59 (f = 2.49)	H $\rightarrow$ L
D ₂ -DTT-D ₂	2.74	2.39 (f = 2.45)	H $\rightarrow$ L
D ₃ -DTT-D ₃	2.69	2.52 (f = 2.22)	H $\rightarrow$ L
D ₃ -DTT	3.04	3.03 (f = 1.49)	H $\rightarrow$ L

Para interpretar en mayor profundidad la naturaleza de estas bandas de absorción, en la siguiente sección se analizarán las topologías de los orbitales moleculares frontera involucrados en cada uno de los tránsitos electrónicos.

3. Resultados y discusión. Sustitución simétrica: D- π -D y A- π -A

3.2.2.1.2. Diagramas de energía y OMs frontera

A modo de ejemplo, en la Figura 3.30 se representan las topologías del HOMO y el LUMO del cromóforo **D₃-DTT-D₃**. Podemos apreciar que los orbitales moleculares frontera están deslocalizados sobre todo el esqueleto conjugado, proviniendo las mayores contribuciones de densidad electrónica de la parte central de la molécula (DTT), especialmente en el caso del LUMO. De esta descripción podemos extraer dos consecuencias: i) la participación activa del espaciador DTT en la descripción de las propiedades ópticas de los compuestos disustituidos (veáse analogía entre las topologías de OMs de **D₃-DTT-D₃** y **DTT** en la Figura 3.30), y ii) la transición HOMO→LUMO puede entenderse como una redistribución de la densidad electrónica hacia la parte interna de la molécula, lo que implica que la banda de absorción observada experimentalmente presenta carácter de TCI.

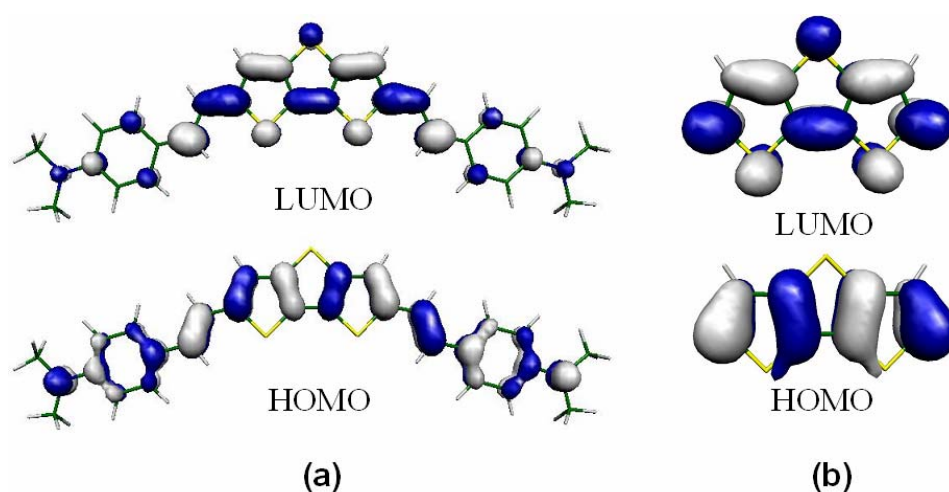


Figura 3.30.- Topologías de los orbitales moleculares frontera para el compuesto **D₃-DTT-D₃** (a) y el **DTT** (b), calculadas con DFT//B3LYP/3-21G*.

En el diagrama de niveles de energía (ver Figura 3.31) se muestra que la disustitución del DTT con grupos dadores desestabiliza el HOMO y estabiliza el LUMO respecto al DTT, provocando una disminución del gap HOMO-LUMO. La desestabilización del HOMO se hace más pronunciada al aumentar la fortaleza del grupo dador de electrones terminal (+0.965 eV en D_1 -DTT- D_1 , +0.966 eV en D_2 -DTT- D_2 y +1.320 eV en D_3 -DTT- D_3). Este resultado está en concordancia con el desplazamiento batocrómico del máximo de absorción registrado en los sistemas D-DTT-D respecto al DTT sin sustituir (21 nm en D_1 -DTT- D_1 , 42 nm en D_2 -DTT- D_2 y 51 nm en D_3 -DTT- D_3).

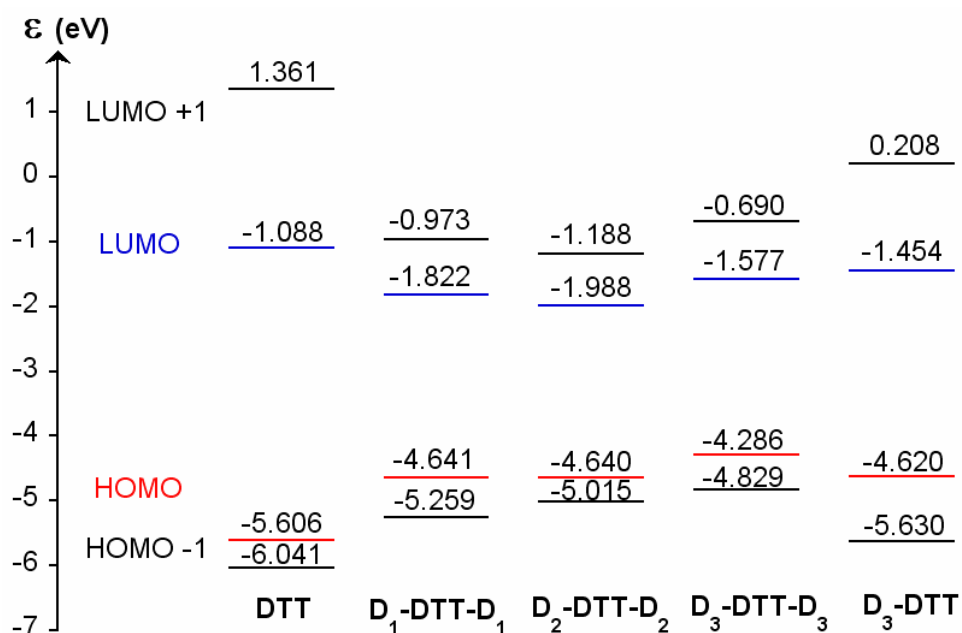


Figura 3.31.- Diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares frontera de los compuestos D- π -D sometidos a estudio.

3. Resultados y discusión. Sustitución simétrica: D- π -D y A- π -A

En relación al sistema D_3 -DTT- A_2 , estudiado en la sección 3.1 correspondiente a los sistemas D- π -A, se observó en aquel caso una desestabilización del HOMO (0.55 eV) y una estabilización del LUMO (1.72 eV) respecto al DTT. Por ello, las propiedades electrónicas del cromóforo push-pull D_3 -DTT- A_2 podrían describirse como provenientes al mismo tiempo de una interacción conjugativa desde el dador hacia el espaciador (véase el caso D_3 -DTT) y de un fenómeno de TCI desde el espaciador monosustituido con el dador hacia el grupo aceptor A_2 .

3.2.2.1.3. Datos electroquímicos

En la Figura 3.32 se muestran las voltamperometrías cíclicas de los compuestos D_3 -DTT, D_3 -DTT- D_3 y D_2 -DTT- D_2 .

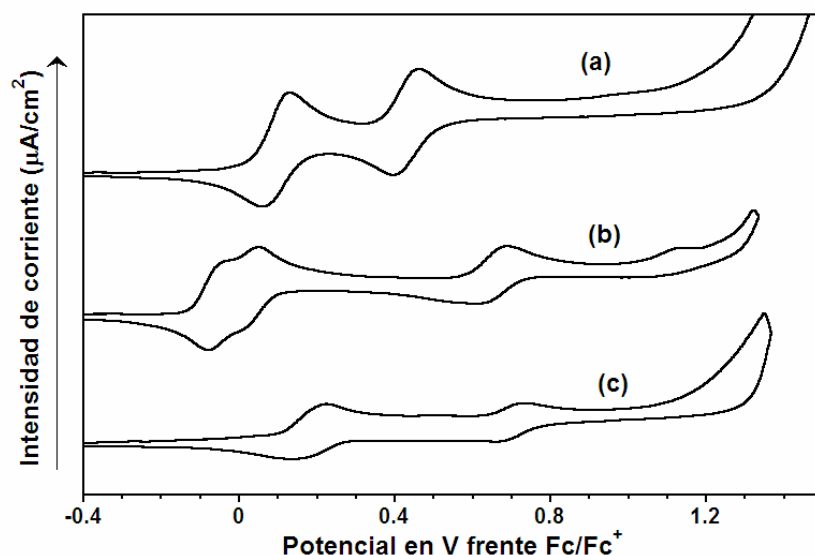


Figura 3.32.- Voltamperometrías cíclicas de los compuestos D_3 -DTT (a), D_3 -DTT- D_3 (b) y D_2 -DTT- D_2 (c).

3. Resultados y discusión. Sustitución simétrica: D- π -D y A- π -A

En la Tabla 3.12 se resumen los valores de potencial redox de todos los sistemas D- π -D. Se observa que la monosustitución del DTT con un grupo dador de electrones (D_3) conlleva la disminución del potencial de oxidación de la única oxidación del **DTT** desde 0.93 V hasta 0.10 V, al mismo tiempo que aparecen un segundo y tercer proceso a 0.43 V y 1.37 V, respectivamente. Por otra parte, al sustituir las dos posiciones terminales del DTT con el mismo grupo dador (D_3), las tres oxidaciones se desplazan a menores potenciales -0.06 V, 0.04 V y 0.66 V, respectivamente. Otra característica observada es que los procesos de oxidación se desplazan a menor energía al aumentar la fortaleza del dador, siguiendo el orden D_1 -DTT- D_1 , D_2 -DTT- D_2 y D_3 -DTT- D_3 .

Tabla 3.12.- Potenciales electroquímicos (V frente a Fc/Fc^+) para todos los sistemas a estudio.

Compuesto	E_{ox}^1 (V)	E_{ox}^2 (V)	E_{ox}^3 (V)	E_{ox}^4 (V)	E_{red}^1 (V)
D_1 -DTT- D_1	0.22	0.91	---	---	-2.30
D_2 -DTT- D_2	0.18 (2e)	0.71	1.2 (i)	---	-2.20
D_3 -DTT- D_3	-0.06	0.04	0.66	1.15 (i)	-2.35
D_3 -DTT	0.10	0.43	1.37 (i)	---	-2.46

(i) Proceso irreversible

En relación a los potenciales catódicos, **DTT** no presenta procesos estables, sin embargo, la monosustitución con un grupo dador (D_3) conlleva la aparición de una reducción a -2.46 V. Dicha reducción aparece a potenciales menos negativos tras la doble sustitución (-2.35 V en D_3 -DTT- D_3 y -2.30 V en D_1 -DTT- D_1 y -2.20 V en D_2 -DTT- D_2).

3. Resultados y discusión. Sustitución simétrica: D- π -D y A- π -A

Para comprender la evolución de los procesos redox haremos uso de la *aproximación de Koopman* a través del diagrama de niveles de energía presentado en la Figura 3.31. De forma general, dicha aproximación establece que la energía del orbital HOMO o LUMO de un sistema, puede relacionarse con los potenciales de la primera oxidación o reducción, respectivamente.

En el diagrama de energía se observa la desestabilización progresiva del HOMO de los compuestos basados en DTT con el siguiente orden: DTT, D₃-DTT y D₃-DTT-D₃ (ver Figura 3.31). Este hecho está en concordancia con la disminución progresiva del primer potencial de oxidación en estos compuestos (ver Tabla 3.12).

Analizando la diferencia entre los potenciales de la primera y la segunda oxidación, se registra un valor de ΔE de 0.33 V para D₃-DTT y 0.10 V para el D₃-DTT-D₃. Esta observación experimental está claramente relacionada con una menor repulsión entre cargas del mismo signo en la especie dicatiónica del cromóforo D₃-DTT-D₃ frente a su homólogo monosustituido, ya que generalmente un aumento en la conjugación efectiva conlleva una disminución de ΔE o incluso su cancelación.^[26]

De forma general, se observa una estabilización del LUMO en toda la serie de sistemas sustituidos D/D, siguiente el orden: DTT, D₃-DTT y D₃-DTT-D₃, D₁-DTT-D₁ y D₂-DTT-D₂ (ver Figura 3.31). Precisamente, este efecto es más acusado en el compuesto D₂-DTT-D₂, el cual presenta el valor más bajo de potencial de reducción de toda la serie (-2.20 V).

3.2.2.1.4. Efecto de la TCI en la distribución electrónica.

Como ya hemos establecido anteriormente, en el caso de los sistemas D- π -A, existe una fuerte polarización de la nube electrónica a lo largo del esqueleto conjugado desde el dador al aceptor electrónico en el estado fundamental responsable de la alta TCI. En cambio, en los sistemas D- π -D, no se puede argumentar la existencia de este tipo de TCI asimétrica. Sin embargo, el análisis de la distribución de cargas naturales muestra que existe una polarización del estado fundamental desde los grupos dadores laterales al espaciador conjugado central.

En la Figura 3.33, se esquematiza la distribución de cargas atómicas naturales (DFT//B3LYP/3-21G*) sobre los distintos dominios moleculares del compuesto **D₃-DTT-D₃**. Se observa que los dos grupos dadores terminales están cargados positivamente (+0.048 e), mientras que el espaciador central soporta carga negativa (-0.096 e). Según este resultado, **D₃-DTT-D₃** muestra una débil TCI desde los grupos dadores externos hacia el espaciador DTT, en consonancia con los rasgos de TCI que presentaba la banda de absorción de menor energía (véase sección 3.2.2.1.1.). Esta descripción también está avalada por la presencia de momento dipolar en el estado fundamental (2.21 D en **D₃-DTT-D₃**). Estos datos son extensibles a toda la serie de compuestos D-DTT-D, a modo de ejemplo, podemos citar que μ_g para el **D₁-DTT-D₁** es de 3.51 D.

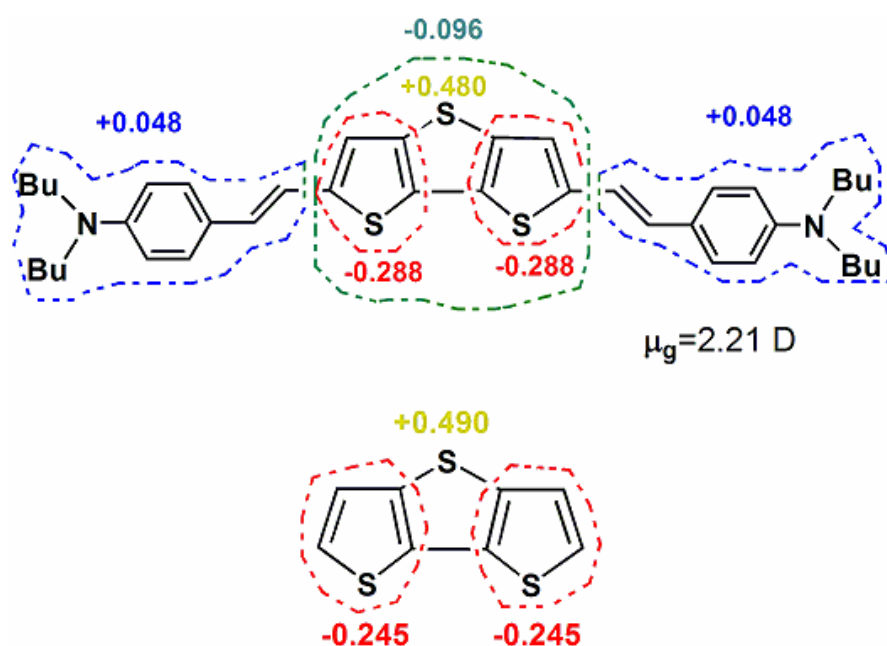
3. Resultados y discusión. Sustitución simétrica: D- π -D y A- π -A

Figura 3.33.- Distribución de cargas atómicas naturales (B3LYP/3-21G*) sobre distintos dominios de D_3 -DTT- D_3 y de DTT.

Con respecto a la distribución de carga en el espaciador central DTT, se observa que los tiofenos externos están cargados más negativamente que en el caso del DTT sin sustituir. Sin embargo, el átomo de azufre central soporta una carga positiva similar en todos los sistemas D-DTT-D que confiere a la molécula carácter electroaceptor, justificando así el registro de procesos de reducción. Por tanto, se pone de manifiesto el doble papel que juega el átomo de azufre central, por un lado rigidifica la estructura del DTT ya que une las posiciones β de las unidades tiofénicas externas y por otro lado, se comporta como grupo dador hacia el esqueleto conjugado.

3.2.2.2. Estructura molecular

3.2.2.2.1. Espectros Raman. Comparación experimental frente a teórico

A continuación, compararemos la evolución del perfil espectral Raman de los compuestos sustituidos simétricamente, en relación al del espaciador **DTT** sin sustituir, con el fin de analizar los cambios en la estructura electrónica y molecular del esqueleto conjugado tras la doble sustitución D/D.

En la Figura 3.34 se muestran los espectros Raman de los tres sistemas D- π -D.

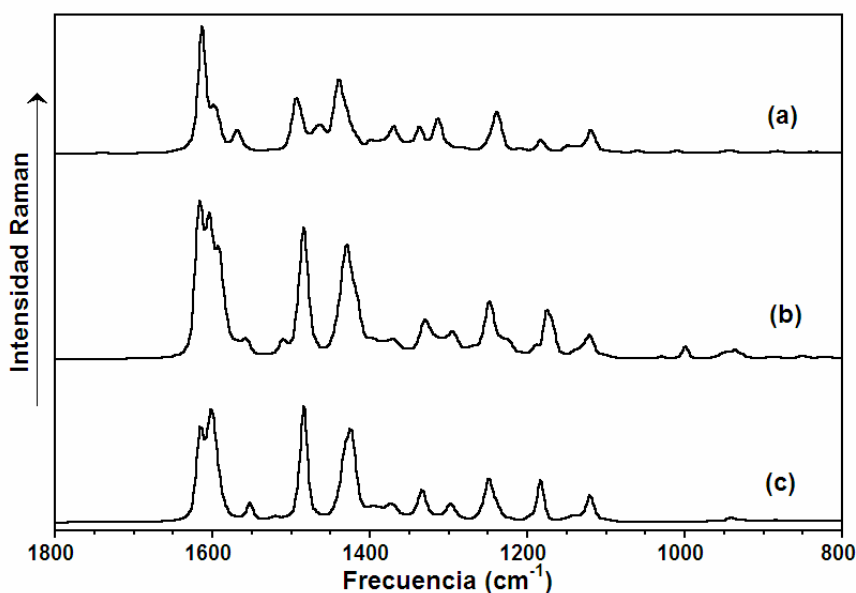


Figura 3.34.- Espectros Raman en la región 1800-800 cm^{-1} de los cromóforos: D_1 -DTT- D_1 (a), D_2 -DTT- D_2 (b) y D_3 -DTT- D_3 (c).

En la Figura 3.35 se compara el espectro Raman de uno de los tres sistemas D- π -D (caso del cromóforo D_3 -DTT- D_3) con el correspondiente

3. Resultados y discusión. Sustitución simétrica: D- π -D y A- π -A

al espaciador **DTT**. En los espectros Raman de los sistemas simétricos D-DTT-D, al igual que ocurría para los sistemas push-pull D-DTT-A, aparecen un gran número de bandas, en comparación al perfil espectral mucho más simple del **DTT**.

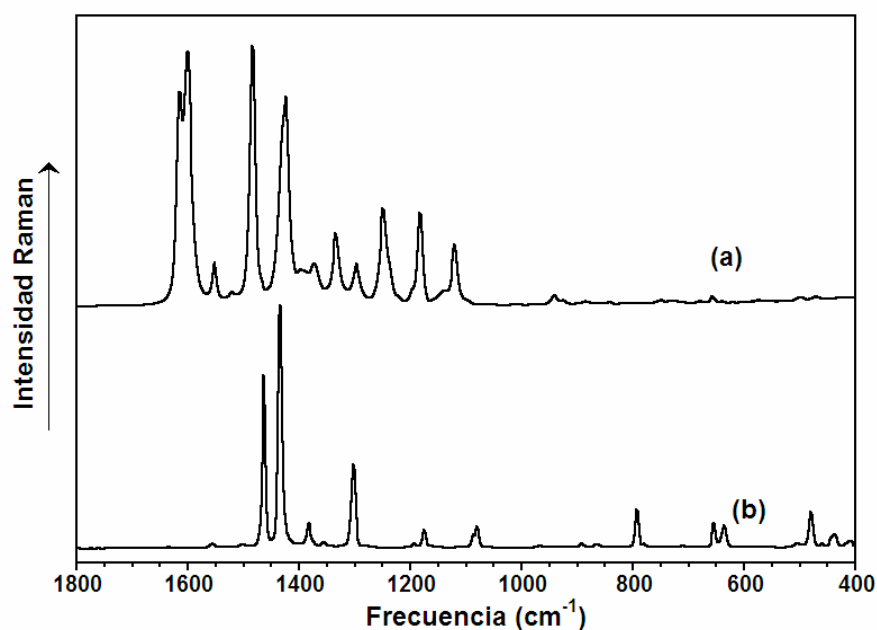


Figura 3.35.- Espectros Raman en la región 1800-400 cm⁻¹ del **D₃-DTT-D₃** (a) y del **DTT** (b).

Para analizar la naturaleza de la bandas más intensas de los espectros vibracionales de los cromóforos D-DTT-D, se han calculado los espectros Raman teóricos empleando el mismo nivel de cálculo, es decir, DFT//B3LYP/3-21G*, obteniéndose una buena concordancia entre los datos experimentales y teóricos. Esta correlación nos permite, por tanto, una asignación fiable del espectro. A modo de ejemplo, en la Figura 3.36 se compara el espectro experimental y teórico del compuesto **D₃-DTT-D₃**.

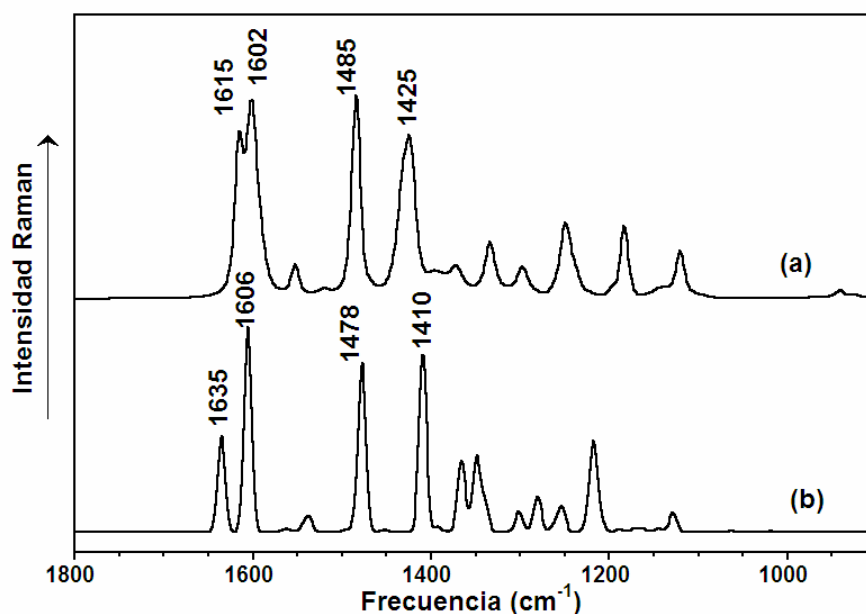


Figura 3.36.- Comparación del espectro Raman experimental (a) y teórico B3LYP/3-21G* (b) del compuesto D_3 -DTT- D_3 .

Las bandas más intensas del espectro aparecen a 1615 y 1602 cm^{-1} para el D_3 -DTT- D_3 (1615 y 1597 cm^{-1} D_1 -DTT- D_1 , 1618 y 1604 cm^{-1} D_2 -DTT- D_2) y son debidas a la vibración $\nu(\text{C}=\text{C})$ de anillo del grupo dador *N,N*-dibutilanilina acopladas con vibraciones $\nu(\text{C}=\text{C})$ del enlace vinilénico entre el dador y el espaciador DTT. También se observan otras dos bandas muy intensas, una de mayor energía registrada a 1485 cm^{-1} en D_3 -DTT- D_3 (1495 cm^{-1} en D_1 -DTT- D_1 y 1484 cm^{-1} en D_2 -DTT- D_2), y otra de menor energía observada a 1425 cm^{-1} en D_3 -DTT- D_3 (1440 cm^{-1} en D_1 -DTT- D_1 y 1429 cm^{-1} en D_2 -DTT- D_2), correlacionadas con las líneas A y B, respectivamente (ver sus autovectores correspondientes en Figura 3.37). Se observa un desplazamiento hacia menor energía de la línea B al pasar del DTT al sistema disustituido D_2 -DTT- D_2 y D_3 -DTT- D_3 (7 y 9 cm^{-1} , respectivamente), lo que pone de manifiesto una mayor relajación

3. Resultados y discusión. Sustitución simétrica: D- π -D y A- π -A

estructural del espaciador ditienotiofénico al aumentar la fortaleza del grupo dador. Es interesante resaltar que en los sistemas D-DTT-A respecto al DTT, la línea B se desplaza también a energías similares (entre 10 y 14 cm^{-1}). Por lo tanto, la incorporación del par D/D al DTT provoca una relajación estructural del esqueleto conjugado similar a la que acontece en los sistemas push-pull, como consecuencia de la también presencia de una TCI.

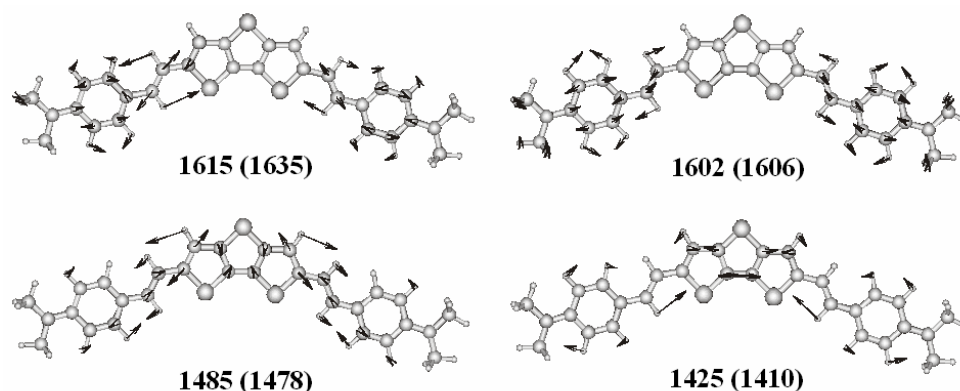


Figura 3.37.- Autovectores teóricos calculados (DFT//B3LYP/3-21G*) asociados a las principales vibraciones de esqueleto del compuesto **D₃-DTT-D₃**. Los valores de las frecuencias experimentales y teóricas (entre paréntesis) se expresan en cm^{-1} .

3.2.2.2.2. Estructura geométrica: BLA y conformación

A) Relación del BLA con la deslocalización π -electrónica

La Figura 3.38 muestra el valor del BLA calculado, a partir de las geometrías optimizadas B3LYP/3-21G*, de los anillos tiofénicos unidos covalentemente a los grupos dadores por el puente vinilénico. Los valores obtenidos son 0.022 Å (D₁-DTT-D₁), 0.020 Å (D₂-DTT-D₂), 0.022 Å (D₃-DTT-D₃), 0.024 Å (D₃-DTT) y 0.041 Å para el DTT. A partir de

estos datos se deduce que el grado de quinoidización en las moléculas sustituidas es sustancialmente mayor que en **DTT** sin sustituir. Estos valores están en concordancia con el desplazamiento hacia menores frecuencias, anteriormente descrito, de la línea B del espectro Raman al incorporar los grupos dadores al espaciador DTT. Por otro lado, también se observa que la estructura del DTT central se mantiene casi inalterada en los tres cromóforos disustituídos, lo que es consistente con un grado de quinoidización del esqueleto DTT similar en los tres sistemas D- π -D.

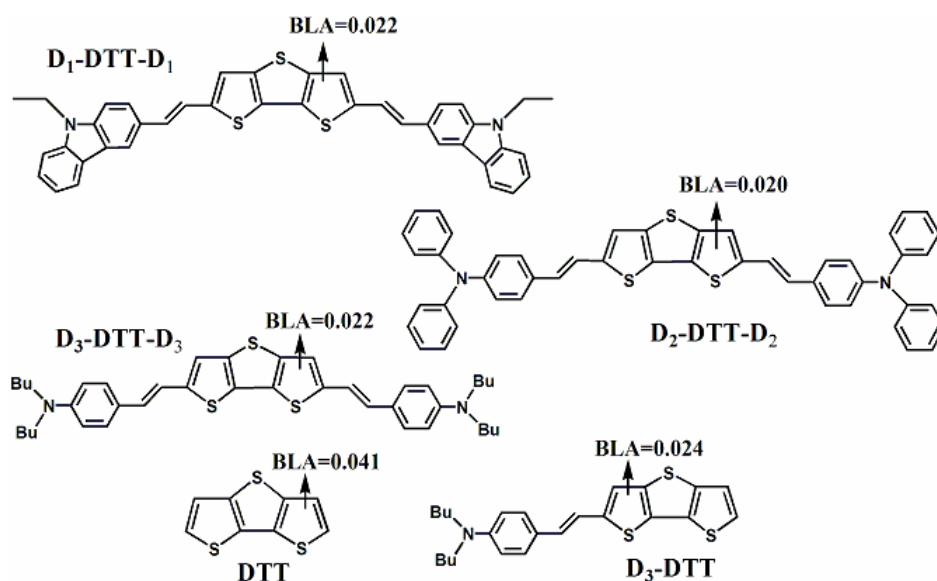


Figura 3.38.- Valores de BLA (B3LYP/3-21G*) para los compuestos D- π -D sometidos a estudio.

B) Raman en disolución

La eficiencia y fortaleza del fenómeno de polarización de la estructura electrónica del estado fundamental se puede analizar a partir de los espectros vibracionales en disolución. A modo de ejemplo, en la Figura 3.39 se compara el espectro Raman del cromóforo **D₃-DTT-D₃** en

3. Resultados y discusión. Sustitución simétrica: D- π -D y A- π -A

estado sólido y en CH_2Cl_2 . Al igual que para sus homólogos D-DTT-A, el espectro del soluto de los sistemas simétricos es prácticamente superponible al del sólido. Este resultado pone de nuevo en relieve la rigidez del espaciador central DTT, incluso en disolución, no observándose en estos cromóforos pérdidas parciales de la π -conjugación debido a distorsiones conformacionales.

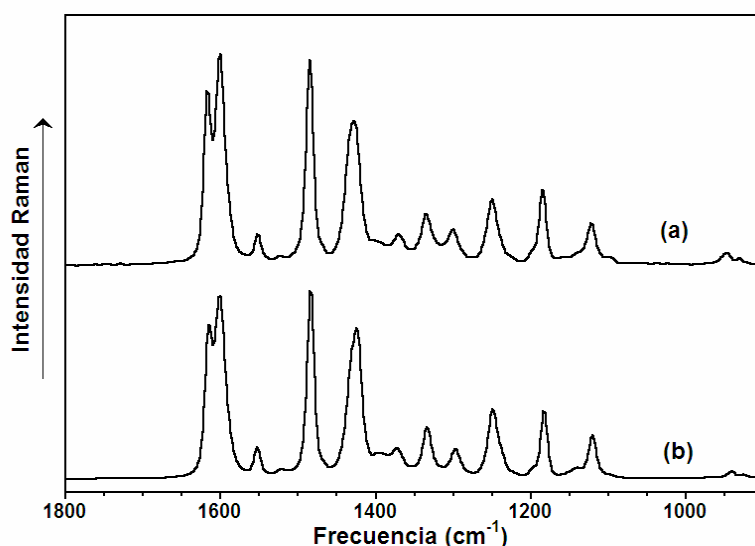


Figura 3.39.- Comparación entre el espectro Raman del $\text{D}_3\text{-DTT-D}_3$ en estado sólido (a) y en disolución de CH_2Cl_2 (b).

3.2.2.2.3. Naturaleza de la TCI: contribución de las formas aromática y zwitteriónica. Estudio comparativo IR-Raman

En la Figura 3.40 se comparan los espectros Raman de $\text{D}_3\text{-DTT-D}_3$ frente al de su homólogo con sustitución asimétrica $\text{D}_3\text{-DTT-A}_1$. Ambos perfiles espectrales muestran una gran similitud, a pesar de su distinto esquema de sustitución. Esto constituye una prueba adicional de la acusada polarización del estado fundamental en ambos cromóforos, lo

que conlleva a la rigidificación de la molécula, tal y como hemos observado anteriormente.

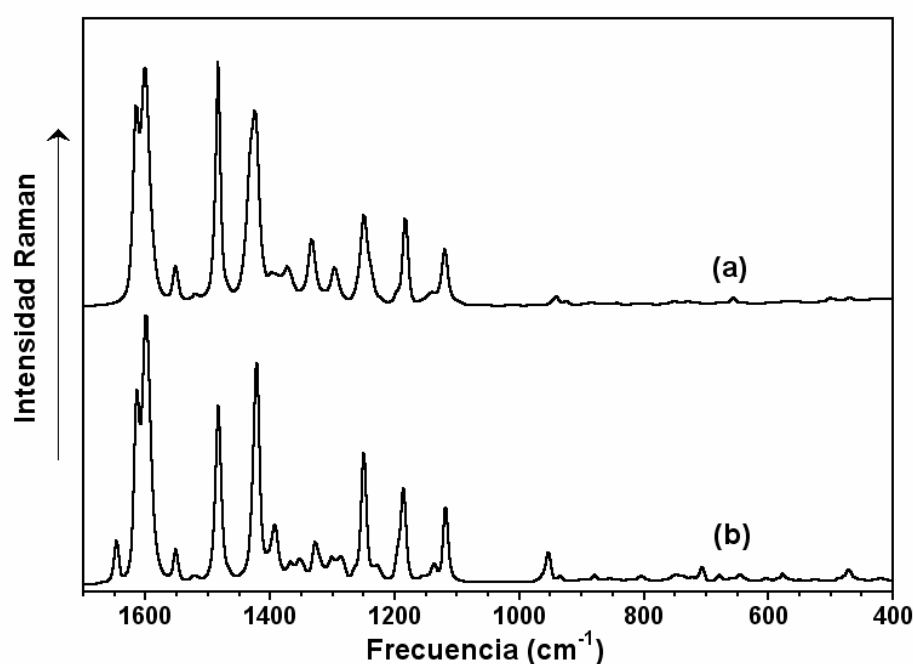


Figura 3.40.- Comparación de los espectros Raman del compuesto simétrico D_3 -DTT- D_3 (a) frente a su homólogo asimétrico D_3 -DTT- A_1 (b).

Por otra parte, y como sucede siempre en los sistemas D- π -A, también se observa una gran similitud entre los espectros IR y Raman de cada uno de los tres compuestos D- π -D estudiados. A modo de ejemplo, en la Figura 3.41 se muestra el espectro IR y Raman del D_3 -DTT- D_3 . Estas observaciones experimentales apoyan la idea de un grado parcial de TCI en los cromóforos D-DTT-D, en concordancia con la distribución de carga asimétrica observada sobre los distintos dominos moleculares (ver Figura 3.33).

3. Resultados y discusión. Sustitución simétrica: D- π -D y A- π -A

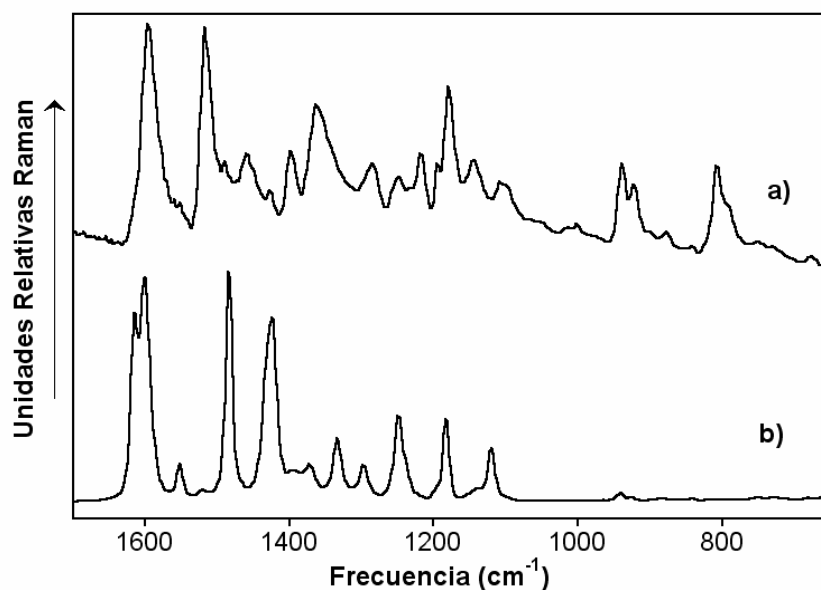


Figura 3.41.- Espectros IR (a) y Raman (b) del cromóforo D_3 -DTT- D_3 .

3.2.2.2.4. Evolución de la estructura molecular en especies cargadas

Los datos electroquímicos presentados anteriormente ponen de manifiesto el carácter anfótero que presentan los sistemas D- π -D (es decir, muestran tanto reducciones como oxidaciones). Esta característica está asociada con la ambipolaridad que también se ha comprobado presentan en estado sólido,^[21b] lo que justifica el análisis que vamos a realizar acerca de la evolución de la estructura molecular de las especies cargadas. Para ello, hemos realizado un estudio espectroelectroquímico Raman *in situ*, que junto a los cálculos de capa cerrada a nivel B3LYP/3-21G*, y los de capa abierta (radicalarios) a nivel UB3LYP/3-21G*, nos permitirán caracterizar la extensión y estructura de los defectos de carga a lo largo del esqueleto conjugado.

En la Figura 3.42 se muestran los espectros Raman de la especie neutra del cromóforo D_3 -DTT- D_3 , y de sus correspondientes especies oxidadas obtenidas mediante la aplicación de un potencial eléctrico. La extracción sucesiva de un primer y segundo electrón genera la formación de las especies catión radical y dicatión. Los espectros Raman de estas especies muestran un desplazamiento progresivo a menor frecuencia de las bandas más intensas del espectro Raman respecto a la molécula neutra. En concreto, las líneas registradas a 1484 y 1425 cm^{-1} en el compuesto D_3 -DTT- D_3 , asociadas a las líneas A y B, respectivamente, se desplazan a 1440 y 1423 cm^{-1} en el D_3 -DTT- $D_3^{\bullet+}$ y a 1433 y 1409 cm^{-1} en el D_3 -DTT- D_3^{2+} .

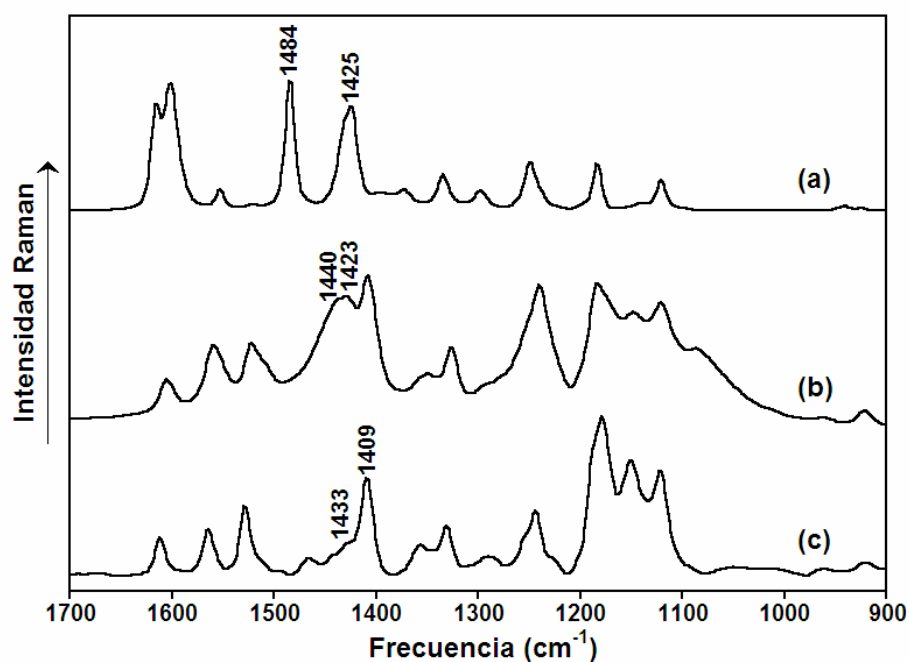


Figura 3.42.- Espectros Raman de D_3 -DTT- D_3 en estado neutro (a), catión radical (b) y dicatión (c).

3. Resultados y discusión. Sustitución simétrica: D- π -D y A- π -A

Los valores de BLA obtenidos a partir de las geometrías optimizadas para los anillos tiofénicos externos del espaciador DTT con el grado de oxidación son: 0.022 Å (D_3 -DTT- D_3), -0.021 Å (D_3 -DTT- $D_3^{\bullet+}$) y -0.064 Å (D_3 -DTT- D_3^{2+}), lo que nos indica una menor aromatización del esqueleto conjugado al aumentar el grado de oxidación. Por tanto, los datos teóricos junto a los experimentales están en consonancia con la quinoidización progresiva del esqueleto tiofénico, lo que constituye una medida del grado de relajación del esqueleto conjugado bajo *doping* oxidativo.

Finalmente, para estudiar con mayor detalle las modificaciones que han tenido lugar durante la reducción, enunciaremos los principales resultados obtenidos a partir de los cálculos computacionales de la especie aniónica del D_3 -DTT- D_3 (DFT//UB3LYP/3-21G*): i) el espaciador DTT alberga prácticamente el 60% de la carga total inyectada. En concreto, la carga atómica sobre el S central del espaciador varía desde +0.480 e en D_3 -DTT- D_3 a +0.186 e en D_3 -DTT- $D_3^{\bullet-}$. Esto confirma la descripción previa realizada en las secciones anteriores, en las que se indicaba que el S central actuaba como dador en las especies neutras cargándose positivamente ($\approx +0.480$ e), carga que es ahora la impulsora de la reducción electroquímica. Por otro lado, ii) se observa como el BLA de los tiofenos externos del DTT de la especie aniónica es de -0.021 Å, revelando que la quinoidización de la estructura molecular resulta ser un fenómeno común tanto en los procesos reductivos como en los oxidativos.

3.2.2.3. Relación estructura-actividad óptica. Fenómenos no lineales

En la Tabla 3.13 se muestran los valores de $\mu\beta$ calculados teóricamente, empleando el método CPHF sobre geometrías optimizadas DFT//B3LYP/3-21G*. Las medidas experimentales de $\mu\beta$ se encuentran actualmente en fase de realización.

Tabla 3.13.- Propiedades ONL calculadas para los sistemas D- π -D.

Compuesto	HF/3-21G*		B3LYP/3-21G*				
	$\beta^{[a]}$	$\mu\beta(0)^{[b]}$	$E_{ge}(eV)^{[c]}$	$\mu_g(D)^{[c]}$	$\mu_e(D)^{[c]}$	$\Delta\mu_{ge}(D)^{[c]}$	$\mu_{ge}^{[c]}$
<i>D₁-DTT-D₁</i>	10	29	2.59	3.51	4.54	1.03	15.93
<i>D₂-DTT-D₂</i>	13	3	2.39	0.32	3.89	3.57	16.44
<i>D₃-DTT-D₃</i>	22	38	2.52	2.22	4.98	2.77	15.25

[a] 10^{-30} esu; [b] 10^{-48} esu; [c] TD-B3LYP/3-21G*.

Los cálculos CPHF predicen los mayores valores de hiperpolarizabilidad para los cromóforos **D₃-DTT-D₃** ($\mu\beta(0)=38\cdot10^{-48}$ esu) y **D₁-DTT-D₁** ($\mu\beta(0)=29\cdot10^{-48}$ esu). En cambio, el valor más bajo se ha calculado para el sistema **D₂-DTT-D₂** con $\mu\beta(0)=3\cdot10^{-48}$ esu. Al igual que para los sistemas D- π -A estudiados en la sección precedente, los cálculos TD-DFT predicen que la principal responsable de la respuesta ONL en los sistemas simétricos D- π -D corresponde a la excitación de mínima energía, asociada al tránsito HOMO $\rightarrow$ LUMO. Los compuestos **D₁-DTT-D₁** y **D₃-DTT-D₃** presentan momento dipolar en el estado fundamental (3.51 D y 2.22 D, respectivamente), mientras que en el compuesto **D₂-DTT-D₂** es prácticamente cero. Por otro lado, el momento

3. Resultados y discusión. Sustitución simétrica: D- π -D y A- π -A

dipolar del primer estado excitado tampoco es muy acusado (ver Figura 3.43), por lo que la variación del momento dipolar durante el tránsito ($\Delta\mu_{ge}$) no es muy significativa. No obstante, se observa que el momento dipolar de la transición (μ_{ge}) adquiere un valor considerable (15.93 D en D_1 -DTT- D_1 y 15.25 D en D_3 -DTT- D_3). Por tanto, según el modelo de dos niveles ($\beta \propto \mu_{ge}^2 \cdot \Delta\mu_{ge} / E_{ge}^2$), podemos afirmar que el responsable de la moderada respuesta ONL calculada en los compuestos simétricos D-DTT-D, es el significativo momento dipolar que tiene lugar durante el tránsito.

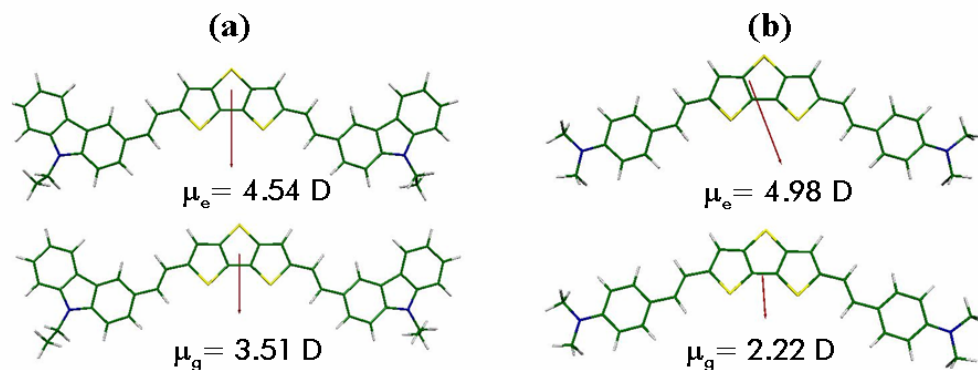


Figura 3.43.- Momento dipolar del estado fundamental (μ_g) y del primer estado excitado (μ_e) calculados a nivel B3LYP/3-21G* para D_1 -DTT- D_1 (a) y D_3 -DTT- D_3 (b).

3.2.3. Sistemas A- π -A

3.2.3.1. Estructura electrónica

3.2.3.1.1. Espectros UV-Vis y TD-DFT

Los espectros de absorción electrónica de los compuestos monosustituídos A- π (TCV-3T y TCV-6T) y disustituídos A- π -A (TCV-3T-TCV y TCV-6T-TCV), registrados en CH₂Cl₂, se muestran en la Figura 3.44. Se han calculado los tránsitos electrónicos teóricos (TDDFT//B3LYP/6-31G**) y se observa una buena concordancia entre los valores teóricos y experimentales (ver Tabla 3.14).

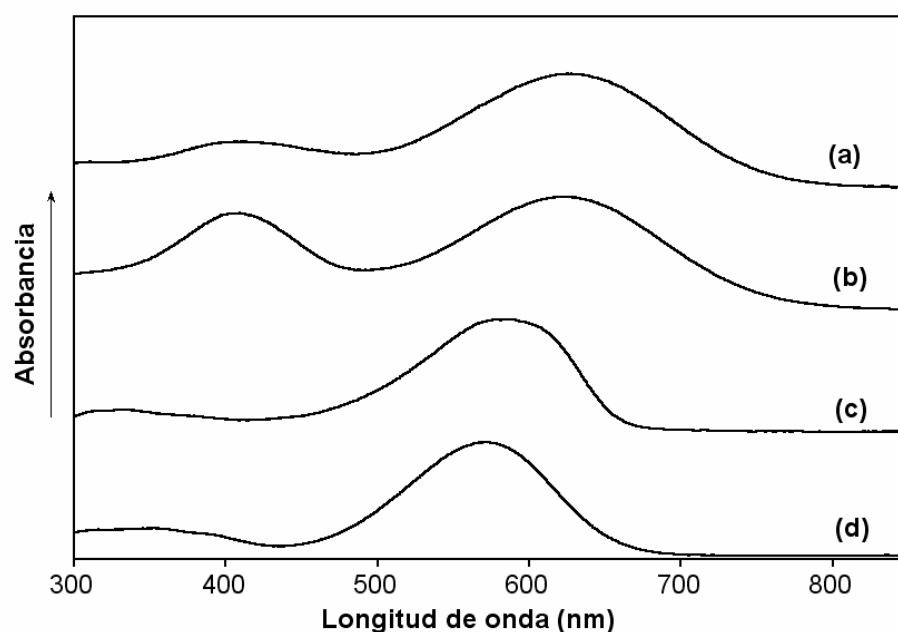


Figura 3.44.- Espectros de absorción electrónica de: TCV-6T (a); TCV-6T-TCV (b); TCV-3T-TCV (c); TCV-3T (d).

El espectro del TCV-3T presenta un máximo de absorción a 571 nm (2.17 eV), calculado a 2.29 eV que corresponde a la transición

3. Resultados y discusión. Sustitución simétrica: D- π -D y A- π -A

monoelectrónica HOMO $\rightarrow$ LUMO. Esta banda presenta el aspecto característico de las bandas de TCI, como vimos en el caso de los sistemas D- π -A. En el trímero disustituido TCV-3T-TCV, la absorción se registra a menor energía (2.13 eV) y tiene la misma naturaleza (HOMO $\rightarrow$ LUMO). Para los compuestos con mayor número de unidades de tiofeno, esta absorción sufre un desplazamiento batocrómico; concretamente, 53 nm en los compuestos monosustituidos (de TCV-3T a TCV-6T) y 45 nm en los disustituidos (de TCV-3T-TCV a TCV-6T-TCV). Los cálculos TD-DFT predicen correctamente estos desplazamientos batocrómicos, como queda recogido en la Tabla 3.14.

Tabla 3.14.- Comparación de los valores teóricos y experimentales de los máximos de absorción electrónica para los sistemas basados en TCV en CH₂Cl₂; f=fuerza del oscilador.

Compuesto	$\lambda_{max}[nm (eV)]$	$\Delta E_{B3LYP/6-31G^{**}} (eV)$	Descripción
3T	336 (3.69)	3.58	H $\rightarrow$ L
6T	411(3.02)	-	H $\rightarrow$ L
TCV-3T	571 (2.17)	2.29 (f=0.85)	H $\rightarrow$ L
	318 (3.90)	3.21 (f=0.15)	H-2 $\rightarrow$ L
		3.62 (f=0.07)	H $\rightarrow$ L+1
TCV-6T	624 (1.99)	1.64 (f=0.60)	H $\rightarrow$ L
TCV-3T-TCV	583 (2.13)	2.13 (f=1.5)	H $\rightarrow$ L
	320 (3.88)	3.37 (f=0.16)	H-1 $\rightarrow$ L+1
TCV-6T-TCV	628 (1.97)	1.77 (f=1.57)	H $\rightarrow$ L
	410 (3.02)	2.42 (f=0.90)	H $\rightarrow$ L+2

3.2.3.1.2. Diagramas de energía y OMs frontera

En la Figura 3.45 se representa el diagrama de niveles energéticos de los sistemas A- π -A.

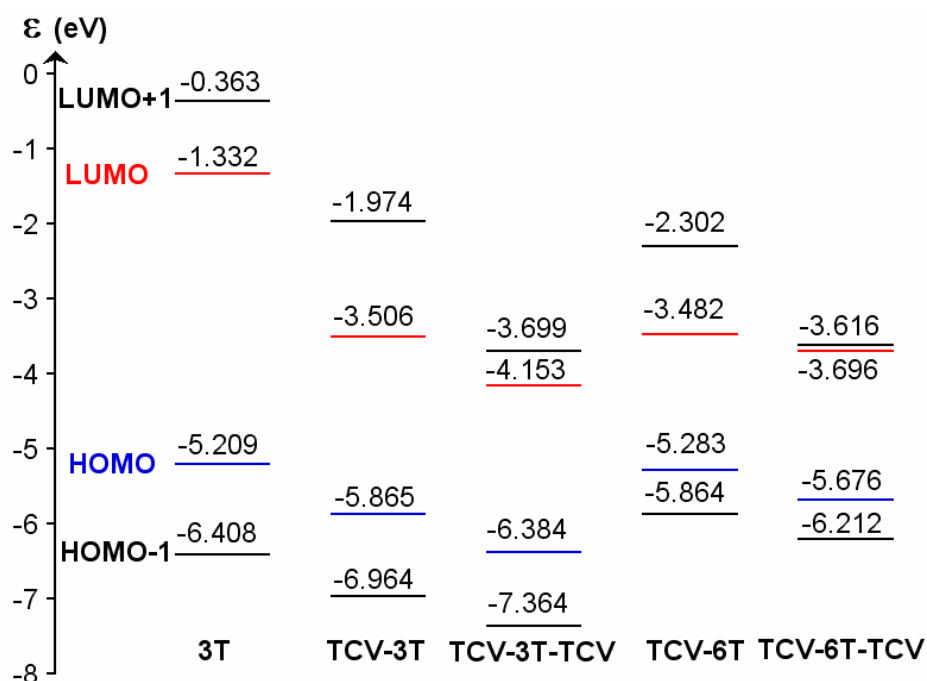


Figura 3.45.- Diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares frontera de los oligotiofenos mono y disustituidos basados en TCV y de **3T**.

Podemos observar que los orbitales frontera HOMO y LUMO de **TCV-3T** se estabilizan en relación al HOMO (0.656 eV) y LUMO (2.174 eV) de **3T**, respectivamente. Este resultado está en consonancia con el desplazamiento batocrómico de la absorción óptica observado experimentalmente (235 nm). La sustitución con un segundo grupo aceptor TCV para dar lugar a **TCV-3T-TCV** conlleva en cambio una estabilización más parecida del HOMO (0.519 eV) y LUMO (0.647 eV)

3. Resultados y discusión. Sustitución simétrica: D- π -D y A- π -A

respecto a los OM's análogos del **TCV-3T**. Esta predicción teórica justifica el leve desplazamiento batocrómico observado experimentalmente (12 nm). En el cromóforo **TCV-3T**, la TCI está orientada hacia un solo grupo aceptor, mientras que en la molécula disustituida se encuentra repartida entre dos grupos aceptores. Por ello, la magnitud de la TCI es esencialmente idéntica.

Por otro lado, al aumentar el número de unidades de tiofeno, al pasar de **TCV-3T-TCV** a **TCV-6T-TCV** se produce una desestabilización asimétrica del HOMO (0.708 eV) y del LUMO (0.457 eV), consistente con el desplazamiento batocrómico registrado (45 nm). Este hecho se justifica a través del aumento de la conjugación intramolecular con la duplicación del número de anillos conectados. Para soportar esta interpretación, se puede mencionar que el desplazamiento del máximo de absorción asociado al tránsito HOMO $\rightarrow$ LUMO en los oligotiofenos sin sustituir al pasar de **3T** a **6T**, es similar.

En la Figura 3.46 se presentan las topologías de los OM's frontera de **3T**, **TCV-3T** y **TCV-3T-TCV**. Se observa que la monosustitución con TCV del tertiofeno provoca una ligera extensión de la densidad electrónica del HOMO hacia el aceptor, mientras que el LUMO de TCV-3T se localiza sobre todo en el grupo aceptor. Estas observaciones conllevan dos consecuencias: i) una polarización parcial de estado fundamental; y ii) la descripción de la transición HOMO $\rightarrow$ LUMO a través de una TC desde la parte oligotiofénica de la molécula hacia el TCV. Por otro lado, con la disustitución, la topología del HOMO en **TCV-3T-TCV** es muy similar a la del HOMO en **TCV-3T**, con la única diferencia de que la densidad

electrónica está ahora más concentrada en el esqueleto oligotiofénico debido a la competencia entre los dos grupos aceptores TCV. Sin embargo, el LUMO de **TCV-3T-TCV** está deslocalizado sobre todo el esqueleto conjugado, en contraste con el LUMO de **TCV-3T**, debido al cruce de orbitales moleculares de los fragmentos **TCV-H** y **TCV-3T** (ver Figura 3.47).

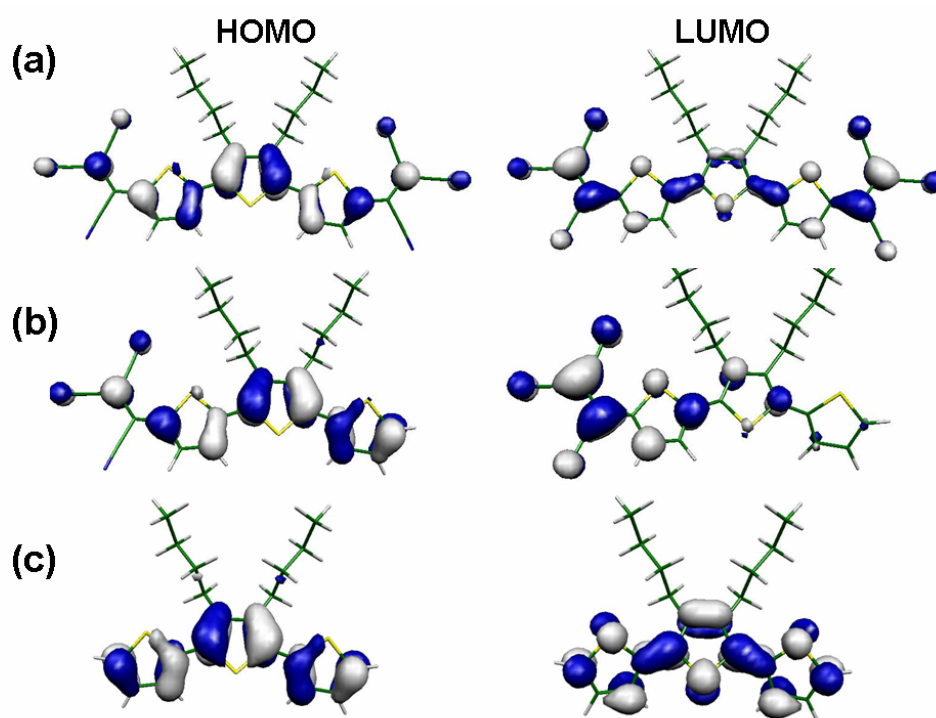


Figura 3.46.- Topologías de los orbitales moleculares frontera DFT//B3LYP/6-31G** de **TCV-3T-TCV** (a) **TCV-3T** (b) y **3T** (c).

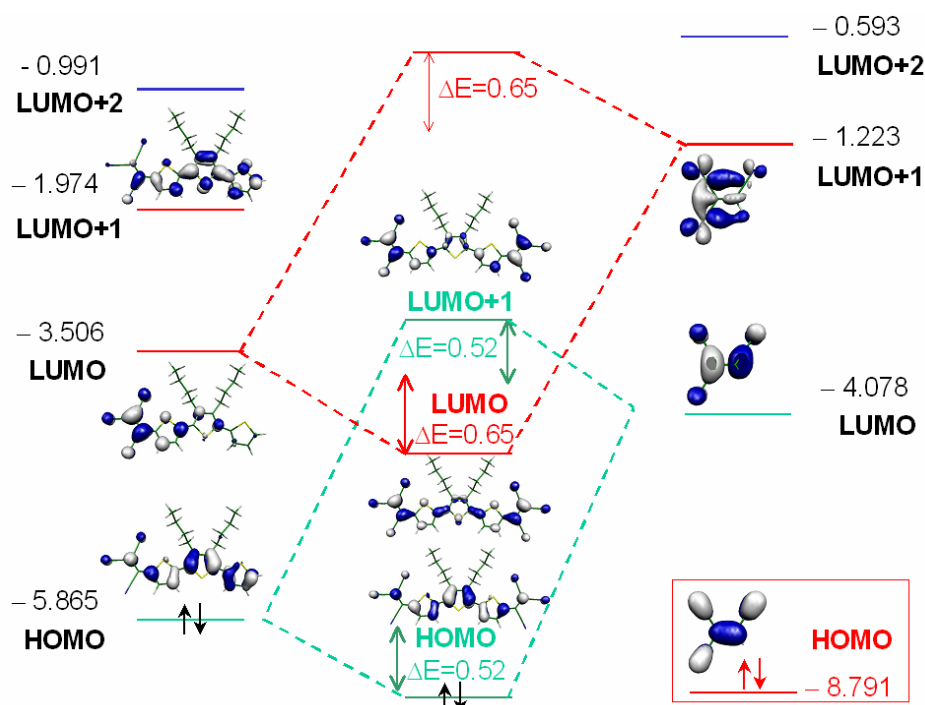
3. Resultados y discusión. Sustitución simétrica: D- π -D y A- π -A

Figura 3.47.- Diagrama de orbitales moleculares B3LYP/6-31G** que describe el acoplamiento electrónico entre TCV-H y TCV-3T.

3.2.3.1.3. Datos electroquímicos

En la Figura 3.48 se muestran las voltamperometrías cíclicas de los compuestos TCV-sustituídos. En la Tabla 3.15 se presentan los potenciales electroquímicos de todos los compuestos. Respecto al tertiofeno sin sustituir **3T**, cuya oxidación se registra a 1.11 V (irreversible), la adición de un grupo aceptor TCV conlleva un aumento del potencial de oxidación hasta 1.39 V en **TCV-3T** y 1.72 eV en **TCV-3T-TCV**. Por otro lado, el aumento del número de anillos de la cadena oligotiofénica provoca la aparición de dos procesos de oxidación reversibles, tanto en **TCV-6T** (0.90 y 1.12 V) como en **TCV-6T-TCV** (1.04 y 1.27 V).

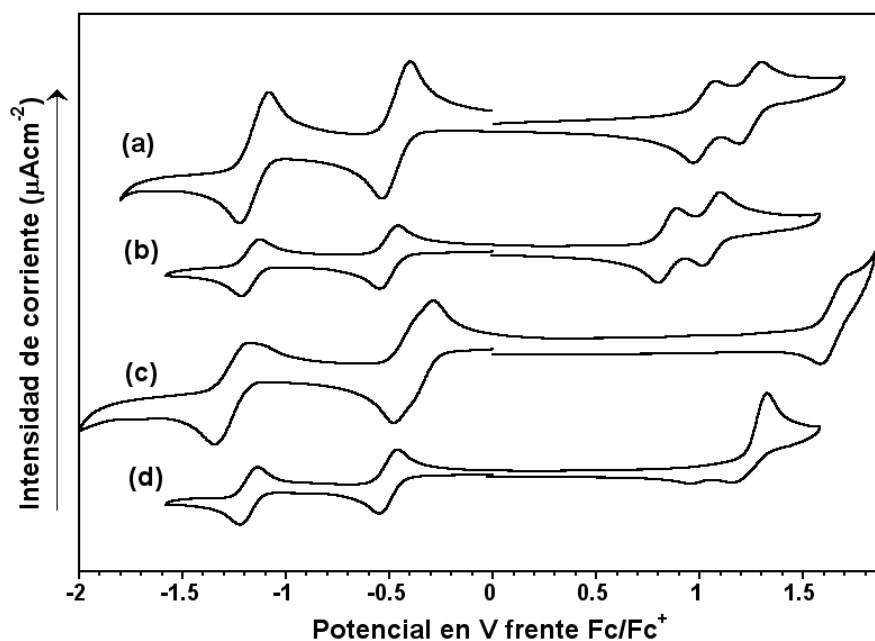


Figura 3.48.- Voltamperometrías cíclicas de TCV-6T-TCV (a), TCV-6T (b), TCV-3T-TCV (c), TCV-3T (d). Los datos de los compuestos disustituidos han sido tomados de la referencia [19].

Tabla 3.15.- Potenciales electroquímicos de los sistemas oligotiofénicos TCV-sustituidos.

Compuesto	E^0 oxidación(V)	E^0 reducción (V)
3T ^[a]	1.11 ^[b]	-
6T ^[a]	0.81, 0.97, 1.94 ^[b]	-
TCV-3T	1.39 ^[b]	-0.45, -1.13
TCV-6T	0.90, 1.12	-0.44, -1.11
TCV-3T-TCV ^[a]	1.72 ^[b]	-0.36 ^[c] , -1.33 ^[b,c]
TCV-6T-TCV ^[a]	1.04, 1.27	-0.45 ^[c] , -1.13 ^[c]

^[a] Datos tomados de la referencia [19]. ^[b] Proceso irreversible. ^[c] n=2, siendo n el número de electrones involucrados en el proceso.

3. Resultados y discusión. Sustitución simétrica: D- π -D y A- π -A

En relación a los procesos catódicos, aunque los oligómeros **3T** y **6T** no presentan procesos de reducción estables, tras la monosustitución con un grupo TCV se generan dos procesos de reducción reversibles a similares energías en ambos compuestos **TCV-3T** (-0.45, -1.13 V) y **TCV-6T** (-0.44, -1.11 V). En cambio, los compuestos disustituídos presentan dos procesos de reducción bielectrónicos en cada caso, registrados a -0.36 y -1.33 V en **TCV-3T-TCV** y a -0.45 y -1.13 V en **TCV-6T-TCV**.

En el diagrama de niveles energéticos representado en la Figura 3.45 podemos comprobar que la presencia de grupos TCV en el esqueleto π -conjugado conlleva una desestabilización del HOMO que explica el desplazamiento anódico de los potenciales de oxidación tras la mono y disustitución. Por ejemplo, respecto al HOMO de **3T**, el HOMO de **TCV-3T** y **TCV-3T-TCV** se desestabiliza +0.656 eV y +1.175 eV, respectivamente, en acuerdo con el desplazamiento observado hacia mayor energía del primer potencial de oxidación (0.28 V y 0.61 V). Por otro lado, la estabilización del LUMO, al pasar de **TCV-3T** y **TCV-3T-TCV** en -0.647 eV, está en acuerdo con el desplazamiento hacia menor energía del potencial de reducción, desde -0.45 V a -0.36 V. Asimismo, en los sistemas disustituídos **TCV-3T-TCV** y **TCV-6T-TCV** se puede apreciar una desestabilización de los niveles energéticos HOMO y LUMO, con el incremento del número de unidades de tiofenos, lo que corrobora la estabilización/desestabilización del proceso de oxidación/reducción, respectivamente.

Finalmente, cabe destacar la relativa proximidad entre los niveles energéticos LUMO y LUMO+1 en los compuestos disustituídos, con una

diferencia de energía de 0.454 eV en **TCV-3T-TCV** y de 0.080 eV en **TCV-6T-TCV**. Esta predicción teórica se puede relacionar con la observación en las CVs de un segundo proceso de reducción bielectrónico, es decir, con la inyección casi simultánea e instantánea de un tercer y cuarto electrón.

3.2.3.1.4. Efecto de la TCI en la distribución electrónica

Según el diagrama de OMs presentado en la Figura 3.47, el orbital molecular HOMO en las moléculas TCV sustituidas viene descrito a través de la interacción del orbital HOMO ocupado proveniente de la parte oligotiofénica y el orbital vacío LUMO de la parte electroaceptora TCV. Por ello, la distribución de densidad electrónica en el estado fundamental es consistente con una polarización del esqueleto π -conjugado desde la parte electrodadora oligotiofénica a la parte electroaceptora (**3T $\rightarrow$ TCV**). El análisis de las cargas Mülliken nos indica que el grupo aceptor TCV presenta una carga de -0.264 e, la cual se compensa enteramente por la carga positiva soportada por el tertiofeno.

Por otro lado, tras la disustitución en **TCV-3T-TCV** disminuye la carga sobre el grupo aceptor TCV hasta -0.220 e; efecto que se explica porque la capacidad electrodadora del tertiofeno está ahora compartida por las dos unidades aceptoras. De forma general, podemos afirmar que la distribución de carga calculada representa una polarización del estado fundamental (con representación esquemática $\pi\rightarrow A$ ó $A\leftarrow\pi\rightarrow A$), la cual es consistente con el carácter de TCI de la banda de absorción electrónica a menor energía (**TCV-3T**: 571 nm; **TCV-3T-TCV**: 583 nm).

3.2.3.2. Estructura molecular

3.2.3.2.1. Espectros Raman. Comparación experimental frente a teórico.

En la **Figura 3.49** se muestran los espectros experimentales Raman de los compuestos TCV-disustituídos. De modo general, podemos afirmar que los espectros Raman de estos oligotiofenos son relativamente simples, ya que sus espectros muestran tan sólo tres o cuatro líneas intensas en la región de 1600-1000 cm^{-1} .

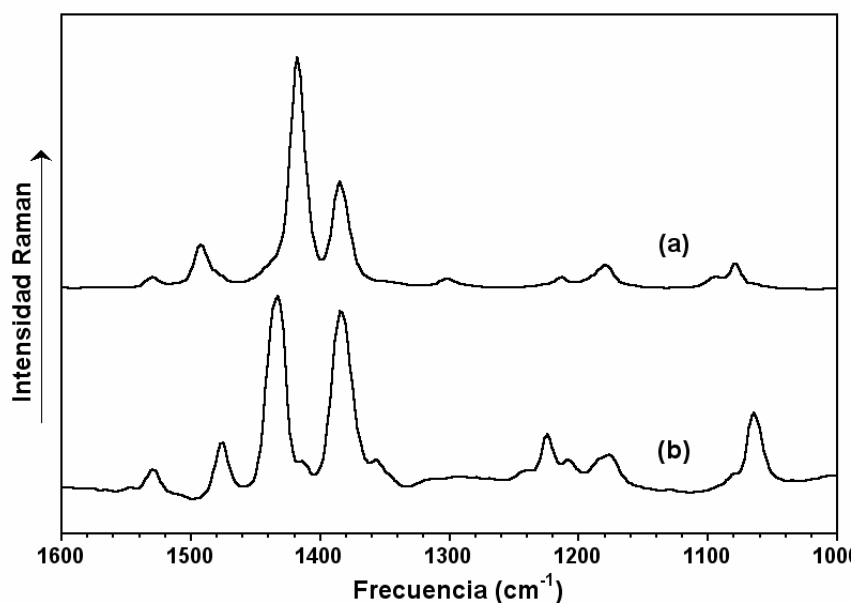


Figura 3.49.- Espectros Raman de los compuestos TCV-3T-TCV (a) y TCV-6T-TCV (b).

A continuación, realizaremos una asignación del espectro Raman de TCV-3T-TCV, con ayuda del correspondiente espectro teórico calculado a nivel B3LYP/3-21G* a partir de su geometría optimizada (sustituyendo los grupos butilos por propilos para reducir el coste computacional del cálculo) y de los autovectores asociados a las principales vibraciones. En

la Figura 3.50 se observa la buena correlación existente entre los espectros Raman experimental y teórico de TCV-3T-TCV. Los autovectores teóricos calculados asociados a las principales vibraciones se presentan en la Figura 3.51. Como podemos observar, las bandas más intensas del espectro Raman se registran a 1492 cm^{-1} , 1418 cm^{-1} y 1385 cm^{-1} , todas ellas asociadas a las vibraciones de tensión C-C/C=C del esqueleto oligotiofénico. La asignación teórica de las mismas, así como de las restantes bandas más destacadas del espectro se presenta en la Tabla 3.16.

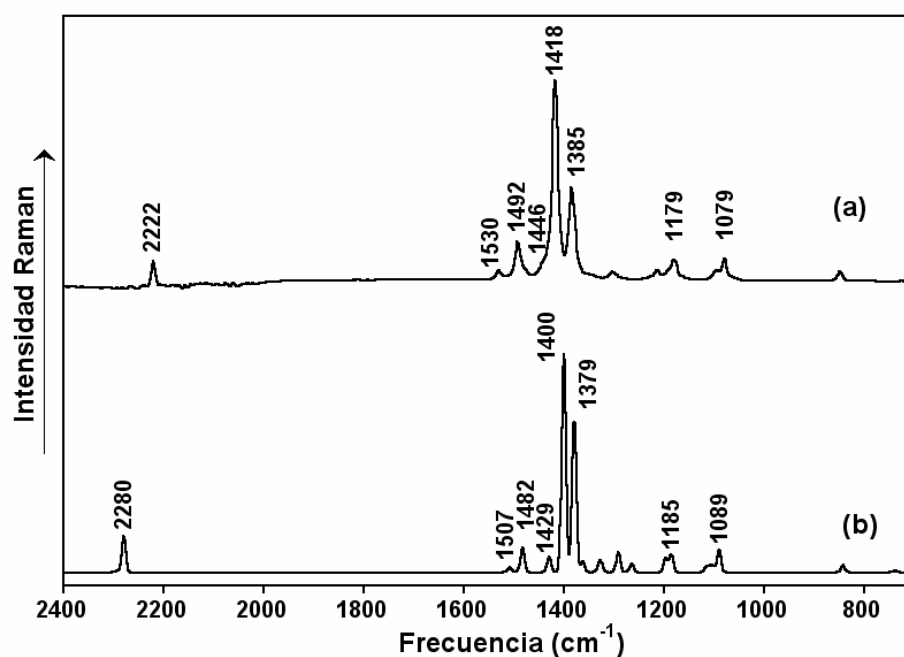


Figura 3.50.- Espectros Raman experimental (a) y teórico (B3LYP/3-21G*) del compuesto TCV-3T-TCV.

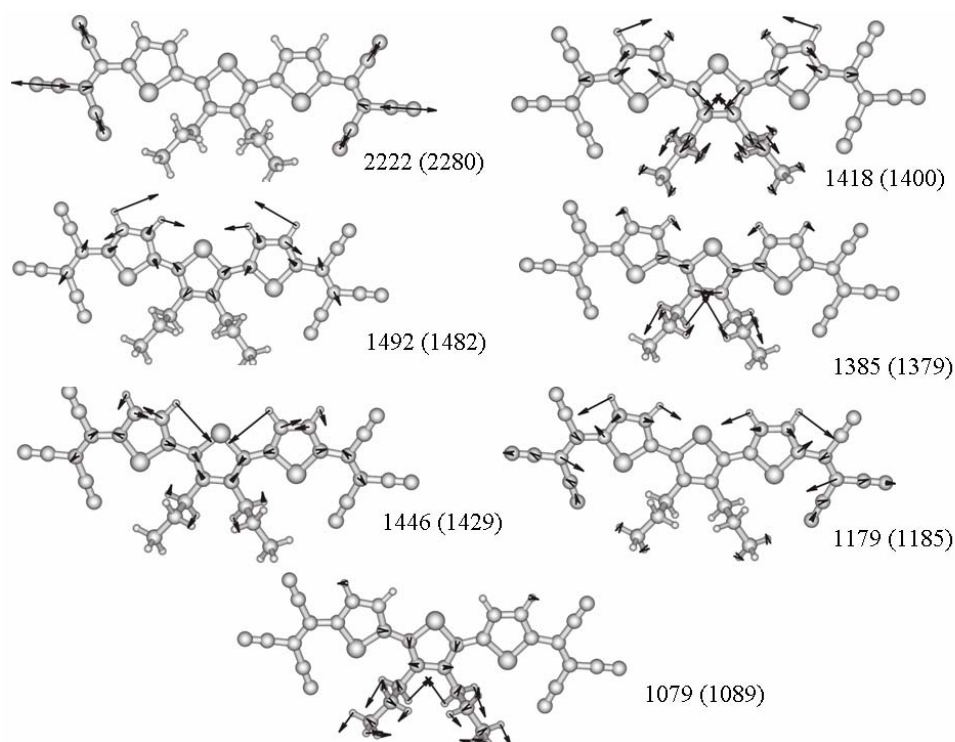
3. Resultados y discusión. Sustitución simétrica: D- π -D y A- π -A

Figura 3.51.- Autovectores teóricos calculados (DFT//B3LYP/3-21G*) asociados a las principales vibraciones de esqueleto del compuesto **TCV-3T-TCV**. Los valores de las frecuencias experimentales y teóricas (entre paréntesis) se expresan en cm^{-1} .

Tabla 3.16.- Asignación de las principales vibraciones Raman del compuesto **TCV-3T-TCV**.

$\nu_{\text{exp}} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{cal}} (\text{cm}^{-1})$	Asignación teórica B3LYP/3-21G*
2222	2280	$\nu_{\text{sim}}(\text{C}\equiv\text{N})$
1492	1482	$\nu_{\text{asim}}(\text{C}=\text{C})_{\text{anillos externos}} + \nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinilenos}}$
1446	1429	$\nu_{\text{sim}}(\text{C}=\text{C})_{\text{anillos central}} + \nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinilenos}}$
1418	1400	$\nu_{\text{sim}}(\text{C}=\text{C})_{\text{anillos}}$
1385	1379	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{anillo central}} + \delta(\text{CH})$
1179	1185	$\nu(\text{C}-\text{N}) + \nu(\text{C}_{\alpha}-\text{C}_{\text{TCV}}) + \nu_{\text{sim}}(\text{C}-\text{C})_{\text{anillo}} + \nu(\text{C}-\text{C})_{\text{inter-anillo}}$
1079	1089	$\delta(\text{CH})_{\text{anillos internos}}$

En el análisis de los espectros Raman de los restantes compuestos TCV-sustituídos, nos centraremos principalmente en el estudio de la línea B; ya que la finalidad de este trabajo no consiste en realizar un análisis exhaustivo de cada uno de los modos vibracionales, y la línea B se trata precisamente de la banda que mayor información nos puede aportar acerca de la relación estructura-propiedad. En la Figura 3.52 se compara el espectro Raman de los compuestos **6T**, TCV-**6T** y TCV-**6T**-TCV.

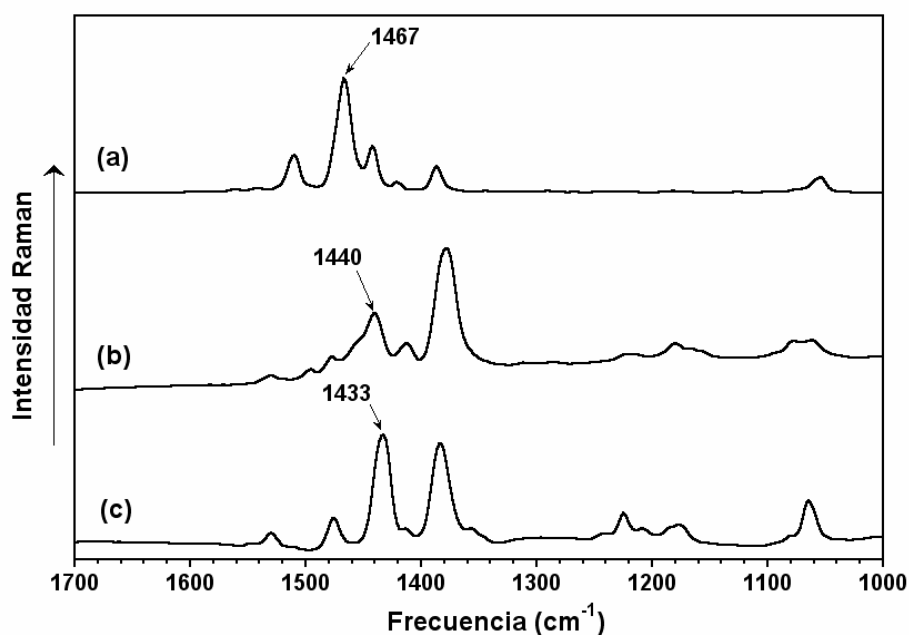


Figura 3.52.- Espectros Raman del compuesto **6T** (a), TCV-**6T** (b) y TCV-**6T**-TCV (c).

Con ayuda de los correspondientes espectros teóricos calculados hemos procedido a asignar la línea B (1467 cm^{-1} en **6T**, 1440 cm^{-1} en TCV-**6T** y 1433 cm^{-1} en TCV-**6T**-TCV), observándose un desplazamiento hacia menor energía tras la sucesiva sustitución con grupos TCV. Es decir, en los compuestos TCV-sustituídos se produce una fuerte

3. Resultados y discusión. Sustitución simétrica: D- π -D y A- π -A

polarización del esqueleto conjugado, fenómeno asociado a la existencia de una TCI efectiva a lo largo del puente conjugado entre el/los grupos TCV y el esqueleto oligotiofénico.

Como ya habíamos comentado anteriormente, el desplazamiento hacia menor frecuencia de la línea B, está asociado con un incremento del grado de quinoidización del esqueleto conjugado. Para ejemplificar este fenómeno, en la Figura 3.53 se muestran los espectros Raman del TCV-3T-TCV y TCV-6T-TCV junto a los de las especies neutras, catión radical y dicatión del α,α' -dimetilsexitiofeno (DMSxT),^[27] casos típicos de esqueletos tiofénicos con estructura totalmente aromática en la molécula neutra y totalmente quinoida en el dicatión.

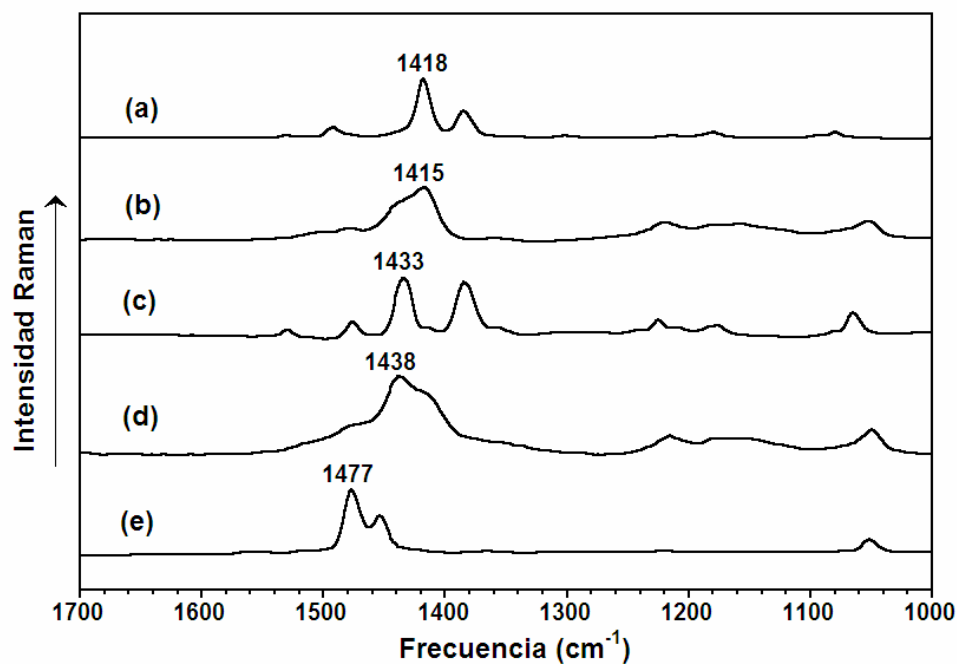


Figura 3.53.- Comparación del espectro Raman del compuesto TCV-3T-TCV (a), DMSxT⁺² (b), TCV-6T-TCV (c), DMSxT^{+•} (d) y DMSxT neutro (e).

La banda más intensa se desplaza hacia menor energía al aumentar el estado de oxidación (desde 1477 cm^{-1} en **DMSxT**, 1438 cm^{-1} en **DMSxT $^{\bullet+}$** hasta 1415 cm^{-1} en **DMSxT $^{+2}$**). Como podemos observar la banda intensa a 1418 cm^{-1} en **TCV-3T-TCV** correlaciona con la banda a 1415 cm^{-1} en **DMSxT $^{+2}$** debido a la quinoidización prácticamente total de los tres anillos de tiofeno por la presencia de los grupos TCV. Por otro lado, al aumentar la longitud del espaciador, esta banda intensa se desplaza a mayor energía (1433 cm^{-1} en **TCV-6T-TCV**) correlacionando con la banda a 1438 cm^{-1} en el catión radical de **DMSxT**, lo que indica una quinoidización parcial del esqueleto tiofénico. Es decir, el grupo π -aceptor TCV interacciona con el esqueleto π -conjugado oligotiofénico quinoidizando su estructura en mayor o menor grado en función del número de anillos de tiofeno del espaciador. Por tanto, estos datos espectroscópicos está en total acuerdo con la interpretación de la interacción de los OM's frontera descrita anteriormente (ver Figura 3.47), donde se describía el estado fundamental del compuesto TCV-sustituido a partir de la interacción HOMO de **TCV-3T** y LUMO de **TCV-H**, ambos de naturaleza π -electrónica. Como consecuencia de esta interacción, se explica la polarización de carga que acontece en estos sistemas desde el oligotiofeno al grupo TCV.

3.2.3.2.2. Estructura geométrica: BLA y conformación

Según la estructura de Rayos X obtenida para el compuesto **TCV-3T-TCV**,^[19] cada molécula adopta una conformación *trans* respecto a los átomos de azufre de anillos adyacentes, aunque en el compuesto **TCV-3T**, el anillo de tiofeno externo tiene una proporción (58:42) *trans/cis*.

3. Resultados y discusión. Sustitución simétrica: D- π -D y A- π -A

Por ello, para el cálculo de las geometrías optimizadas de todos los sistemas A- π -A ó A- π sometidos a estudio hemos considerado la conformación *trans*. No obstante, se han realizado cálculos teóricos de ambas conformaciones *cis/trans* para el compuesto **TCV-3T**. Estos cálculos nos indican mínimas diferencias energéticas entre los dos conformeros, de lo que deducimos la gran flexibilidad conformacional que presentan estos compuestos.

Se han calculado los valores de BLA para el esqueleto tertiofénico en los compuestos **3T**, **TCV-3T** y **TCV-3T-TCV**, a partir de las longitudes de enlace de sus correspondientes geometrías optimizadas a nivel B3LYP/6-31G** (ver Figura 3.54). Se predice un decrecimiento del BLA con la TCV-sustitución, siguiendo el orden 0.058 Å (**3T**), 0.041 Å (**TCV-3T**) y 0.028 Å (**TCV-3T-TCV**).

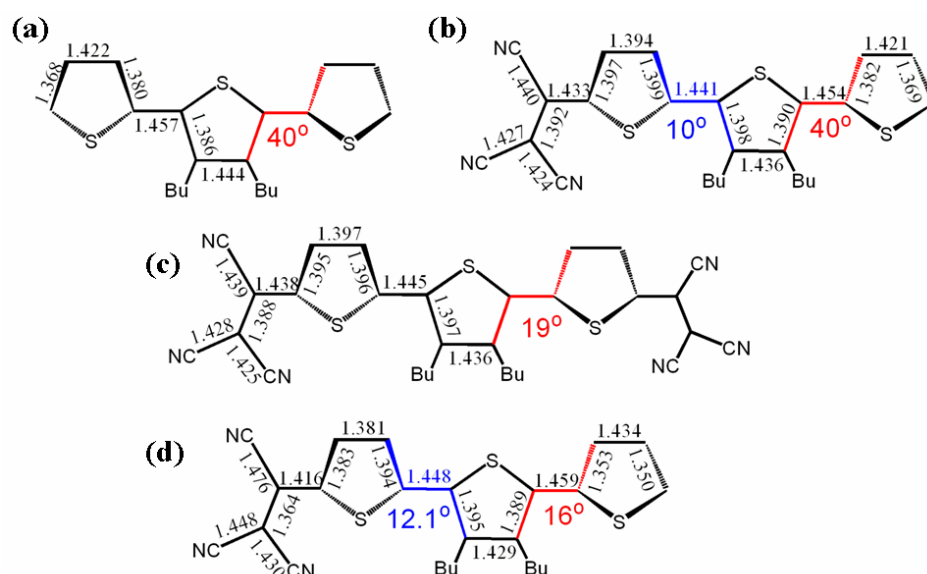


Figura 3.54.- Geometrías optimizadas (DFT//B3LYP/6-31G**) de los sistemas **3T** (a), **TCV-3T** (b) **TCV-3T-TCV** (c). Longitudes de enlace experimentales para **TCV-3T** (d).

Para ilustrar de modo intuitivo la quinoidización del esqueleto conjugado predicha tanto por este análisis del BLA como por la discusión de los espectros Raman, en la Figura 3.55 se presentan las dos formas resonantes que describen principalmente el mecanismo de polarización del estado electrónico fundamental. Estas formas resonantes consisten en una estructura aromática (forma apolar) y una estructura zwitteriónica (forma de separación de carga) en la que un electrón es transferido desde el esqueleto tertiofénico al grupo TCV.

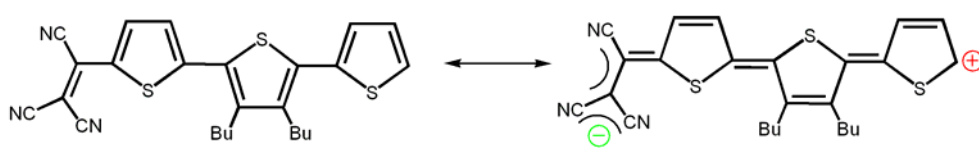


Figura 3.55.- Formas resonantes que participan en los procesos de polarización del estado fundamental: caso particular sistema **TCV-3T**.

Otra consecuencia del proceso de quinoidización de la molécula originado por la polarización de su estructura electrónica consiste en la coplanarización de los anillos tiofénicos (ver Figura 3.54). Esta planarización de la estructura queda reflejada a través de la disminución del ángulo diedro interanular, desde 40° en **3T** hasta 19° en **TCV-3T-TCV**. La fiabilidad de los datos teóricos obtenidos viene soportada por la buena correlación con los datos experimentales, con desviaciones media en longitudes de enlace de $0.010 \text{ \AA}$ (ver esquemas b y d en Figura 3.54).

3. Resultados y discusión. Sustitución simétrica: D- π -D y A- π -A

3.2.3.2.3. Naturaleza de la TCI: contribución de las formas aromática y zwitteriónica.

A) Estudio comparativo IR-Raman

En la Figura 3.56 se comparan los espectros IR y Raman de los compuestos TCV-3T y TCV-3T-TCV.

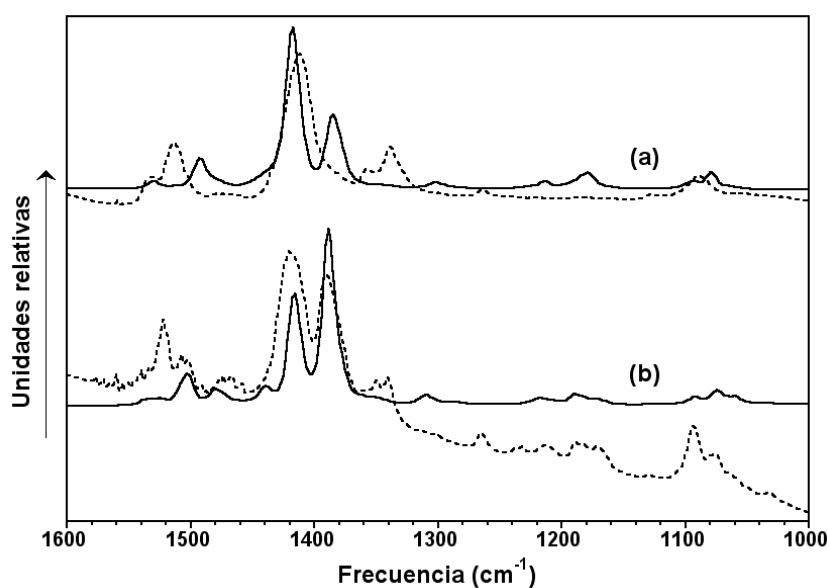


Figura 3.56.- Espectros vibracionales en estado sólido de TCV-3T-TCV (a) y TCV-3T (b). Los espectros Raman aparecen en línea continua y los espectros IR en línea punteada.

Existe una gran similitud entre ambos espectros para TCV-3T, si bien esta semejanza es menos acusada para el compuesto disustituido. Esta observación está asociada en parte a la diferente simetría molecular de ambos sistemas, así como a la interacción *espaciador-aceptor* menos eficaz en los sistemas A- π -A, debido a que la capacidad dadora del oligotiofeno se encuentra repartida entre dos aceptores TCV. No obstante, para ambos sistemas TCV-sustituidos, y de nuevo de igual

3. Resultados y discusión. Sustitución simétrica: D- π -D y A- π -A

forma a como sucede en sistemas D- π -A, se verifica la existencia de una polarización de carga intramolecular en el estado fundamental, la cual provoca que las mayores variaciones de momento dipolar y de polarizabilidad estén asociadas a las vibraciones de tensión C=C/C-C del esqueleto conjugado y, de ahí, la semejanza entre ambos perfiles espectrales (IR y Raman).

B) Vibraciones de tensión de C $\equiv$ N

Como ya hemos comentando anteriormente, el comportamiento de la frecuencia de vibración de tensión de CN nos reportará una información muy valiosa sobre el grado de polarización de carga en el estado electrónico fundamental de estos sistemas. En la Tabla 3.17 se recogen las frecuencias $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ registradas en IR para los sistemas basados en TCV.

Tabla 3.17.- Frecuencias medidas (cm^{-1}) para las vibraciones de $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ activas IR de TCV-3T, TCV-3T-TCV, TCV-6T y TCV-6T-TCV en estado sólido.

Compuesto	IR
TCV-3T	2218
TCV-3T-TCV	2221
TCV-6T	2216
TCV-6T-TCV	2215

Se observa un desplazamiento en frecuencia en torno a $50\text{-}60\text{ cm}^{-1}$ respecto al dicianometano no conjugado (2270 cm^{-1}), como consecuencia de la concentración de carga negativa sobre el grupo

3. Resultados y discusión. Sustitución simétrica: D- π -D y A- π -A

aceptor TCV. Sin embargo, su variación en la serie de oligómeros no es tan significativa debido a: i) el carácter local de la vibración de CN, por lo que al pasar de los compuestos mono a los disustituídos (se dobla el número de grupos CN) queda muy repartida la densidad de carga extraída del dador; y ii) con el aumento del número de unidades de tiofeno aumenta notablemente el carácter dador facilitando una mayor cesión de densidad de carga hacia los grupos CN.

3.2.3.3. Relación estructura-actividad óptica. Fenómenos no lineales

En la Tabla 3.18 se representan las medidas experimentales de $\mu\beta$ de los sistemas basados en TCV, registradas con la técnica EFISHG junto a los resultados teóricos. Los cálculos teóricos se han llevado a cabo utilizando el método CPHF sobre geometrías optimizadas DFT//B3LYP/6-31G**. Podemos comprobar que los valores de hiperpolarizabilidad teórica calculada para los sistemas **TCV-3T** y **TCV-6T** reproducen satisfactoriamente los valores experimentales; si bien, los cálculos teóricos de $\mu\beta(0)$ los sobreestiman. Este efecto es debido a que los cálculos teóricos se han realizado sobre un único conformero correspondiente al de mínima energía (todo *trans*), mientras que en disolución se espera que exista algún desorden conformacional y por tanto la respuesta ONL tendrá contribuciones de varios conformeros. Por otro lado, los cálculos TD-DFT predicen que la mayor contribución de la respuesta ONL de los sistemas **TCV-3T** y **TCV-6T** proviene de la excitación de mínima energía, asociada con el tránsito monoelectrónico HOMO $\rightarrow$ LUMO. Se observa que con el aumento de la longitud de cadena, se produce un desplazamiento batocrómico del máximo de

3. Resultados y discusión. Sustitución simétrica: D- π -D y A- π -A

absorción, y una elevada variación del momento dipolar durante el tránsito ($\Delta\mu_{ge}$), mientras que el momento dipolar de transición μ_{ge} apenas cambia. Por ello, según el modelo de dos niveles ($\beta \propto \mu_{ge}^2 \cdot \Delta\mu_{ge} / E_{ge}^2$), la alta variación de momento dipolar durante el tránsito es el responsable de la alta respuesta ONL obtenida en el compuesto **TCV-6T**.

Tabla 3.18.- Propiedades ONL de los sistemas TCV-sustituídos.

Compuesto	Experimental ^[a]		Teórico			
	$\mu\beta$ ^[b]	$\mu\beta(0)$ ^[b,c]	E_{ge} (eV) ^[d]	μ_{ge} (D) ^[d]	$\Delta\mu_{ge}(D)$ ^[d]	$\mu\beta(0)$ ^[b,e]
TCV-3T	1460	852	2.29	9.9	19.1	1534
TCV-6T	5070	2586	1.64	9.9	55.0	3676
TCV-3T-TCV	650	369	2.13	13.4	0.54	2
Syn-TCV-3T-TCV			2.21	10.05	5.90	1004
TCV-6T-TCV	2900	1464	1.77	15.35	0	0
Syn-TCV-6T-TCV			1.73	9.07	23.01	4251

[a] En CH₂Cl₂; [b] 10⁻⁴⁸ esu; [c] Calculado según el modelo de dos niveles; [d] TD-B3LYP/6-31G**; [e] HF/6-31G**.

Respecto a los sistemas disustituídos A- π -A, la alta respuesta ONL obtenida no se puede explicar teóricamente en base a los confórmers de mínima energía (con disposición en *trans*) debido a la alta simetría que presentan. El compuesto **TCV-6T-TCV** es centrosimétrico con $\beta=0$, mientras que el sistema **TCV-3T-TCV** presenta un bajo momento dipolar en el estado fundamental y en el primer estado excitado, por lo que la excitación de mínima energía genera una pequeña variación de momento dipolar y, consecuentemente, un pequeño valor de hiperpolarizabilidad. Luego, para poder explicar los elevados valores de

3. Resultados y discusión. Sustitución simétrica: D- π -D y A- π -A

$\mu\beta$ registrados, debemos considerar que el campo eléctrico intenso al que es sometida la muestra en EFISH estabilizará las conformaciones con mayor momento dipolar.^[28] Por esta razón, se han realizado nuevos cálculos de $\mu\beta$ considerando la conformación todo *cis*, ya que serían las conformaciones moleculares con mayor momento dipolar asociado. La geometría optimizada del conformero todo *cis* en TCV-3T-TCV resulta ser más energética que la disposición todo *trans* (+1.63 kcal·mol⁻¹) pero con un incremento del momento dipolar desde 1.63 D (*trans*) hasta 13.27 D (*cis*). De igual forma, la conformación todo *cis* del compuesto TCV-6T-TCV es 2.81 kcal·mol⁻¹ menos estable que la disposición todo *trans*, aunque el momento dipolar llega a alcanzar un valor de 20.15 D.

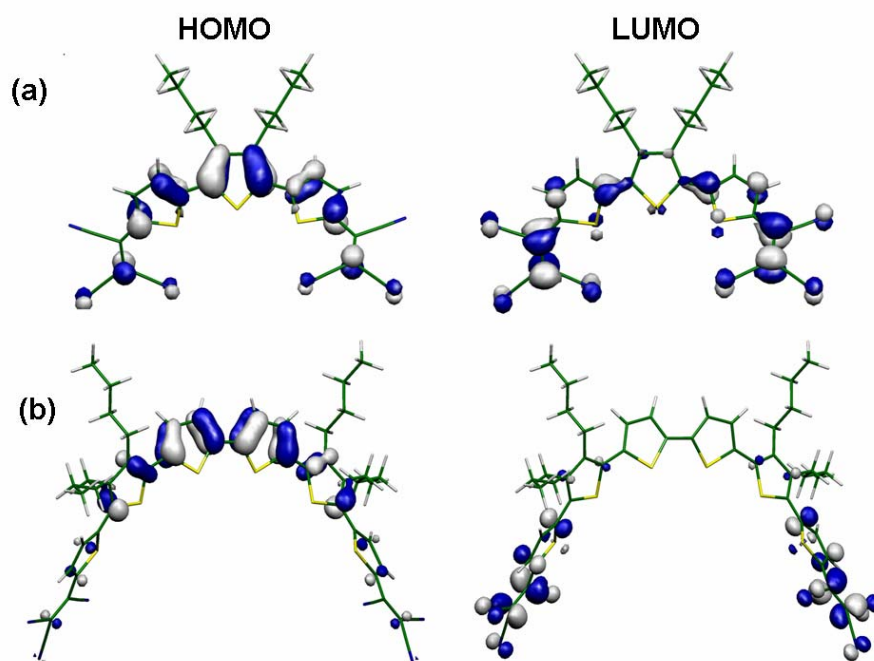


Figura 3.57.- Topologías de los orbitales moleculares frontera HOMO y LUMO de: TCV-3T-TCV (a) y TCV-6T-TCV (b), ambos en conformación todo *cis*.

3. Resultados y discusión. Sustitución simétrica: D- π -D y A- π -A

En este caso, considerando la conformación todo *cis*, los valores de hiperpolarizabilidad calculados con metodología CPHF se ajustan mejor a los resultados experimentales (vepr Tabla 3.18). En definitiva, la respuesta ONL está controlada por la excitación óptica de menor energía, asociada a la transición de un electrón desde el HOMO, localizado en la cadena oligotiofénica, y el LUMO localizado en los grupos TCV (ver Figura 3.57). Por tanto, las características ONL calculadas en estos compuestos son muy similares a las cromóforos en disposición tipo *uve* (V, “V-Shaped”).^[29]

3.3. SISTEMAS MIXTOS: D-A-D

3.3.1. Introducción

Los oligotiofenos con pequeña separación energética HOMO-LUMO o sistemas de bajo “gap HOMO-LUMO” (E_g) están despertando un gran interés en el campo de los dispositivos optoelectrónicos. La posición energética del HOMO y del LUMO es un factor importante en el mecanismo de inyección de cargas desde los electrodos hacia el semiconductor orgánico. Por otro lado, la separación energética entre ambos orbitales juega un papel también importante en las propiedades electroópticas del material. De este modo, el control de las posiciones energéticas del HOMO y del LUMO, y su separación, es un objetivo prioritario en el diseño de nuevos materiales moleculares.^[30] En sistemas π -conjugados lineales el valor de E_g depende de factores estructurales tales como la longitud de cadena, el BLA, la planaridad, la presencia de grupos electroaceptores o electrodadores y la energía de estabilización de resonancia de los anillos aromáticos. Aunque estas propiedades no son totalmente independientes, existen varias estrategias sintéticas para modular E_g , como por ejemplo, la búsqueda de sistemas con estado fundamental quinoide, la introducción de grupos dadores y aceptores en el esqueleto conjugado o la rigidificación de la estructura conjugada para aumentar la planaridad y reducir el BLA.

En concreto, en este apartado se estudiarán dos series de cooligómeros o sistemas mixtos que obedecen a dos de las estrategias más utilizadas para modular las propiedades del HOMO y del LUMO, el concepto dador-aceptor (o alternancia de unidades dadoras yceptoras

a lo largo de la cadena) y la incorporación en el esqueleto conjugado de grupos proquinoides. El concepto dador-aceptor sugiere que los copolímeros formados por unidades alternantes dadoras yceptoras proporcionan E_g menores que sus correspondientes homopolímeros.^[31] Empleando esta estrategia se ha llegado a obtener el primer polímero conductor orgánico (PCM/EDOT) con E_g igual a cero (ver Figura 3.58).^[32] Por otro lado, la incorporación de grupos proquinoides con el objetivo de reducir el BLA conduce a la formación de oligómeros con altos rendimientos de fluorescencia, elevada afinidad electrónica y control de la longitud de onda emitida a longitud de cadena constante.^[33] Siguiendo esta estrategia de reducción de la diferencia energética entre las formas resonantes aromática y quinoide, también se han obtenido polímeros conjugados de bajo E_g .^[34]

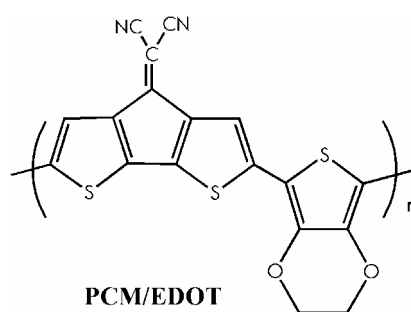


Figura 3.58.- Estructura química del polímero PCM/EDOT.

El interés en la obtención de polímeros con $E_g < 1\text{eV}$, radica en las interesantes propiedades físicas que presentan, además de su conductividad eléctrica intrínseca, presentando aplicaciones potenciales en células solares,^[35] dispositivos electrocrómicos^[36] y materiales orgánicos superconductores.^[30] Concretamente, los polímeros π -

3. Resultados y discusión. Sistemas Mixtos: D-A-D

conjugados de menor E_g sintetizados hasta la fecha, han sido obtenidos por electropolimerización de sistemas tricíclicos constituidos por dos grupos dadores externos unidos a un grupo aceptor proquinoide central.^[37] Además, estos oligómeros con sustitución D-A-D poseen estructuras altamente polarizadas, dando lugar a propiedades tan interesantes como absorción en el IR cercano, propiedades ONL o comportamiento redox anfotérico.^[38] Todas estas propiedades justifican la elección de los sistemas mixtos que se estudiarán a continuación.

La primera familia de compuestos que analizaremos consta de tres trímeros con esquema de sustitución *Dador-Aceptor-Dador* (D-A-D), consistentes en dos unidades dadoras de 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT) unidas covalentemente a un grupo aceptor electrónico central tienopirazínico con estructura proquinoide. Las propiedades electrónicas se van a modular a través de la sustitución con grupos hexílicos en las posiciones α -terminal ó β del tiofeno central del trímero (ver Figura 3.59). Estos materiales han sido proporcionados por los Drs. Philippe Blanchard y Jean Roncali del Departamento de Ingeniería Molecular y Materiales Orgánicos del CNRS de la Universidad de Angers en Francia. Asimismo, también se analizarán las propiedades de un tertiofeno sustituido en las posiciones β de los anillos terminales con grupos etilendioxi (EDO). Este compuesto nos ha sido suministrado por la Dra. Anna Berlin (ver esquema de la parte inferior de Figura 3.59). Es bien conocido que un aumento de la planaridad del sistema conduce a una mayor extensión de la π -conjugación y a una disminución de E_g , con un desplazamiento batocrómico del máximo de absorción electrónica.^[39] En este sentido, los oligómeros con grupos EDOT confieren rigidez y planaridad al sistema

π -electrónico, debido principalmente a interacciones intramoleculares no covalentes entre los heteroátomos de azufre y oxígeno de anillos adyacentes, además de enriquecer el sistema π -electrónico gracias a su carácter electrodador.^[40]

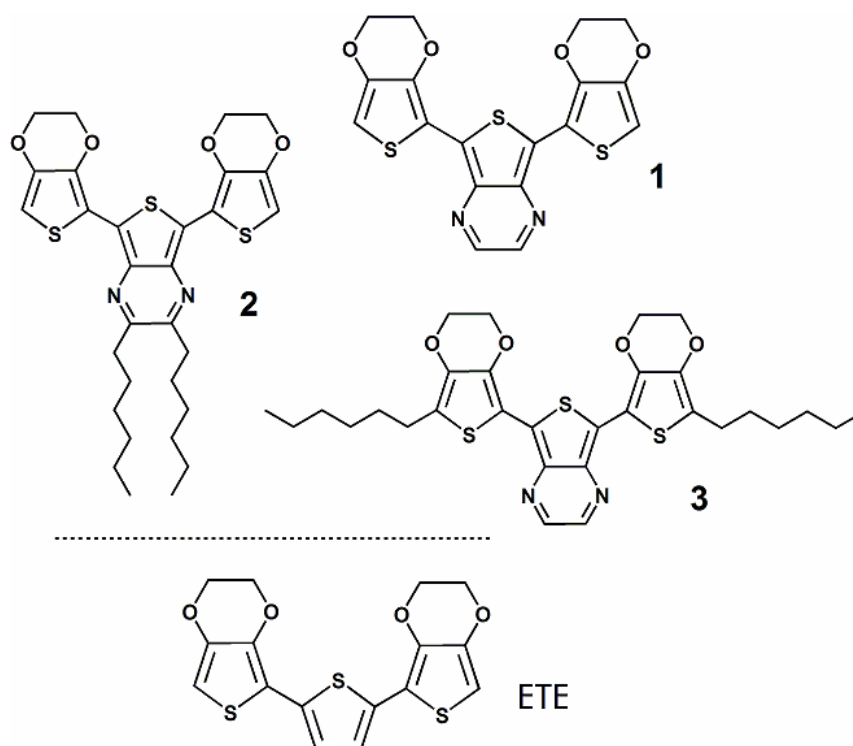


Figura 3.59.- Estructuras de los sistemas mixtos D-A-D con grupos laterales EDOT.

Por otro lado, la segunda familia consta de dos trímeros, también con perfil de sustitución *Dador-Aceptor-Dador*, en el que la parte central consiste en un grupo aceptor o-quinoide tieno-[3,4-*b*]-pirazina o tieno[3,4-*c*][1,2,5]-tiadiazol (ver Figura 3.60). Estos compuestos nos han sido proporcionados por el Dr. Yoshiro Yamashita del Instituto Tecnológico de Tokio, Japón.^[41]

3. Resultados y discusión. Sistemas Mixtos: D-A-D

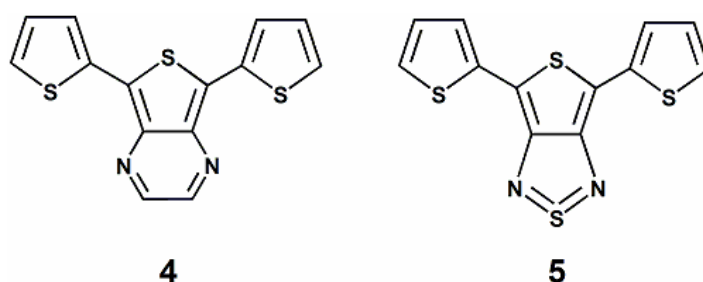


Figura 3.60.- Estructuras de los sistemas mixtos D-A-D con grupo central proquinoide tienopirazina o tienotiadiazol.

3.3.2. Estructura electrónica

3.3.2.1. Espectros UV-Vis y TD-DFT

A) Sistemas D-A-D con grupos EDOT laterales

En la Figura 3.61 se muestran los espectros electrónicos de absorción de los trímeros a estudio, en CH_2Cl_2 . Todos los cromóforos se caracterizan por presentar dos bandas muy intensas y estrechas, en torno a 310 y 370 nm. Ésta última banda consta de tres máximos distintos debidos probablemente a subestructura vibrónica. Por último, la banda de absorción a menor energía, que se extiende desde 450 a 700-750 nm, es ancha y de intensidad moderada. La longitud de onda del máximo de absorción de esta banda es el primer indicador de las propiedades de bajo E_g de estos trímeros, especialmente significativa para el compuesto **3** (con $\lambda_{\text{max}}=613$ nm).

La presencia de tránsitos vibrónicos, incluso en disolución, es una prueba del gran orden conformacional intramolecular de estas moléculas, asociado probablemente a la existencia de un confórmero dominante que será esencialmente coplanar debido a las interacciones

intramoleculares entre heteroátomos de unidades contiguas (concretamente, entre el átomo de oxígeno del grupo EDOT y el azufre del tiofeno contiguo), como comprobaremos más adelante en la descripción de la estructura cristalina y las geometrías optimizadas de estos sistemas.

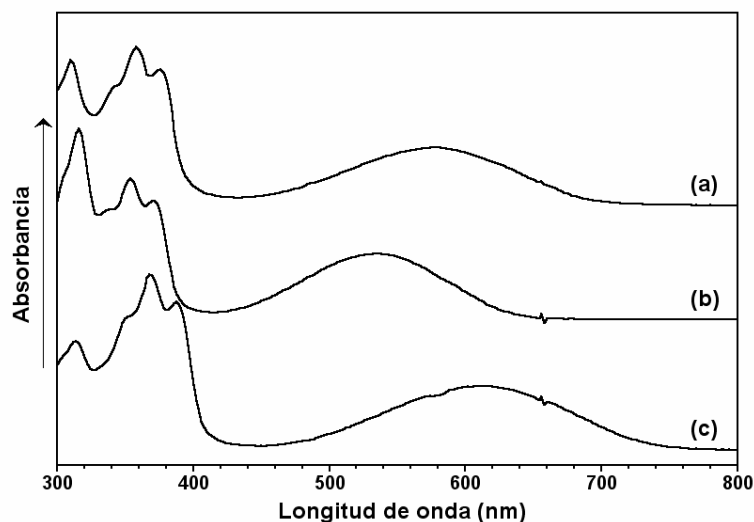


Figura 3.61.- Espectros electrónicos de absorción en CH_2Cl_2 de **1** (a), **2** (b) y **3** (c).

La banda de absorción de menor energía observada en estos trímeros mixtos (con máximo a 578 nm en **1**, 535 nm en **2** y 613 nm en **3**) muestra un acusado desplazamiento batocrómico (185-263 nm) respecto al máximo de absorción registrado en el tertiofeno sin sustituir (≈ 350 nm).

Con el objetivo de investigar la naturaleza de los tránsitos electrónicos asociados a las bandas de absorción UV-Vis se han realizado cálculos TD-DFT//B3LYP/6-31G**, cuyos resultados se presentan en la Tabla 3.19.

3. Resultados y discusión. Sistemas Mixtos: D-A-D

Tabla 3.19.- Comparación de los valores teóricos y experimentales de los máximos de absorción electrónica de los sistemas **1**, **2** y **3**; f=fuerza del oscilador.

Compuesto	$\Delta E_{\text{exp}}[\text{nm (eV)}]$	$\Delta E_{\text{B3LYP/6-31G**}}(\text{eV})$	Descripción
1	578 (2.15)	1.95 (f = 0.22)	H $\rightarrow$ L
	375 (3.31)	3.44 (f = 0.57)	H $\rightarrow$ L + 1
	310 (4.00)	4.37 (f = 0.25)	H - 5 $\rightarrow$ L
2	535 (2.32)	2.02 (f = 0.22)	H $\rightarrow$ L
	372 (3.33)	3.44 (f = 0.53)	H $\rightarrow$ L + 1
	316 (3.92)	4.16 (f = 0.43)	H - 5 $\rightarrow$ L
3	613 (2.02)	1.86 (f = 0.30)	H $\rightarrow$ L
	390 (3.18)	3.32 (f = 0.79)	H $\rightarrow$ L + 1
	315 (3.94)	4.34 (f = 0.19)	H - 5 $\rightarrow$ L

Los cálculos predicen tres tránsitos electrónicos intensos en cada molécula. La banda de menor energía registrada a 2.15 eV (**1**), 2.32 eV (**2**), y 2.02 eV (**3**) se describe a través del tránsito monoelectrónico HOMO $\rightarrow$ LUMO, calculado a 1.95 eV (**1**), 2.02 eV (**2**), y 1.86 eV (**3**). Los cálculos subestiman en aproximadamente 0.2 eV las energías experimentales, sin embargo, predicen correctamente el desplazamiento ipsocrómico al pasar del sistema **1** al **2** y batocrómico del **1** al **3**. Las bandas más intensas del espectro de absorción, registradas a 3.31 eV (**1**), 3.33 eV (**2**), y 3.18 eV (**3**), se asocian al tránsito monoelectrónico HOMO $\rightarrow$ LUMO+1. Por último, las bandas que aparecen a mayor

energía, registradas a 4.00 eV (1), 3.92 eV (2), y 3.94 eV (3), corresponden a la excitación HOMO-5→LUMO.

B) Sistemas D-A-D con grupos tiofénicos laterales

Los espectros de absorción electrónica de los sistemas mixtos D-A-D con grupo aceptor electrónico proquinoide tienopirazina (4) o tienotiadiazol (5), en CH_2Cl_2 , se muestran en la Figura 3.62. El perfil espectral es muy similar al obtenido anteriormente en los sistemas mixtos basados en EDOT, observándose dos bandas intensas con máximos a 238 y 298 nm (ambas con estructura de doble pico) para 4 y, a 236 y 308 (esta última con estructura de doble pico) para 5 y, una banda ancha menos intensa a 528 nm en 4 y a 618 nm para 5.

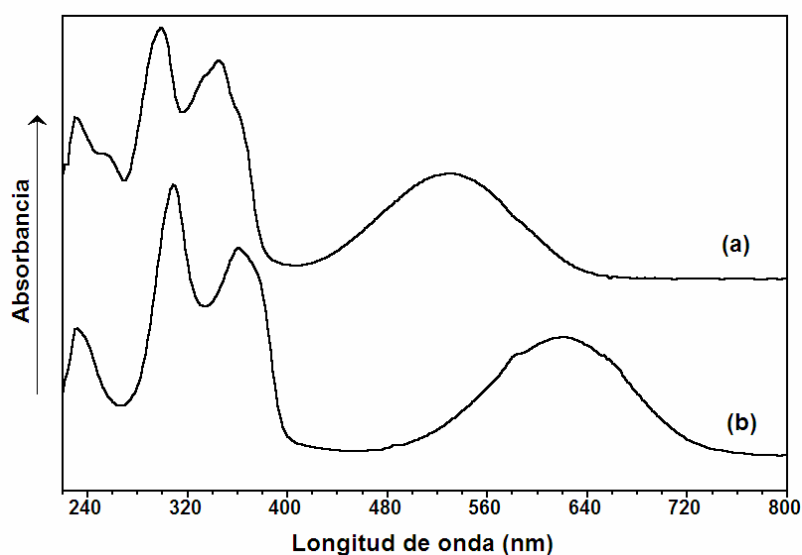


Figura 3.62.- Espectros de absorción electrónica de los sistemas mixtos 4 (a) y 5 (b).

De nuevo, la presencia de estructura vibrónica en la región de mayor energía, es un indicador del orden conformacional que presentan estos

3. Resultados y discusión. Sistemas Mixtos: D-A-D

compuestos incluso en disolución, a pesar de que en este caso, no presentan grupos laterales EDOT que contribuyan al aumento de la rigidificación. En relación a la banda de absorción de menor energía, podemos observar que sufre un fuerte desplazamiento hacia el rojo, no sólo respecto a la banda registrada en el tertiofeno (350 nm), sino también respecto a la obtenida para el grupo central no sustituido tieno[3,4,b]pirazina (351 nm) ó tieno[3,4,b]tiadiazol (415nm).^[42] Luego, tanto la fusión de un anillo pirazínico al tiofeno central del tertiofeno, como la adición de grupos laterales tiofénicos al grupo o-quinoide central modula considerablemente el gap óptico.

Con la finalidad de estudiar la naturaleza de los tránsitos electrónicos, se han calculado (TDDFT//B3LYP/6-31G**) los estados excitados electrónicos de menor energía (ver Tabla 3.20). La banda de menor energía registrada a 2.35 eV (**4**) y 2.01 eV (**5**) está correlacionada de nuevo con el tránsito monoelectrónico HOMO→LUMO, calculado a 2.08 eV (**4**) y 1.71 eV (**5**). Por tanto, teóricamente se reproduce el desplazamiento batocrómico con la inserción del anillo tiadiazol al tiofeno central en el compuesto **5**, en lugar del anillo pirazina en **4**. Por otro lado, las bandas del espectro absorción registradas a 3.58 eV (**4**) y 3.44 eV (**5**), se asocian al tránsito monoelectrónico HOMO→LUMO+1 al igual que en los sistemas mixtos basados en EDOT. En cambio, en estos sistemas D-A-D las bandas más intensas del espectro UV-Vis, registradas a 4.16 eV (**4**) y 4.03 eV (**5**), tienen carácter multiconfiguracional asociándose a las excitaciones HOMO-5→LUMO y HOMO→LUMO+2 para **4** y HOMO-4→LUMO y HOMO→LUMO+3 para **5**. Por último, la débil absorción ultravioleta

3. Resultados y discusión. Sistemas Mixtos: D-A-D

registrada a 5.21 eV (**4**) y 5.25 eV (**5**) es combinación de los tránsitos monoeléctricos HOMO-1→LUMO+1 y HOMO→LUMO+4 para el compuesto **4** y, HOMO-2→LUMO+1 junto a HOMO→LUMO+9 para **5**. En la siguiente sección, se describirán las topologías de los orbitales moleculares frontera que participan en cada uno de los tránsitos electrónicos, lo que nos permitirá interpretar en mayor profundidad la naturaleza de estas bandas de absorción.

Tabla 3.20.- Comparación de los valores teóricos y experimentales de los máximos de absorción electrónica para los sistemas mixtos **4** y **5**; f=fuerza del oscilador.

Compuesto	$\lambda_{max}[nm (eV)]$	$\Delta E_{B3LYP/6-31G^{**}} (eV)$	Descripción
4	528 (2.35)	2.08 (f=0.24)	H → L
	346 (3.58)	3.58 (f=0.24)	H → L+1
	298 (4.16)	4.41 (f=0.28)	H -5→ L H → L+2
	238 (5.21)	5.07 (f=0.02)	H -1→ L+1 H → L+4
5	618 (2.01)	1.71 (f=0.24)	H → L
	360 (3.44)	3.42 (f=0.57)	H → L+1
	308 (4.03)	4.35 (f=0.22)	H -4→ L H → L+3
	236 (5.25)	5.28 (f=0.03)	H -2→ L+1 H → L+9

3.3.2.2. Diagramas de energía y OMs frontera

A) Sistemas D-A-D con grupos EDOT laterales

Las topologías de los orbitales moleculares frontera de **1** y del compuesto **HT3H** (tertiofeno con las posiciones β del anillo interno ocupadas con grupos metilos) se representan en la Figura 3.63.

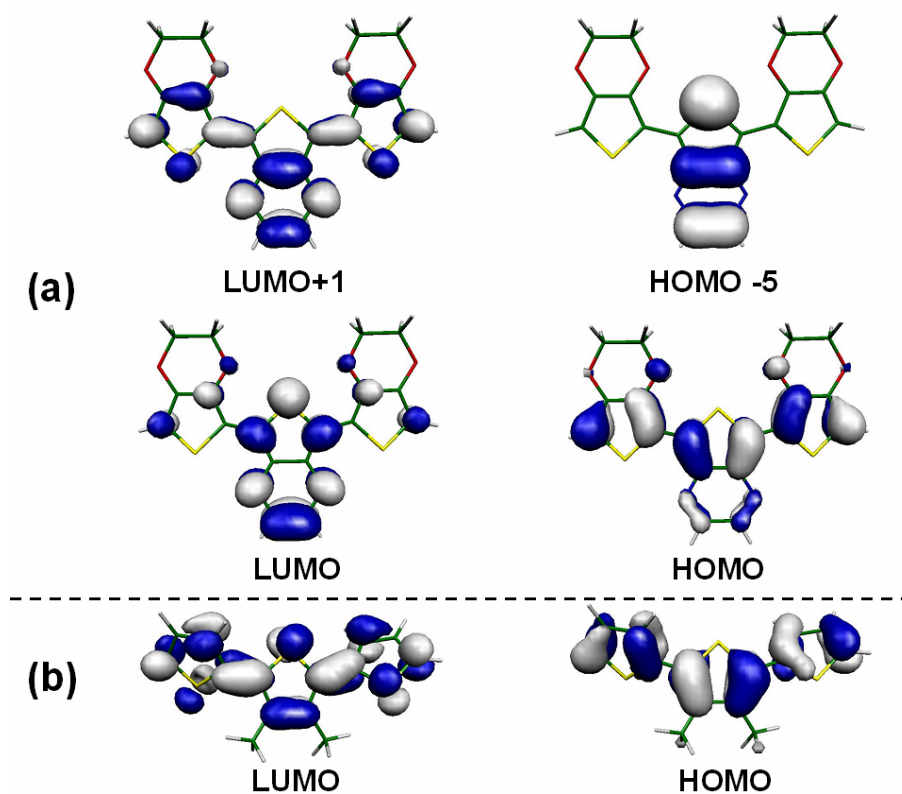


Figura 3.63.- Topologías de los orbitales moleculares frontera de **1** (a) y de **HT3H** (b), calculadas con DFT//B3LYP/6-31G**.

El HOMO del compuesto **1** se encuentra principalmente deslocalizado sobre el esqueleto oligtiofénico, con pequeñas contribuciones de los enlaces N-C del anillo de pirazina y de los átomos de oxígeno de los grupos EDOT. En cambio, el LUMO está

principalmente extendido sobre el grupo aceptor o-quinoide central. Por ello, se puede considerar que este tránsito HOMO→LUMO implica una cierta TCI desde los grupos EDOT electrodadores externos hacia el grupo aceptor central, representado esquemáticamente como $D \rightarrow A \leftarrow D$. Como se ha mencionado anteriormente, en el tertiofeno sin sustituir esta banda aparece a mayor energía ($3.54 \text{ eV} \approx 350 \text{ nm}$). Si observamos las topologías de los orbitales frontera HOMO y LUMO de **HT3H**, se deduce que este tránsito no conlleva una reorganización de la densidad electrónica entre grupos distintos de la molécula y, por tanto, no presenta carácter de TCI (ver Figura 3.63).

El diagrama de niveles de energía representado en la Figura 3.64 muestra que la inserción de un grupo central proquinoide tienopirazina entre dos grupos EDOT, provoca no sólo una acusada estabilización del LUMO (-0.881 eV en **1**, -0.702 eV en **2** y -0.758 eV en **3**) sino también una considerable desestabilización del HOMO ($+0.857 \text{ eV}$ en **1**, $+0.991 \text{ eV}$ en **2** y $+1.065 \text{ eV}$ en **3**) respecto al tertiofeno **HT3H**. Por consiguiente, la reducción de E_g es bastante significativa en estos sistemas mixtos D-A-D, siendo aún más pronunciada en el compuesto **3** ($\Delta E_{H-L} = 2.192 \text{ eV}$). Esta predicción teórica corrobora el desplazamiento batocrómico de la banda de TC registrada en **3** (35 nm respecto a **1** y 78 nm respecto a **2**).

Para analizar comparativamente la influencia que ejercen cada uno de los grupos (pirazina o EDO) sobre las posiciones energéticas de los orbitales moleculares frontera, los sistemas mixtos **1-3** se han comparado con las moléculas **ETE** (EDOT-tiofeno-EDOT), **4** (tiofeno-

3. Resultados y discusión. Sistemas Mixtos: D-A-D

tienopirazina-tiofeno) y con el tertiofeno **HT3H** presentado anteriormente. Respecto al HOMO del tertiofeno **HT3H**, en **ETE** se observa una desestabilización del HOMO tras la sustitución de grupos EDO (en +0.626 eV), de acuerdo con su carácter electrodador. Mientras que la fusión de un anillo pirazina al tiofeno central en **4** estabiliza el LUMO en -1.351 eV, respecto al LUMO de **HT3H**, como resultado de su carácter electroceptor. En los sistemas mixtos **1-3**, aunque la estabilización del LUMO es acusada, lo más significativo es la desestabilización del HOMO, siendo incluso mayor que la obtenida en **ETE**, molécula constituida sólo por grupos dadores.

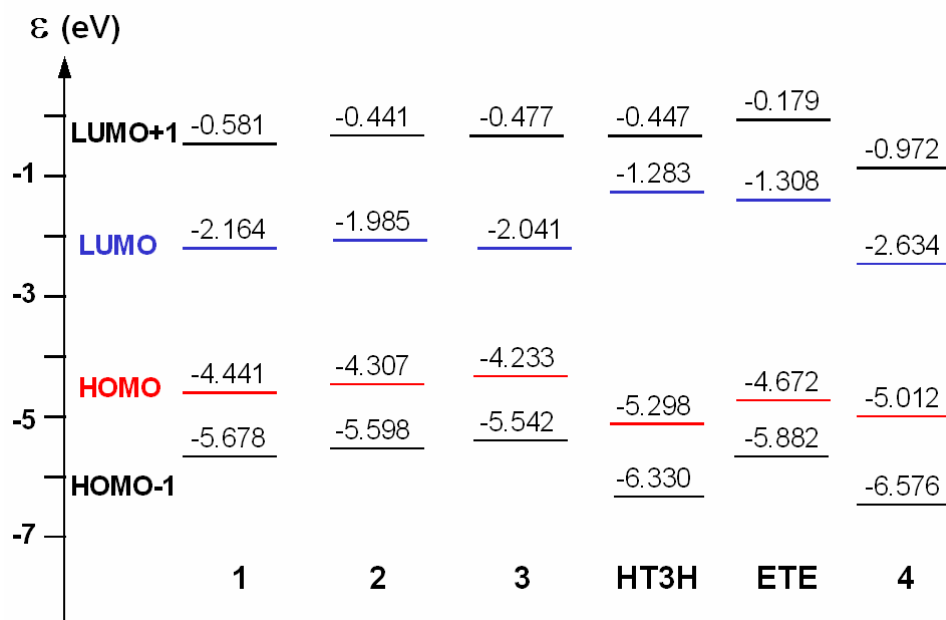


Figura 3.64.- Diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares frontera de los compuestos D-A-D **1-3** y de las moléculas **HT3H**, **ETE** y **4**.

La banda de absorción electrónica de mayor intensidad, registrada en torno a 3.3 eV en los sistemas **1-3**, corresponde al tránsito

HOMO $\rightarrow$ LUMO+1. Según las topologías presentadas en la Figura 3.63, ambos orbitales moleculares están deslocalizados sobre todo el esqueleto conjugado mostrando cierta similitud con los orbitales HOMO y LUMO del α -oligotiofeno **HT3H**. Además, la desestabilización del LUMO+1 en **1-3** respecto al LUMO de **HT3H** (≈ 0.7 - 0.8 eV), y del HOMO en **1-3** respecto al HOMO de **HT3H** (≈ 0.8 - 1.0 eV), conlleva que ambos tránsitos electrónicos HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 (**1-3**) y HOMO $\rightarrow$ LUMO (**HT3H**) tengan energías similares. Por tanto, la banda de absorción más intensa presente en los sistemas mixtos D-A-D (≈ 380 nm, asociada a HOMO $\rightarrow$ LUMO+1) está correlacionada con el tránsito π - π^* (HOMO $\rightarrow$ LUMO) de oligotiofenos α -sustituídos (≈ 350 nm).

En último lugar, la absorción de mayor energía registrada en torno a 310 nm en **1-3**, descrita a través de la transición HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO, puede describirse como una redistribución de densidad electrónica dentro de la misma unidad tienopirazínica central (ver topologías de los orbitales moleculares HOMO-5 y LUMO en Figura 3.63).

B) Sistemas D-A-D con grupos tiofénicos laterales

En la Figura 3.65 se muestran las topologías de los OM's del compuesto **4** y del **HT3H**. Al igual que en los sistemas mixtos basados en grupos EDOT, el HOMO de los sistemas tertiofénicos con anillo pirazina o tiadiazol fusionado al grupo tiofénico central se encuentra localizado sobre todo el esqueleto conjugado (con una pequeña contribución de los enlaces N-C del anillo de pirazina en **4** y de los átomos de nitrógeno del anillo tiadiazol en **5**), mientras que el LUMO está concentrado en la parte aceptora central. Por tanto, las absorciones registradas a 528 nm

3. Resultados y discusión. Sistemas Mixtos: D-A-D

(4) y a 618 nm (5) asociadas al tránsito HOMO→LUMO corresponden de nuevo a una banda de absorción de TCI ($D \rightarrow A \leftarrow D$).

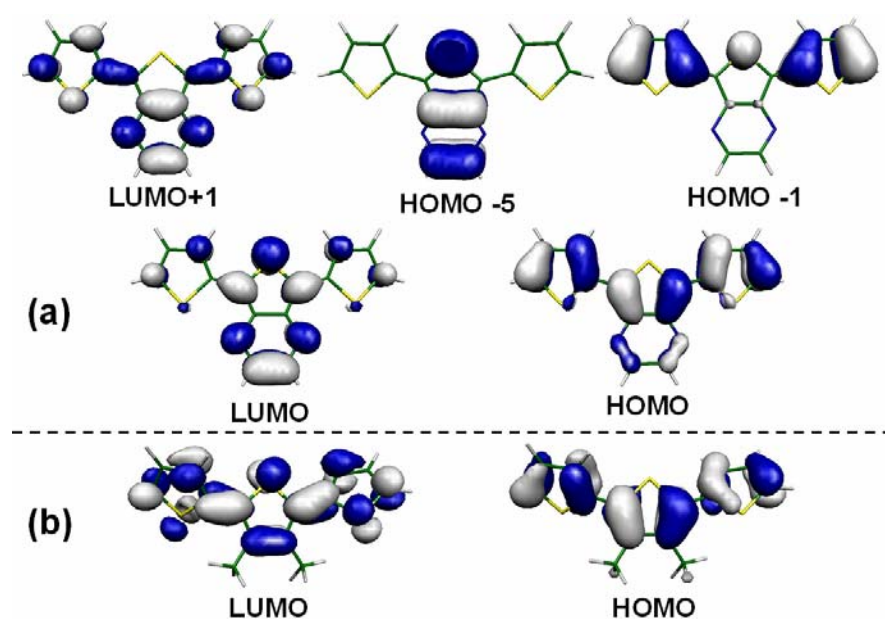


Figura 3.65.- Topologías de los orbitales moleculares frontera del compuesto 4 (a) y del HT3H (b), calculadas con DFT//B3LYP/6-31G**.

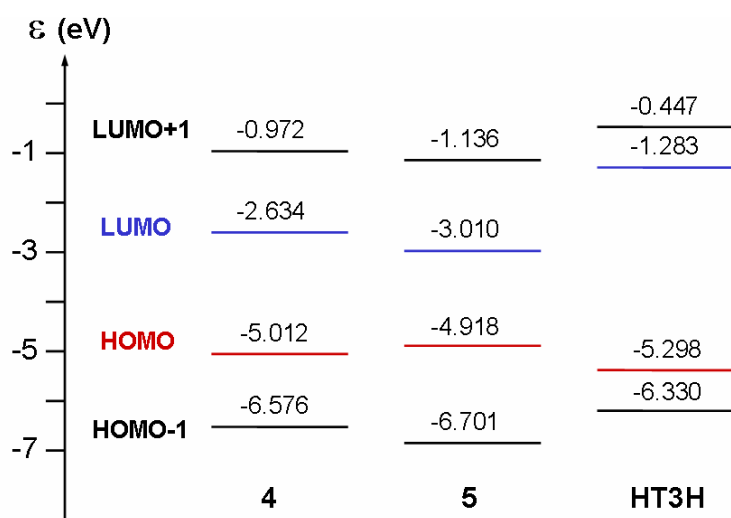


Figura 3.66.- Diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares frontera de los compuestos D-A-D 4-5 y de la molécula HT3H.

En el diagrama de niveles de energía de la Figura 3.66, se puede comprobar que tras la incorporación de un grupo central proquinoide tienopirazina o tiadiazol se produce una estabilización del LUMO y una desestabilización del HOMO en los sistemas mixtos respecto a **HT3H**.

Por tanto, el esquema de sustitución D-A-D conlleva de nuevo una estrategia de sustitución eficaz para la modulación de las posiciones energéticas HOMO y LUMO, así como de su diferencia de energía. Dicha diferencia es más significativa en el compuesto **5** ($\Delta E_{H-L}=1.908$ eV), debido a la mayor estabilización del LUMO, en concordancia con el desplazamiento batocrómico observado de su banda de TCI (90 nm respecto al **4**).

Las bandas del espectro de absorción asociadas al tránsito monoelectrónico HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 (registradas en torno a 350 nm en **4** y **5**), al igual que en los sistemas mixtos basados en EDOT, se correlaciona con el tránsito π - π^* de oligotiofenos apolares α -sustituidos (≈ 350 nm). De nuevo, también se observa que en **4-5** el orbital LUMO+1 está desestabilizado (≈ 0.3 eV) respecto al LUMO de **HT3H** y el HOMO resulta ser más energético (≈ 0.4 eV) que HOMO de **HT3H**, por lo que ambos tránsitos electrónicos presentan semejantes energías.

Al igual que en el orbital LUMO, los orbitales HOMO-5 en **4** y HOMO-4 en **5**, concentran la densidad electrónica en el grupo proquinoide central. Por tanto, la banda más intensa del espectro UV-Vis, registrada a ≈ 300 nm, asociada principalmente al tránsito HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO en **4** y HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO en **5**, corresponde a una excitación electrónica propia del grupo proquinoide central (tienopirazina en **4** ó

3. Resultados y discusión. Sistemas Mixtos: D-A-D

tienotiadiazol en **5**). Por último, las topologías de los OM involucrados en la débil absorción ultravioleta registrada a ≈ 230 nm (principalmente HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1 en **4** y, HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+1 en **5**) nos indican que este tránsito implica una débil TCI desde los grupos dadores tiofénicos externos al grupo aceptor proquinoide central.

3.3.2.3. Datos electroquímicos. Sistemas D-A-D con grupos EDOT laterales

En la Tabla 3.21 se comparan los potenciales redox registrados en las voltamperometrías cíclicas (CV) de los trímeros **1-3**, y del compuesto **T3** (tertiofeno sin sustituir).

Tabla 3.21.- Potenciales electroquímicos (V frente a Fc/Fc⁺) de **1-3** y **T3**.

Compuesto	E_{ox} (V)	E_{red} (V)	$\Delta E = E_{ox} - E_{red}$ (V)
1	0.58 ^[a]	-1.27 ^[a]	1.85
2	0.53 ^[a]	-1.58 ^[a]	2.11
3	0.53 ^[a]	-1.36	1.89
T3^[b]	1.10	-2.00	3.05

[a] Proceso irreversible. [b] tomados de la ref. [43].

A modo de ejemplo, en la Figura 3.67 se muestra la voltamperometría cíclica del compuesto **3**. Se comprueba la existencia de un proceso de oxidación irreversible a 0.53 V y un proceso de reducción reversible a -1.36 V, desplazados ambos a menor energía respecto al tertiofeno sin sustituir.

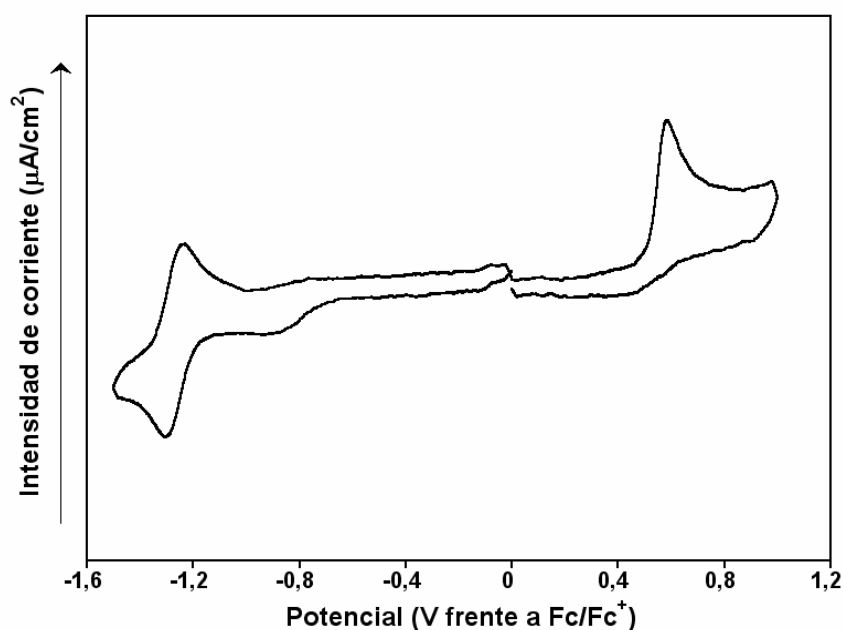


Figura 3.67.- Voltamperometría cíclica del compuesto **3**.

Si analizamos los datos reflejados en la Tabla 3.21, destaca el bajo gap electroquímico ($\Delta E = E_{pa} - E_{pr}$) que presentan los trímeros mixtos basados en EDOT, en comparación al observado para el tertiofeno **T3**. Por un lado, esta circunstancia puede atribuirse a los efectos inductivos positivos de los grupos EDO fusionados a los tiofenos terminales y de las cadenas hexílicas laterales, que enriquecen el sistema π -electrónico, reduciendo el potencial de oxidación. Por otro lado, el incremento de afinidad electrónica provocado por la inserción del anillo pirazina al tiofeno central explica el desplazamiento del potencial de reducción a valores menos energéticos.

En relación a los procesos anódicos, los tres compuestos **1-3** muestran un único proceso de oxidación irreversible a 0.58 V (**1**) y 0.53 V (**2-3**) correspondiente a la formación del catión radical. Considerando

3. Resultados y discusión. Sistemas Mixtos: D-A-D

la *aproximación de Koopman*, la disminución del potencial de oxidación respecto al valor registrado para **T3** (1.10 V), está en concordancia con el aumento del nivel energético HOMO en los sistemas mixtos (ver diagrama de niveles energéticos de Figura 3.64). También se observa una disminución del potencial de oxidación (-50 mV) en **2** y **3** como consecuencia de la inserción de cadenas hexílicas laterales. La irreversibilidad de los procesos de oxidación en **1** y **2** es atribuida a los procesos de polimerización que tienen lugar en el electrodo, como consecuencia de tener desprotegidas las posiciones α -terminales. De hecho, la eficacia de estos monómeros como precursores de electropolímeros ya ha sido demostrada. Recientemente Zotti y colaboradores han electropolimerizado el compuesto **1** dando lugar a un nuevo polímero de bajo gap óptico (1.3 eV). Concretamente, este polímero presenta un máximo de absorción en la región de IR cercano (950 nm), que lo convierte en un prometedor candidato para su empleo en células solares.^[44] Asimismo, en nuestro grupo hemos sintetizado electroquímicamente el polímero correspondiente al monómero **2**, que consta de dos cadenas hexílicas β -sustituidas al grupo aceptor proquinoide, obteniéndose un gap de hasta 1 eV, lo que se atribuye a la formación de un polímero de mayor tamaño gracias al aumento de la solubilidad.

En los tres sistemas mixtos se observa un único proceso de reducción a -1.27 V (**1**), -1.58 V (**2**) y -1.36 V (**3**), mientras que en **T3** se registra a -2.00 V. La disminución del potencial de reducción con la fusión del anillo pirazínico al tiofeno central, concuerda con la estabilización del LUMO en **1-3** respecto al LUMO de **HT3H** (ver diagrama de niveles

energéticos de Figura 3.64). El efecto inductivo positivo de las cadenas hexílicas se traduce en un desplazamiento del potencial de reducción hacia potenciales más negativos en **2** (-310 mV) y **3** (-90 mV), en relación al sistema **1**. El carácter menos electroaceptor del compuesto **2** está causado por el efecto hiperconjugativo hexilos $\leftrightarrow$ pirazina, que coincide con la menor estabilización energética del LUMO (-1.985 eV).

3.3.2.4. Efecto de la TCI en la distribución electrónica

A) Sistemas D-A-D con grupos EDOT laterales

El espectro de absorción UV-Vis de los compuestos D-A-D, junto a la descripción de las topologías de OM's involucrados en el tránsito, nos indican la existencia de un fenómeno de TCI desde los grupos dadores externos hacia el grupo proquinoide central. Para investigar la naturaleza de este proceso de TCI, la elucidación del grado de polarización del esqueleto conjugado resulta de especial relevancia. Para ello, se ha calculado la distribución de cargas atómicas naturales sobre los grupos laterales EDOT y el espaciador central tienopirazínico en los compuestos **1-3** (ver Figura 3.68). Los cálculos de cargas naturales nos revelan que la carga sobre el grupo aceptor central duplica a la calculada para el grupo dador EDOT lateral, consistente por tanto con una notable polarización del esqueleto π -conjugado. El mayor grado de TCI se obtiene para el compuesto **3**, en concordancia con el acusado desplazamiento batocrómico de su máximo de absorción (613 nm). Este hecho se explica a través del efecto inductivo positivo de los grupos hexílicos α -terminales que favorecen la TCI desde los grupos EDOT laterales al grupo tienopirazínico central. Por el contrario, la β -

3. Resultados y discusión. Sistemas Mixtos: D-A-D

sustitución de las cadenas de hexilos a la pirazina central reduce su afinidad electrónica reduciendo la TCI, en consonancia con el bajo valor de momento dipolar electrónico calculado para el estado electrónico fundamental del compuesto **2** (4.49 D).

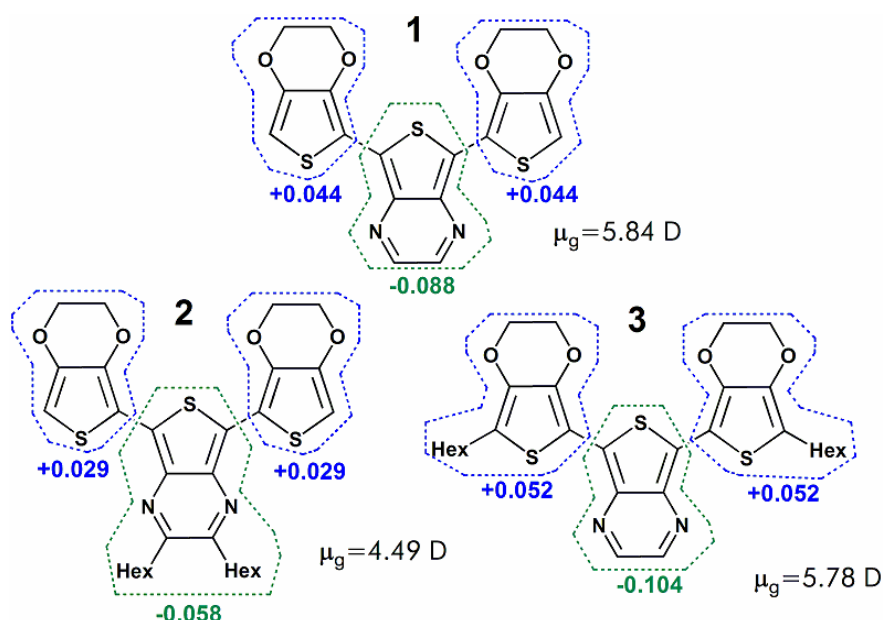


Figura 3.68.- Distribución de cargas atómicas naturales (B3LYP/6-31G**) sobre distintas dominios moleculares de **1-3**.

B) Sistemas D-A-D con grupos tiofénicos laterales

Los cálculos DFT nos han permitido obtener la distribución de cargas atómicas naturales sobre los grupos tiofénicos laterales y el grupo aceptor proquinoide tienopirazina o tienotiadiazol central (ver Figura 3.69). En ambos compuestos, se ha obtenido una distribución de cargas atómicas muy similar, indicativa de que la estructura de estado fundamental corresponde a un estado de separación de cargas. La mayor densidad de carga negativa en **4** se obtiene sobre el anillo

fusionado pirazina (-0.360 e) y, en el compuesto **5**, sobre el grupo tiadiazol central (-0.312 e). Concretamente, el anillo fusionado tiadiazol se encuentra fuertemente polarizado, soportando el átomo de S una carga positiva de +0.956 e y cada átomo de N una carga negativa de -0.634 e. Por tanto, estos resultados avalan la idea de la existencia de una TCI efectiva en estos sistemas mixtos, donde los grupos dadores tiofénicos externos ceden cierta densidad electrónica hacia el grupo aceptor proquinoide central.

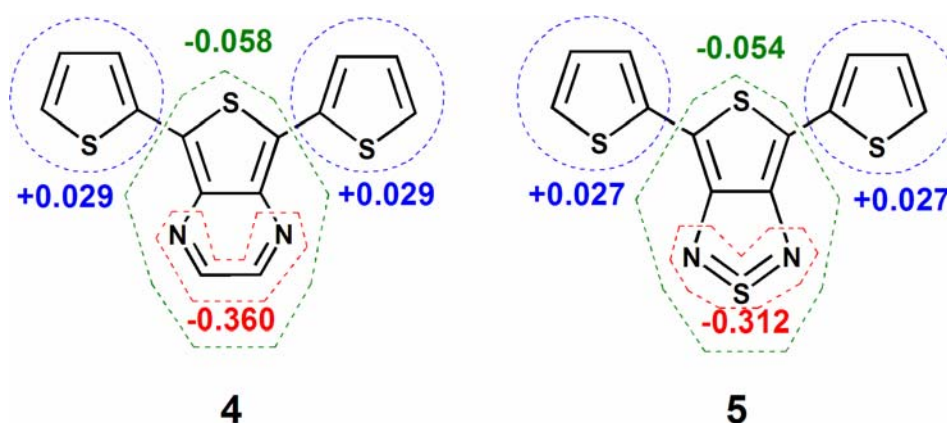


Figura 3.69.- Distribución de cargas atómicas naturales (B3LYP/6-31G**) sobre distintos dominios de **4-5**.

Finalmente, si comparamos la distribución de cargas atómicas para los trímeros mixtos **1** y **4**, ambos con el mismo grupo aceptor tienopirazínico central, se obtiene una mayor polarización del estado electrónico fundamental en **1** (ver Figuras 3.68 y 3.69). Es decir, la fusión de grupos EDO a los anillos tiofénicos externos favorece la TCI desde los grupos dadores externos al grupo o-quinoide tienopirazínico central, en consonancia con el desplazamiento hacia el rojo del máximo de absorción (528 nm en **4** y 578 nm en **1**).

3.3.3. Estructura molecular

3.3.3.1. Espectros Raman. Comparación experimental frente a teórico

A) Sistemas D-A-D con grupos EDOT laterales

En primer lugar, haciendo uso de la espectroscopía Raman, trataremos de analizar los cambios en la estructura electrónica y molecular del esqueleto tertiofénico con la fusión del anillo pirazina al tiofeno central y con la β -sustitución de los grupos EDO a los anillos tiofénicos externos. Para llevar a cabo este análisis, realizaremos un estudio comparativo de los perfiles espectrales Raman de los compuestos **1** (EDOT-tienopirazina-EDOT), **ETE** (EDOT-tiofeno-EDOT) y **T3** (tertiofeno sin sustituir) (ver Figura 3.70).

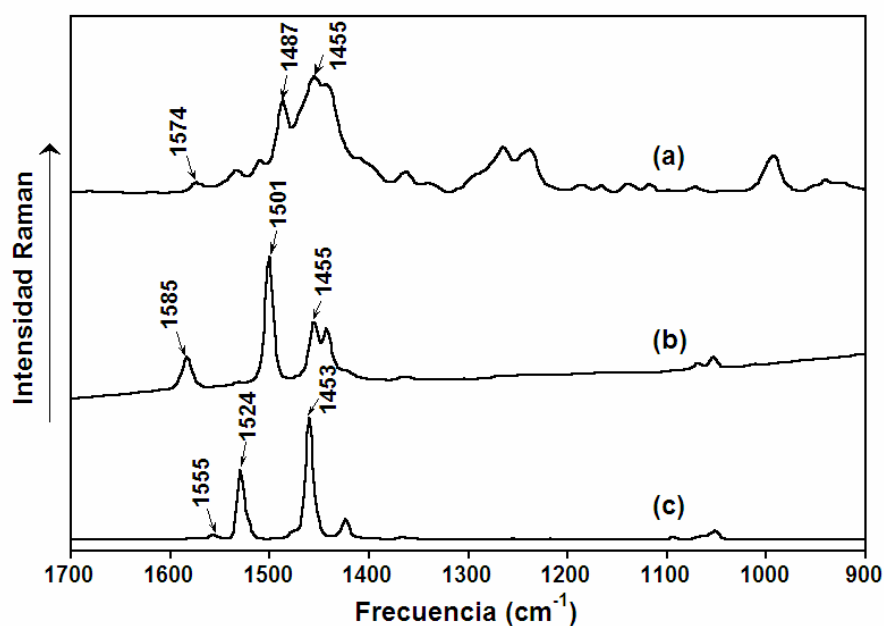


Figura 3.70.- Espectros Raman de los trímeros: **1**(a), **ETE** (b) y **T3** (c).

El espectro Raman del tertiofeno **T3** presenta una gran simplicidad, como consecuencia del fuerte acoplamiento electrón-fonónico que tiene lugar en los sistemas oligotiofénicos. En cambio, el espectro Raman de **ETE** y del trímero **1** es más complejo, apareciendo un mayor número de líneas Raman en la región de 1600 a 1000 cm^{-1} . Este fenómeno puede atribuirse a una mayor polarización del estado electrónico fundamental en los sistemas mixtos D-A-D. No obstante, a pesar de estas diferencias, se pueden realizar interesantes correlaciones espectroscópicas de aquellas bandas que mayor información estructural nos van a aportar. En concreto, discutiremos las líneas registradas a 1555, 1524 y 1453 cm^{-1} en **T3**, relacionadas con las vibraciones de tensión C-C/C=C. La primera banda (registrada a 1555 cm^{-1}) está asociada a vibraciones $\nu(\text{C}=\text{C})$ localizadas en los anillos tiofénicos externos y sufre un desplazamiento hacia mayor frecuencia en **ETE** (1585 cm^{-1}) y en **1** (1574 cm^{-1}). Este efecto se explica a través del aumento de la fortaleza de los enlaces C=C, como consecuencia del efecto inductivo positivo del oxígeno de los grupos EDO, menos acusado en **1** debido a la presencia de grupo central pirazínico, el cual favorece la TCI. La segunda banda registrada a 1524 cm^{-1} en **T3**, la hemos asignado a las vibraciones $\nu(\text{C}=\text{C})$ de los anillos tiofénicos terminales acopladas con las tensiones C=C del anillo interno. Esta banda se desplaza hacia menor frecuencia en **ETE** (1501 cm^{-1}) y en **1** (1487 cm^{-1}), como consecuencia de una mayor relajación estructural del esqueleto conjugado debida al aumento de la π -conjugación con la rigidificación y coplanarización de todo el sistema (a través de las interacciones entre los heteroátomos adyacentes $\text{O} \rightarrow \text{S}$). Por último, la banda registrada a 1453 cm^{-1} en **T3**, se asigna a

3. Resultados y discusión. Sistemas Mixtos: D-A-D

las vibraciones $\nu(\text{C}=\text{C})$ del tiofeno central acoplada con las vibraciones de tensión $\text{C}=\text{C}$ de los anillos externos, y su carácter local explica su casi inapreciable desplazamiento (1455 cm^{-1} en **ETE** y en 1455 cm^{-1} 1).

Los espectros Raman de los sistemas mixtos D-A-D con grupos EDO laterales se muestran en la Figura 3.71. Los principales líneas Raman aparecen en torno a $1600\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ y están asociadas a las tensiones de esqueleto conjugado $\text{C}=\text{C}/\text{C}-\text{C}$. La dispersión en frecuencia de estas bandas sirven de indicadores de los cambios estructurales inducidos con la sustitución de cadenas hexílicas a diferentes posiciones (α o β) de los anillos tiofénicos externos o interno, respectivamente.

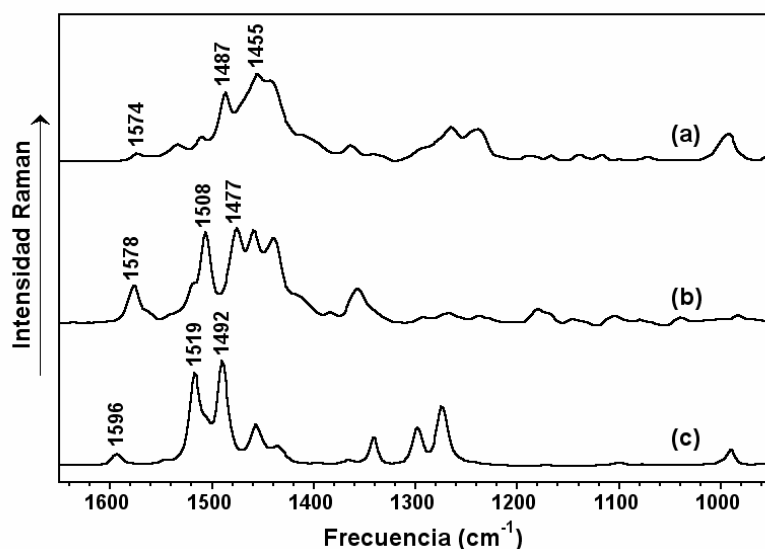


Figura 3.71.- Espectros Raman de los sistemas mixtos D-A-D: 1(a), 2 (b) y 3 (c).

Con ayuda de los espectros teóricos DFT//B3LYP/6-31G**, hemos procedido a asignar las tres bandas Raman más características de cada espectro (ver Tabla 3.22 para asignación de frecuencias y Figura 3.72 para la descripción precisa de algunos modos normales). Estas tres

líneas Raman están asociadas a las vibraciones de tensión C=C de los anillos tiofénicos y hemos constatado su progresivo desplazamiento a mayor energía al aumentar el número de cadenas hexílicas laterales, siguiendo el orden: $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$. Este hecho experimental corrobora la existencia de una menor relajación estructural del esqueleto conjugado C=C/C-C en **2** y **3**, como consecuencia del efecto inductivo positivo de los grupos hexilos, que enriquecen el sistema π -electrónico aumentando la fortaleza de los dobles enlaces C=C. Además, este resultado está en concordancia con el bajo potencial de oxidación registrado en los sistemas mixtos **2** y **3** (-0.53 V).

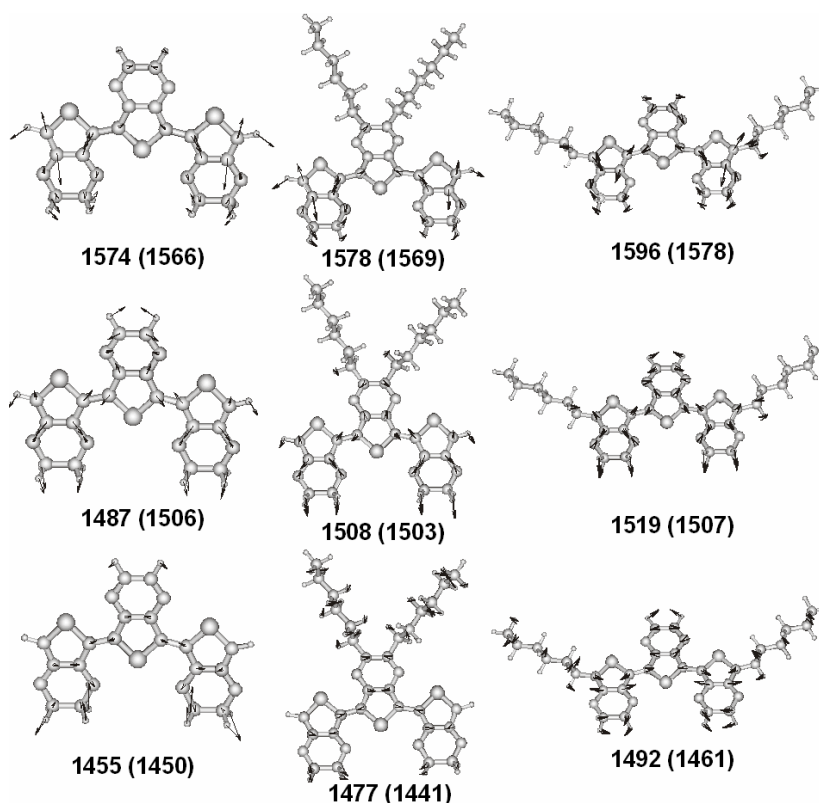


Figura 3.72.- Autovectores teóricos calculados (DFT//B3LYP/6-31G**) asociados a las principales vibraciones de esqueleto de los compuestos **1**, **2** y **3**. Los valores de las frecuencias experimentales y teóricas (entre paréntesis) se expresan en cm^{-1} .

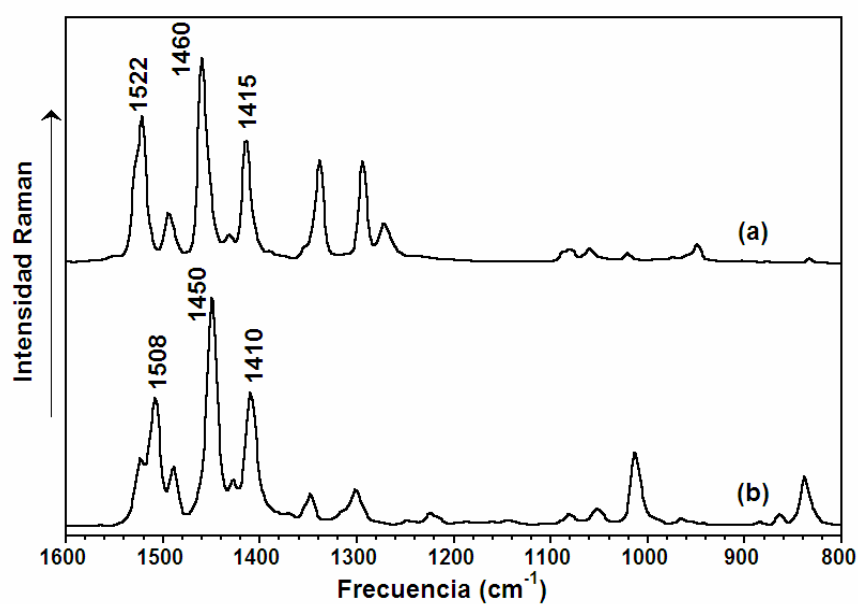
3. Resultados y discusión. Sistemas Mixtos: D-A-D

Tabla 3.22.- Asignación de las bandas Raman más características de los sistemas D-A-D con grupos EDOT laterales.

$\nu_{\text{Raman exp}} (\text{cm}^{-1})$			Asignación
1	2	3	
1574	1578	1596	$\nu_{\text{asim}}(\text{C}=\text{C})_{\text{terminal}}$
1487	1508	1519	$\nu_{\text{sim}}(\text{C}=\text{C})$
1455	1477	1492	$\nu_{\text{sim}}(\text{C}=\text{C})_{\text{terminal}}$

B) Sistemas D-A-D con grupos tiofénicos laterales

En la Figura 3.73 se muestran los espectros Raman de los trímeros **4** y **5**.

**Figura 3.73.-** Espectros Raman de los sistemas mixtos D-A-D: **4** (a) y **5** (b).

Si comparamos el perfil espectral Raman de estos trímeros respecto al tertiofeno sin sustituir **T3**, al igual que en los sistemas mixtos D-A-D basados en EDOT, se constata de nuevo su mayor complejidad, debido al mayor número de bandas. Como ayuda para la asignación de las líneas Raman más intensas, se han calculado los espectros Raman teóricos a nivel B3LYP/6-31G**. En la Figura 3.74 podemos comprobar la buena correlación del espectro Raman teórico con el experimental para el compuesto **5**.

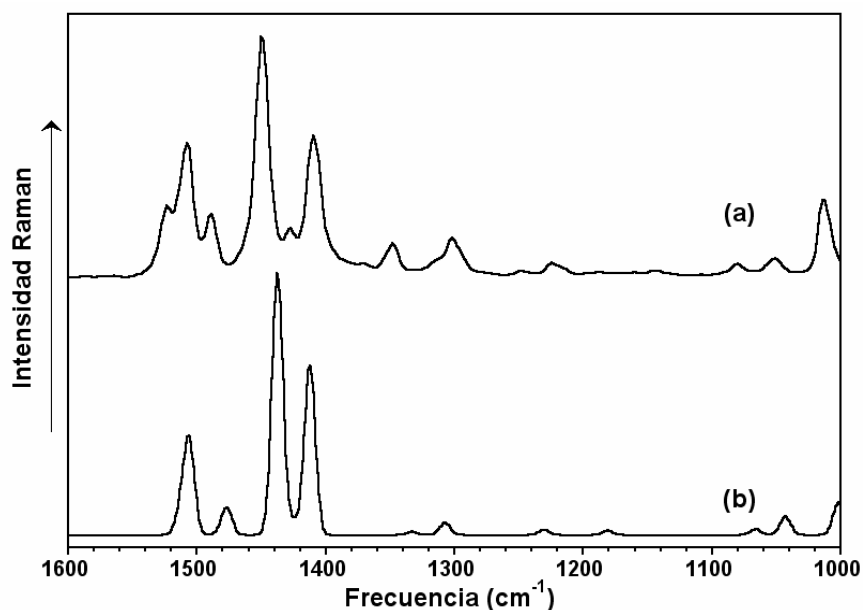


Figura 3.74.- Espectros Raman experimental (a) y teórico (DFT//B3LYP/6-31G**) del compuesto **5**.

Este estudio comparativo, junto a los correspondientes autovectores asociados a las principales vibraciones de esqueleto, nos asegura una asignación fiable del espectro experimental. De esta forma, las bandas Raman registradas a 1522, 1460 y 1415 cm^{-1} en **4** y a 1508, 1450 y 1410 cm^{-1} en **5**, están correlacionadas con las líneas A, B y C,

3. Resultados y discusión. Sistemas Mixtos: D-A-D

respectivamente, de oligotiofenos α -sustituidos (ver sus correspondientes autovectores en Figura 3.75). El desplazamiento hacia menor energía de las líneas A y B al pasar de **4** a **5**, nos indica que la inserción de un grupo central tienotiadiazol entre dos anillos tiofénicos, provoca una mayor relajación estructural del esqueleto. Este resultado experimental está en acuerdo con el desplazamiento batocrómico del máximo de absorción registrado para el compuesto **5** en relación al **4**.

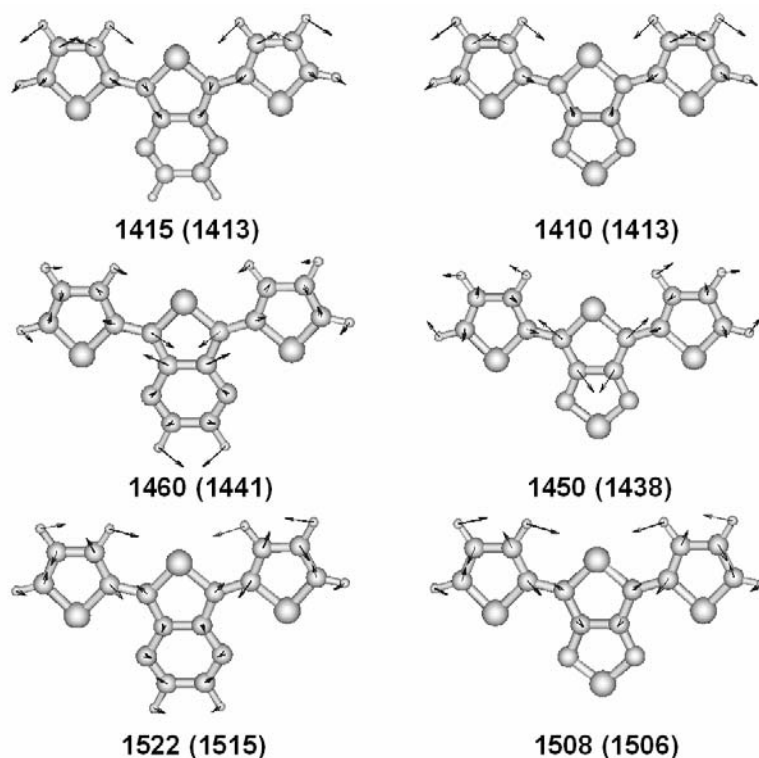


Figura 3.75.- Autovectores teóricos (DFT//B3LYP/6-31G**) asociados a las principales vibraciones de esqueleto de los compuestos **4** y **5**. Los valores de las frecuencias experimentales y teóricas (entre paréntesis) se expresan en cm^{-1} .

La realización de un estudio comparativo del desplazamiento de las líneas Raman características en estos sistemas mixtos, respecto a la molécula de tertiofeno sin sustituir, no es una tarea fácil ya que en las

vibraciones de esqueleto también intervienen las tensiones de enlace C-N de la pirazina y tiadiazol fusionados al anillo de tiofeno central. En general, se observa un desplazamiento hacia mayor frecuencia de la línea B del espectro Raman del compuesto **4** respecto al tertiofeno sin sustituir (1453 cm^{-1} en **T3** y 1460 cm^{-1} en **4**), en cambio las líneas A y C no sufren desplazamiento apreciable. Por otro lado, la línea B del espectro Raman del compuesto **5** aparece prácticamente a la misma frecuencia que en el **T3**, mientras que las líneas A y C, registradas a 1508 y 1410 cm^{-1} en **5**, están desplazadas a menor frecuencia (1524 y 1417 cm^{-1} en **T3**). Este hecho experimental corrobora la existencia de una mayor relajación estructural del esqueleto conjugado C=C/C-C, con la sustitución del anillo tiofénico central por un grupo aceptor tienopirazina o tiadiazol como consecuencia de la interacción *dador-aceptor-dador* con carácter de TCI. Es decir, el grupo π -aceptor proquinoide produce un aumento de la π -conjugación del esqueleto conjugado, provocando una mayor quinoidizando de su estructura, tal y como concluiremos en la siguiente sección tras el análisis detallado de la estructura geométrica de estos compuestos.

3.3.3.2. Estructura geométrica: BLA

A) Sistemas D-A-D con grupos EDOT laterales

Según la estructura de Rayos X obtenida para el compuesto **3**, cada molécula adopta una conformación todo *trans* respecto a los átomos de azufre de anillos adyacentes (ver Figura 3.76).

3. Resultados y discusión. Sistemas Mixtos: D-A-D

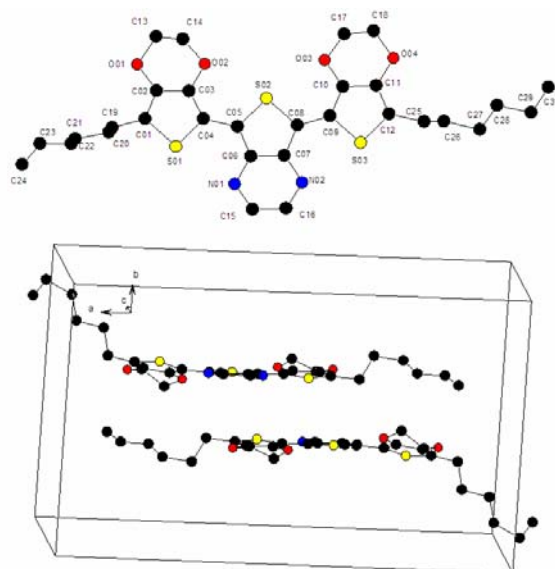


Figura 3.76.- Vista frontal y empaquetamiento de estado sólido del compuesto **3**.

El segmento bitiofénico que incluye a un grupo EDOT y al grupo tienopirazina central es prácticamente coplanar, mientras que el diedro interanular tienopirazina-segundo grupo EDOT presenta una pequeña desviación de 16° . La cadena hexílica enlazada al segmento bitiofénico más planar se extiende a lo largo del eje molecular, y la otra cadena se desvía 45° del plano principal molecular. Estos resultados nos indican que la molécula presenta en estado sólido una conformación de baja simetría. Otra característica interesante que nos desvela la estructura de Rayos-X son las cortas distancias interatómicas existentes entre heteroátomos de anillos adyacentes. La distancia entre el S del anillo tiofénico terminal y el O del grupo EDO se ha medido a $2.95\text{--}3.01\text{ \AA}$ (la suma de los correspondientes radios de van der Waals es $3.25\text{ \AA}$), y la distancia entre los átomos de S de los EDOT terminales y el N de la tienopirazina es de $2.95\text{--}3.01\text{ \AA}$ (la suma de los correspondientes radios de van der Waals es $3.01\text{ \AA}$). Además, si examinamos el

empaquetamiento cristalino se observa la formación de dímeros a lo largo del eje *b*, con una distancia intermolecular de 3.65 Å.

Siguiendo los resultados obtenidos con Rayos-X, para el cálculo de las geometrías optimizadas de los sistemas mixtos sometidos a estudio hemos considerado la conformación todo *trans* (en relación a los átomos de azufre de los anillos adyacentes). No obstante, también se han realizado cálculos teóricos para la obtención de geometrías de mínima energía considerando distintas conformaciones, fijando los valores de los diedros interanulares ϕ_1 y ϕ_2 , de forma que $\phi_1 = \phi_2 = 90^\circ$ equivale a la conformación perpendicular (ver Figura 3.77).

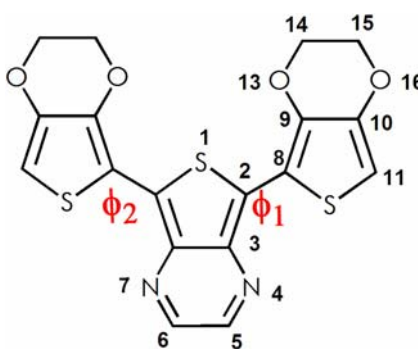


Figura 3.77.- Representación de los diedros interanulares y de la numeración tomada para definir las longitudes de enlace de los compuestos 1-3.

En todos los casos, los cálculos nos indican que la conformación todo *trans* es la estructura más estable en fase gas. En concreto, para 1 la disposición todo *trans* es 15.34 kcal/mol más estable que la disposición todo *cis*, que resulta ser la conformación más energética debido a los impedimentos estéricos entre el anillo fusionado de pirazina y las dos cadenas de 3,4-etilendioxi (EDO). En cambio, la disposición perpendicular es 12.32 kcal/mol más energética que la disposición todo

3. Resultados y discusión. Sistemas Mixtos: D-A-D

trans, valor que se puede atribuir a una desfavorable pérdida de la π -conjugación y de las cortas distancias intramoleculares entre heteroátomos adyacentes respecto a la conformación todo *trans*.

Las distancias calculadas para las geometría de mínima energía (DFT//B3LYP/6-31G**) se muestran en la Tabla 3.23.

Tabla 3.23- Longitudes de enlace optimizadas DFT//B3LYP/6-31G** de los sistemas mixtos 1, 2 y 3.

Enlace	1	2	3	3 (Rayos-X) ^[a]
S ₁ -C ₂	1.752	1.753	1.753	1.712-1.740
C ₂ -C ₃	1.400	1.400	1.401	1.375-1.391
C ₃ -C ₇	1.442	1.434	1.443	1.429
C ₃ -N ₄	1.363	1.360	1.362	1.360-1.365
N ₄ -C ₅	1.314	1.317	1.314	1.316-1.296
C ₅ -C ₆	1.433	1.458	1.432	1.415
C ₂ -C ₈	1.434	1.434	1.433	1.473 - 14.38
C ₈ -S ₁₂	1.766	1.766	1.767	1.732-1.737
C ₈ -C ₉	1.385	1.385	1.385	1.350-1.355
C ₉ -C ₁₀	1.418	1.418	1.416	1.409-1.414
C ₁₀ -C ₁₁	1.367	1.366	1.370	1.350-1.347
C ₁₁ -S ₁₂	1.739	1.740	1.752	1.757-1.708
C ₉ -O ₁₃	1.359	1.360	1.360	1.380-1.370
O ₁₃ -C ₁₄	1.431	1.430	1.431	1.445-1.418
C ₁₄ -C ₁₅	1.573	1.569	1.558	1.490-1446
C ₁₅ -O ₁₆	1.428	1.429	1.428	1.432-1.424
O ₁₆ -C ₁₀	1.361	1.361	1.366	1.372-1.367

[a] Diferentes valores para el mismo enlace en la celdilla unidad.

Los cálculos de geometría optimizada nos indican que los tres sistemas **1-3** presentan una geometría muy similar, produciéndose una mayor discrepancia para las distancias de enlace próximas a los grupos hexilos. De todos los enlaces CC que forman parte del esqueleto conjugado, la distancia más corta corresponde al enlace $C_{10}-C_{11}$ ($\approx 1.366 \text{ \AA}$). Los valores optimizados de las longitudes de enlace C_8-C_9 y C_9-C_{10} (1.385 y $1.418 \text{ \AA}$, respectivamente) tienen prácticamente el mismo valor en la molécula **4** (tiofeno-tienopirazina-tiofeno), pero sin embargo, son muy diferentes a los valores calculados para la molécula **HT3H** (1.380 y $1.423 \text{ \AA}$, respectivamente).^[45] Este dato teórico es consistente con un aumento de la π -conjugación en los sistemas mixtos D-A-D tras la inserción de un grupo aceptor proquinoide al esqueleto oligotiofénico.

Está bien establecido en la literatura que, en la mayoría de las ocasiones, DFT tiende a sobreestimar el grado de π -conjugación (lo que se traduce en una subestimación/sobreestimación de los enlaces C-C/C=C, respectivamente).^[46] Sin embargo, en la Tabla 3.23, se puede comprobar la muy buena concordancia entre las distancias experimentales (Rayos-X) y las calculadas teóricamente, con desviaciones medias en distancias de enlace en torno a $0.03 \text{ \AA}$, lo que reafirma la validez de los cálculos teóricos realizados. Asimismo, los cálculos también reproducen bastante bien las distancias intramoleculares tan próximas entre los heteroátomos de anillos adyacentes, siendo la distancia calculada entre el S de la tienopirazina y el O del grupo EDOT igual a $2.90 \text{ \AA}$, e igual a $3.00 \text{ \AA}$ para las distancias entre los átomos de S de los EDOT terminales y el N de la tienopirazina, resultando incluso menores que la suma de los correspondientes radios de van der Waals.

3. Resultados y discusión. Sistemas Mixtos: D-A-D

Estas pequeñas distancias intramoleculares, ayudan a mejorar el orden estructural y el transporte de carga entre moléculas adyacentes, y se encuentran estrechamente relacionadas con la coplanaridad del esqueleto oligotiofénico observada también con anterioridad en distintos cooligómeros de bajo E_g .^[34c,47]

Se han calculado los valores de BLA del esqueleto π -conjugado oligotiofénico de los sistemas mixtos **1-3**, a partir de las geometrías optimizadas B3LYP/6-31G**, obteniéndose un valor igual a 0.045 Å en los tres compuestos. Este valor obtenido es muy semejante al calculado en tertiofenos push-pull, como por ejemplo, en la molécula 3',4'-dibutil-5-nitro-5''-fenil-2,2':5',2''-tertiofeno (nombrada como PhT₃NO₂ en ref. 45), cuya estructura molecular presenta una fuerte polarización tras la sustitución del par D/A y conlleva una consecuente quinoidización del esqueleto conjugado. Sin embargo, para el tertiofeno **HT3H**, el valor de BLA es de 0.063 Å, en concordancia con la estructura aromática de su estado fundamental. Por tanto, estos valores de BLA son consistentes con la quinoidización de la estructura electrónica del estado fundamental en los tres sistemas mixtos **1-3**, como consecuencia de la existencia de una TCI desde los grupos EDOT laterales a la tienopirazina central ($D \rightarrow A \leftarrow D$), lo que conlleva una polarización de la estructura conjugada.

B) Sistemas D-A-D con grupos tiofénicos laterales

Se han calculado a nivel B3LYP/6-31G** las geometrías de mínima energía de los sistemas **4** y **5**, para diferentes valores prefijados de los ángulos diedros interanulares ϕ_1 y ϕ_2 (ver Figura 3.78). Aunque la conformación todo *trans* sigue siendo la más estable energéticamente,

los cálculos nos indican que tienen energías muy similares a la disposición todo *cis*; en contraste con los sistemas mixtos basados en EDO, donde la diferencia de energía entre ambas conformaciones era mucho más acusada debido al impedimento estérico generado por los grupos EDO sobre la tienopirazina en configuración todo *cis*. Por otro lado, la disposición perpendicular resulta ser la conformación molecular menos favorecida energéticamente, con barreras de potencial a la rotación interna de 9.87 kcal/mol (**4**) y de 9.71 kcal/mol (**5**). En cambio, en el tertiofeno sin sustituir, la conformación molecular más favorable energéticamente es la de tipo *casi-trans* con $\phi_1 = \phi_2 \approx 30^\circ$, en tanto que la energía potencial para la rotación interna (B3LYP/6-31G**) no excede de 6.3 kcal/mol.

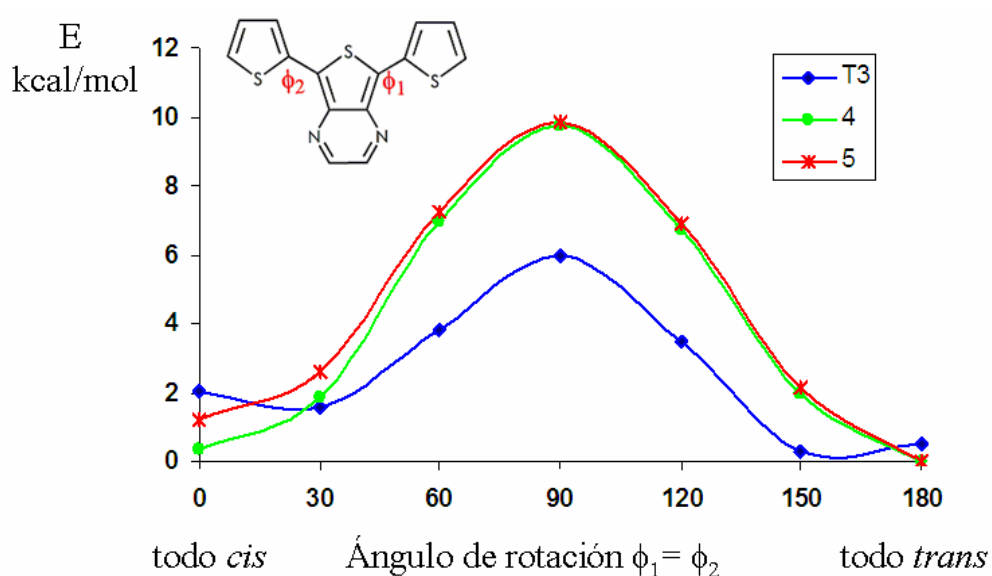


Figura 3.78.- Barrera de rotación interna de los sistemas mixtos **4** y **5**, y del tertiofeno sin sustituir **T3**.

3. Resultados y discusión. Sistemas Mixtos: D-A-D

Los mayores valores de energía potencial calculados para los sistemas mixtos D-A-D en relación al tertiofeno puede atribuirse a: i) incremento de la π -conjugación en los sistemas mixtos D-A-D (con el consecuente fortalecimiento del enlace interanular CC), ii) interacciones de capa cerrada entre heteroátomos de anillos adyacentes en la conformación todo *trans*, y iii) enlaces de hidrógeno intramoleculares entre las unidades dador y aceptor en la conformación todo *cis*.

Los cálculos de las geometrías optimizadas de **4** y **5**, se han llevado a cabo considerando la conformación molecular todo *trans*. Las distancias intramoleculares entre los heteroátomos de anillos adyacentes (el átomo de S del anillo tiofeno externo y el N del grupo tienopirazina central) calculadas a 3.04 Å (**4**) y 3.19 Å (**5**), son incluso menores a la suma de sus correspondientes radios de van der Waals. Estas distancias intramoleculares tan pequeñas, son las responsables de que la conformación molecular coplanar sea la disposición preferida energéticamente. Además, los datos calculados están en acuerdo con las distancias de enlace y con los ángulos diedros experimentalmente determinados mediante Rayos-X en cooligómeros de bajo gap, que apenas muestran impedimentos estéricos a la rotación intramolecular.^[41a]

Las distancias de enlace calculadas para las geometrías optimizadas de **4** y **5** se muestran en la Figura 3.79. Las longitudes de enlace optimizadas $C_{\beta}-C_{\beta}$ y $C_{\alpha}=C_{\beta}$ del anillo tiofénico externo son muy similares en ambos compuestos (1.418 y 1.385 Å, respectivamente), resultando ser muy diferentes a los valores calculados para la molécula HT3H (1.423 y 1.380 Å, respectivamente). Asimismo, el enlace CC

interanular en **3** y **4** tiene mayor carácter de doble enlace respecto al correspondiente en **HT3H** (≈ 0.020 Å más corto).^[45] Este resultado nos sugiere la presencia de una mayor deslocalización π -electrónica con la inserción de un grupo aceptor proquinoide al esqueleto oligotiofénico.

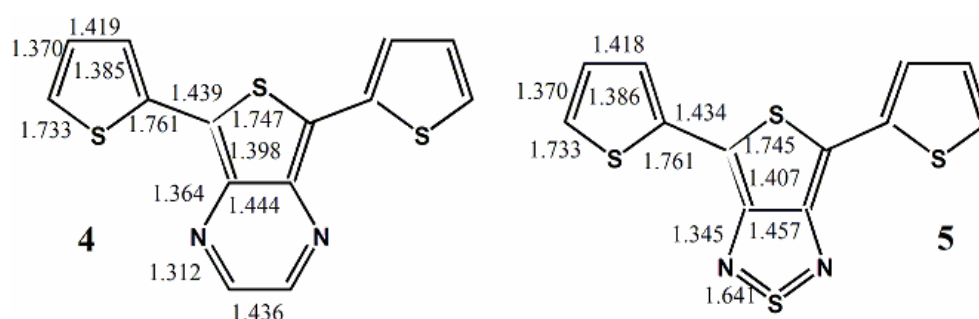


Figura 3.79.- Distancias de enlace optimizadas (DFT//B3LYP/6-31G**) de los sistemas mixtos **4** y **5**.

Las mayores diferencias en las distancias de enlace calculadas para **4** y **5**, tienen lugar en el anillo tiofénico interior. Los enlaces $C_{\alpha}=C_{\beta}$ y $C_{\beta}-C_{\beta}$ del tiofeno interno tienen menor carácter de doble enlace en **4** y **5**, en comparación con **HT3H**, 1.398 y 1.444 Å, respectivamente, para **4** y 1.407 y 1.457 Å para **5** frente a 1.385 y 1.441 Å para **HT3H**. Este efecto se puede atribuir a una pérdida parcial de la π -conjugación sobre el anillo tiofénico central como consecuencia del carácter electroceptor del grupo pirazínico o tiadiazol central. Por otro lado, los valores optimizados de las longitudes de enlace N=S del anillo de tiadiazol de **5** (1.641 Å) está en consonancia con su carácter de doble enlace, mientras que las distancias C-S de los anillos tiofénicos internos (con valores similares en los dos trómeros, 1.747 Å para **4** y 1.745 Å para **5** frente a 1.751 Å en **HT3H**) se encuentran menos afectadas por el carácter

3. Resultados y discusión. Sistemas Mixtos: D-A-D

electroaceptor de los anillos fusionados proquinoides centrales.

Los sistemas D-A-D **4** y **5** presentan el mismo BLA para el esqueleto π -conjugado oligotiofénico que el obtenido en los sistemas mixtos basados en grupos EDO ($\approx 0.045 \text{ \AA}$), lo que nos indica, de nuevo, la presencia de un cierto grado de quinoidización en el estado fundamental de estos sistemas, consistente con la TCI desde los grupos tiofenos externos al grupo proquinoide aceptor central (pirazina o tiadiazol). Por tanto, en **4** y **5**, aún sin la presencia de grupos EDOT que contribuyan a rigidificar la estructura, la existencia de interacciones intramoleculares entre los átomos de S del tiofeno y el N del grupo aceptor proquinoide conlleva una polarización del sistema conjugado.

3.3.3.3. Naturaleza de la TCI: contribución de las formas aromática y zwitteriónica.

A) Estudio comparativo IR-Raman

A.1) Sistemas D-A-D con grupos EDOT laterales

Como ya hemos comentado anteriormente, en sistemas no sustituidos (por ejemplo, sistemas π -conjugados apolares) sus espectros Raman e IR experimentales son esencialmente complementarios, es decir, las bandas intensas en Raman son débiles en IR, y viceversa. En cambio, cuando se sustituyen las posiciones α, ω de la cadena oligomérica con un par D/A, dando lugar a sistemas push-pull D- π -A, se activan simultáneamente un gran número de modos normales tanto en IR como en Raman.

En este sentido, el análisis del espectro IR, resulta especialmente relevante. En los sistemas D- π -A, las bandas IR que aparecen en la región espectral comprendida entre 1600-1000 cm^{-1} (asociadas a vibraciones del esqueleto π -conjugado) son mucho más intensas que las correspondientes bandas IR registradas en los sistemas apolares. En este último caso, las bandas registradas alrededor de 800 cm^{-1} , y correspondientes a las deformaciones $\gamma(\text{CH})$, son las más intensas del espectro IR. En la Figura 3.80, se muestra el espectro IR y Raman del sistema **2** (EDOT-tienopirazina-EDOT).

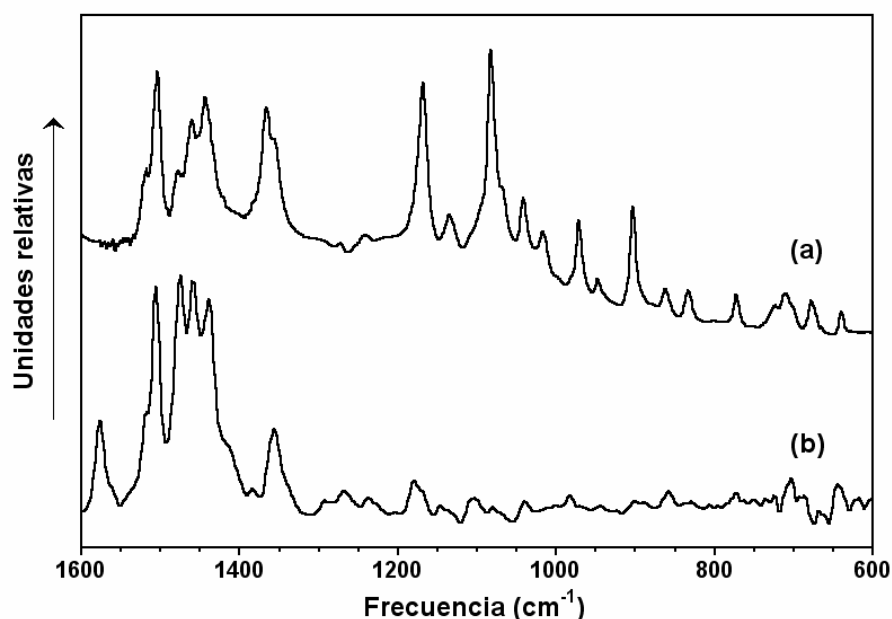


Figura 3.80.- Espectros IR y Raman de un sistema D-A-D con grupos laterales EDO: caso del compuesto **2**.

Se observa una gran similitud entre sus perfiles espectrales IR y Raman en la región comprendida entre 1600-1300 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de tensión de la secuencia C=C/C-C

3. Resultados y discusión. Sistemas Mixtos: D-A-D

del esqueleto conjugado que producen las mayores variaciones tanto de momento dipolar como de polarizabilidad molecular. En cambio, sus espectros IR y Raman son complementarios en el rango espectral por debajo de 1200 cm^{-1} , registrándose bandas muy intensas en el IR (asociadas a vibraciones que producen variaciones importantes del momento dipolar), que sin embargo, no provocan cambios apreciables de la polarizabilidad (poco intensas en Raman). Esta situación intermedia entre la que se encuentra en un sistema push-pull y un sistema apolar, también está justificada por la aparición de un momento dipolar moderado en estos sistemas D-A-D (5.84 D para **1**, 4.49 para **2** y 5.78 D para **3**), de valor intermedio entre 0.29 D calculado para la molécula apolar **HT3H** y 11.3 D para el sistema push-pull **1c** estudiado en la sección 3.1 correspondientes a los sistemas D- π -A.

A.2) Sistemas D-A-D con grupos tiofénicos laterales

A modo de ejemplo, en la Figura 3.81 se muestra el espectro IR y Raman de los sistemas D-A-D **4** y **5**. De nuevo, al igual que en los sistemas mixtos basados en EDO, se observa una gran similitud espectral IR y Raman en la región comprendida entre $1600\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$, mientras que en el rango espectral por debajo de 1200 cm^{-1} , sus espectros son complementarios, registrándose bandas muy intensas en el IR asociadas a las deformaciones $\gamma(\text{CH})$. Por tanto, a pesar de la estructura simétrica que presentan estos sistemas mixtos D-A-D, la presencia de una TCI efectiva desde los grupos dadores tiofénicos externos al grupo proquinoide aceptor central, conlleva la activación de los modos normales asociados a las vibraciones de tensión de su esqueleto

conjugado tanto en IR como en Raman (región de frecuencia comprendida entre 1300 y 1600 cm^{-1}).

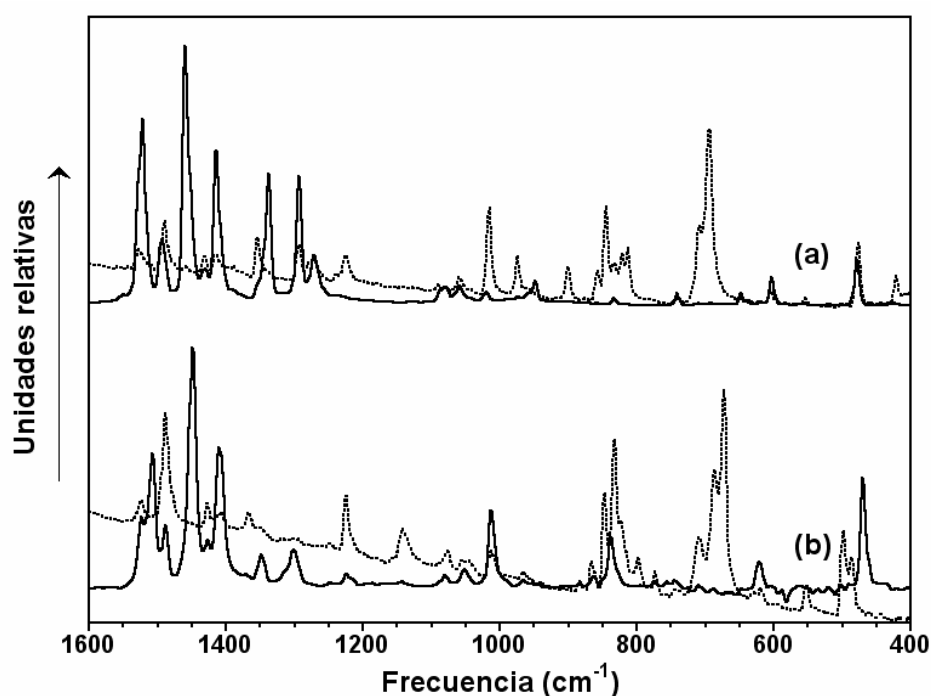


Figura 3.81.- Espectros vibracionales en estado sólido de **4** (a) y **5** (b). Los espectros Raman aparecen en línea continua y los espectros IR en línea punteada.

B) Asignación del espectro IR en sistemas D-A-D con aceptor central tipo pirazina o tiadiazol

Dado el característico perfil espectral IR observado en los sistemas D-A-D, en esta sección analizaremos en mayor detalle los cambios que experimenta el mismo tras la sustitución de un grupo aceptor proquinoide central al tertiofeno. En la Figura 3.82 se muestra el espectro IR de los compuestos D-A-D **4** y **5**. Estos espectros presentan una gran complejidad, con la aparición de un gran número de vibraciones activas. Destacan por ser especialmente intensas, las

3. Resultados y discusión. Sistemas Mixtos: D-A-D

bandas que aparecen en la región de menor frecuencia. Se han calculado los espectros IR teóricos (B3LYP/6-31G**), como ayuda a la asignación de los espectros experimentales. En la Figura 3.83 se muestra el espectro IR experimental y teórico del compuesto **4**, apreciándose una buena correlación entre ambos. Este estudio comparativo junto a los autovectores asociados a las principales vibraciones nos permite una asignación completa del espectro IR experimental (ver Tabla 3.24 para asignación de frecuencias).

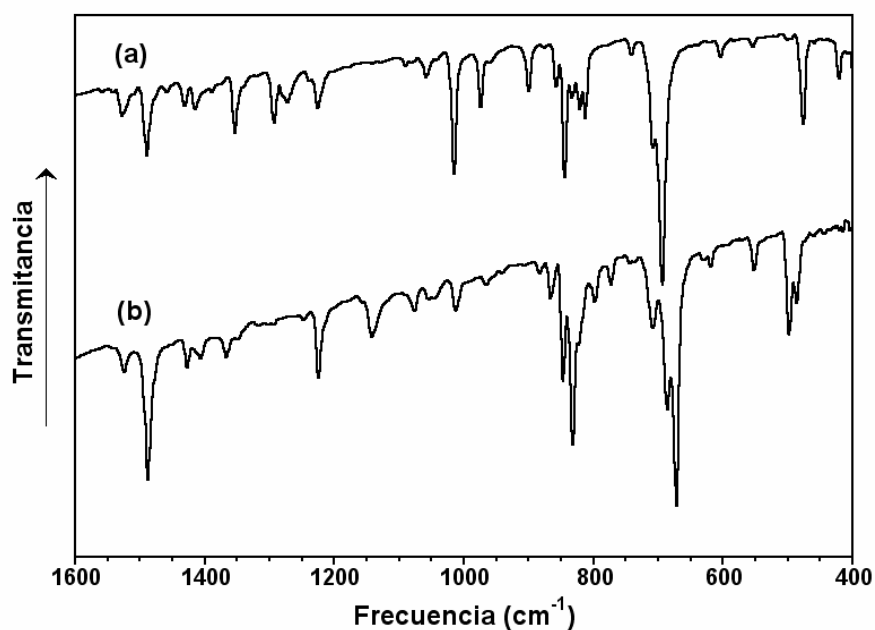


Figura 3.82.- Espectros IR de los sistemas D-A-D: **4** (a) y **5** (b).

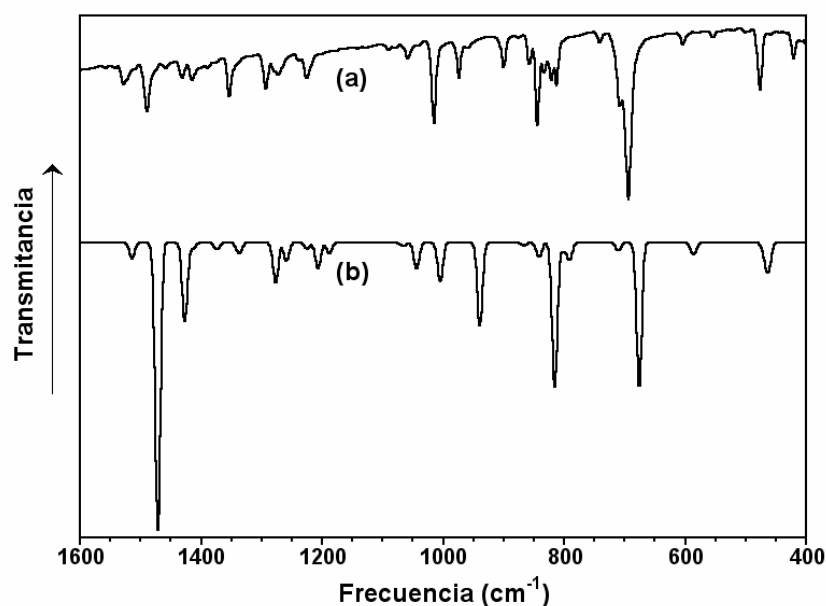


Figura 3.83- Espectros IR experimental (a) y teórico DFT//B3LYP/6-31G** (b) del compuesto **4**.

Los espectros IR de **4** y **5** presentan una banda muy intensa a 670-690 cm^{-1} , asociada a las deformaciones fuera del plano de los átomos de hidrógeno sustituidos en las posiciones α y ω del esqueleto π -conjugado. Las 5 ó 6 bandas registradas en el rango espectral entre 780-840 cm^{-1} están relacionadas con las deformaciones fuera del plano de los átomos de hidrógenos sustituidos en las posiciones β del esqueleto π -conjugado y con las tensiones asimétricas de los enlaces C-S y N-S de los anillos tiofénicos y pirazínico o tiadiazol central. A pesar de tener diferentes estructuras químicas, los perfiles espectrales IR de **4** y **5** muestran una gran similitud en el rango espectral de 1600-1400 cm^{-1} : i) la banda registrada a 1527 cm^{-1} (**4**) y 1523 cm^{-1} (**5**) corresponde a una vibración fuera de fase $\nu_{\text{asim}}(\text{C}=\text{C})$ de los anillos tiofénicos externos; ii) la absorción más intensa de esta región, medida a 1489 cm^{-1} (**4**) y 1488

3. Resultados y discusión. Sistemas Mixtos: D-A-D

cm^{-1} (5), corresponde a una vibración antisimétrica $\nu(\text{C}=\text{C})$ de la unidad o-quinoides central; iii) las bandas registradas a 1431 cm^{-1} (4) y 1427 cm^{-1} (5), se asignan a la vibración fuera de fase $\nu_{\text{sim}}(\text{C}=\text{C})$ de los anillos tiofénicos externos. La vibración de tensión antisimétrica ($\text{C}=\text{C}$) del grupo aceptor está registrada a menor frecuencia que las vibraciones $\nu_{\text{asim}}(\text{C}=\text{C})$ de los grupos dadores externos, lo que nos indica un debilitamiento de los dobles enlaces $\text{C}_{\alpha}=\text{C}_{\beta}$ del anillo tiofénico central respecto a los externos. Estas dos absorciones IR, registradas en torno a 1525 y 1488 cm^{-1} en los dos sistemas mixtos D-A-D, están asociadas a la banda registrada en el tertiofeno sin sustituir a 1497 cm^{-1} debida a vibraciones colectivas $\nu_{\text{asim}}(\text{C}=\text{C})$ extendida sobre todo el esqueleto conjugado.^[48] El desdoblamiento de este modo de vibración, se puede explicar a través de la presencia de dos dominios moleculares diferentes en la misma molécula: i) estructura aromática de los anillos tiofénicos externos dadores, y ii) estructura quinoides del grupo aceptor central.

Por último, en la región correspondiente a $1300\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$ se aprecian un gran número de bandas asociadas a las vibraciones características del grupo aceptor central o-quinoides (ver Tabla 3.24 para su asignación).

Tabla 3.24.- Asignación de las principales absorciones IR de los compuestos 4 y 5.

$\nu_{\text{exp}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$		Asignación teórica <i>B3LYP/6-31G**</i>
4	5	
1527	1523	$\nu_{\text{asim}}(\text{C}=\text{C})$ tiofenos externos
1489	1488	$\nu_{\text{asim}}(\text{C}=\text{C})$ tiofeno central
1431	1427	fuera de fase $\nu_{\text{sim}}(\text{C}=\text{C})$ tiofenos externos
1354	-	$\nu_{\text{sim}}(\text{CN})$ pirazina
1293	-	$\delta_{\text{sim}}(\text{CH})$ pirazina
1225	1224	$\delta_{\text{asim}}(\text{C}\beta\text{-H})$ tiofenos externos
-	1142	fuera de fase $\nu_{\text{interanular}}(\text{C-C}) + \nu_{\text{asim}}(\text{CN})$ pirazina
1016	-	$\nu(\text{C-C}) + \delta_{\text{sim}}(\text{CH})$ pirazina
-	1013	$\nu(\text{C-C}) + \text{en el plano } \delta(\text{CC})$ pirazina
973	-	en plano δ_{anillo} pirazina
-	847	$\nu_{\text{asim}}(\text{CS}) + \nu_{\text{asim}}(\text{SN})$
844	-	$\nu_{\text{asim}}(\text{CS}) + \text{en el plano } \delta_{\text{anillo}}$
	832	$\nu_{\text{asim}}(\text{CS}) + \nu_{\text{asim}}(\text{SN})$
693	672	$\gamma(\text{CH})$ tiofenos externos
475	498	γ_{anillo}
-	486	δ_{anillo}

3.4. BIBLIOGRAFÍA

- [1] S.R.Marder, L. Cheng, B. Tiemann, A. Friedli, M. Blanchard-Desce, J. Perry, J. Skindhoj, *Science*, 2663 (1994) 511.
- [2] (a) V.P. Rao, Y.M. Cai, A.K.Y. Jen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1994) 1689; (b) V.P. Rao, Y.M. Cai, P.V. Bedworth, S.R. Marder, *Adv. Mater.*, 9 (1997) 132.
- [3] (a) X. Wu, J. Wu, Y. Liu, A.K.Y. Jen, *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999) 472; (b) X. Wu, J. Wu, Y. Liu, A.K.Y. Jen, *Chem. Commun.*, (1999) 2391.
- [4] A.K.Y. Jen, Y. Liu, L. Zheng, S. Liu, K.J. Drost, Y. Zhang, L.R. Dalton, *Adv. Mater.*, 11 (1999) 452.
- [5] (a) L. Ventelon, S. Charier, L. Moreaux, J. Mertz, M. Blanchard-Desce, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40 (2001) 2098.
- [6] (a) J.M. Raimundo, P. Blanchard, I. Ledoux-Rak, R. Hierle, L. Michaux, J. Roncali, *J. Chem. Commun.*, (2000) 1597 ; (b) J.M. Raimundo, P. Blanchard, P. Freire, N. Mercier, I. Ledoux-Rak, R. Hierle, J. Roncali, *Tetrahedron Lett.*, 42 (2001) 1507.
- [7] O.K. Kim, A. Fort, M. Barzoukas, M. Blanchard-Desce, J.M. Lehn, *J. Mater. Chem.*, 9 (1999) 2227.
- [8] O.K. Kim, K.S. Lee, Z. Huang, W.B. Heuer, C.S. Paik-Sung, *Opt. Mater.*, 21 (2002) 559.

- [9] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Wiley-VCH, 2003.
- [10] (a) C.J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, John Wiley and Sons (2004); A.E. Reed, R.B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.*, 83 (1985) 735; (c) A.E. Reed, L.A. Curtis, F. Weinhold, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 899.
- [11] (a) Y. Shirota, *J. Chem. Mater.*, 10 (2000) 1; (b) U. Mitsche, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.*, 10 (2000) 1607.
- [12] (a) J.S. Chappell, A.N. Bloch, W.A. Bryden, M. Maxfield, T.O. Poehler, D.O. Cowan, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 2242; (b) R. Taylor, O. Kennard, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 5063; (c) E. Faulques, A. Leblanc, P. Molinié, M. Decoster, F. Conan, J.E. Guerschais, J. Sala-Pala, *Spectrochimica Acta*, Vol. 51A, 5 (1995) 805-819.
- [13] J.L. Oudar, D.S. Chemla, *J. Chem. Phys.*, 66 (1977) 2664.
- [14] J.M. Raimundo, P. Blanchard, N. Gallego-Planas, N. Mercier, I. Ledoux-Rak, R. Hierle, J. Roncali, *J. Org. Chem.*, 67 (2002) 205.
- [15] P. Macák, Tesis Doctoral, Universidad de Estocolmo, Suecia, (2002).
- [16] J.E. Ehrlich, *Opt. Lett.*, 22 (1997) 1843.
- [17] D.A. Parthenopoulos, P.M. Rentzepis, *Science*, 245 (1989) 843.
- [18] J.D. Bhawalkar, N.D. Kumar, C.F. Zhao, P.N. Prasad, *J. Clin.*

3. Resultados y discusión. Bibliografía

- Laser Med. Surgery*, 15 (1997) 201.
- [19] T.M. Pappenfus, M.W. Burand, D.E. Janzen, K.R. Mann, *Org. Lett.*, 5 (2003) 1535.
- [20] M. Albota, D. Beljonne, J.L. Brédas, J.E. Ehrlich, J.Y. Fu, A.A. Heikal, S.E. Hess, T. Kogej, M.D. Levin, S.R. Marder, D. McCord-Maughon, J.W. Perry, H. Röckel, M. Rumi, G. Subramanian, W.W. Web, X.L. Wu, C. Xu, *Science*, 281 (1998) 1653.
- [21] (a) O.K. Kim, H.Y. Woo, K.S. Lee, J.K. Kim, H.K. Shim, C.Y. Kim, *Synth. Met.*, 121 (2001) 1607; (b) O.K. Kim, H.Y. Woo, J.K. Kim, W.B. Heuer, K.S. Lee, C.Y. Kim, *Chem. Phys. Lett.*, 364 (2002) 432.
- [22] M.M. Bader, R. Custelcean, M.D. Ward, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 616.
- [23] J. Fraxedas, *Adv. Mater.*, 14 (2002) 1603.
- [24] X. Cai, M.W. Burand, T.M. Pappenfus, C.R. Newman, M.M. Bader, K.R. Mann, C.D. Frisbie, resultados en vía de publicación.
- [25] C. Cai, I. Liakatas, M.S. Wong, M. Bösch, C. Bosshard, P. Günter, S. Concilio, N. Tirelli, U.W. Suter, *Org. Lett.*, 1 (1999) 1847.
- [26] (a) J. Guay, P. Kasai, A. Diaz, R. Wu, J. M. Tour, L. H. Dao, *Chem. Mater.*, 4 (1992) 1097; (b) P. Garcia, J. M. Pernaut, P. Hapiot, V. Wintgens, P. Valat, F. Garnier, D. Delabouglise, *J.*

- Phys. Chem.*, 97 (1993) 513.
- [27] (a) V. Hernández, J. Casado, F. J. Ramírez, G. Zotti, S. Hotta, J. T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 9271; (b) C. Moreno Castro, M. C. Ruiz Delgado, V. Hernández, S. Hotta, J. Casado, J. T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 10419; (c) J. Casado, H. E. Katz, V. Hernández, J. T. López Navarrete, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 2488; (d) J. Casado, V. Hernández, S. Hotta, J. T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 10419; (e) J. Casado, V. Hernández, S. Hotta, J. T. López Navarrete, *Adv. Mater.*, 10 (1998) 10419.
- [28] J. O. Morley, M. G. Hutchings, J. Zyss, I. Ledoux, *J. Chem. Soc. Perkin trans.*, 2 (1997) 1139
- [29] (a) B. J. Coe, J. A. Harris, B. S. Brunschwig, J. Garín, J. Orduna, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 3284; (b) B. J. Coe, J. A. Harris, L. A. Jones, B. S. Brunschwig, K. Song, K. Clays, J. Garín, J. Orduna, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 4845.
- [30] J. Roncali, *Chem. Rev.*, 97 (1997) 173.
- [31] (a) E.E. Havinga, W. ten Hoeve, H. Wynberg, *Synth. Met.*, 55-57 (1993) 299; (b) U. Salzner, M. Erkan Köse, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 9221.
- [32] H. Huang, P.G. Pickup, *Acta Polym.*, 48 (1997) 455.

3. Resultados y discusión. Bibliografía

- [33] (a) J.L. Brédas, A.J. Heeger, F. Wudl, *J. Chem. Phys.*, 85 (1986) 4673 ; (b) J.M. Raimundo, P. Blanchard, H. Brisset, S. Akoud, J. Roncali, *ChemComm*, (2000) 939.
- [34] (a) N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science*, 258 (1992) 1474; (b) B. Kraabel, J.C. Hummelen, D. Vacar, D. Moses, N.S. Sariciftci, , A.J. Heeger, *J. Chem. Phys.*, 104 (1996) 4267 ; (c) I.F. Perepika, E. Levillan, J. Roncali, *J. Mater. Chem.*, 14 (2004) 1679.
- [35] C.J. Brabec, C. Winder, N.S. Saricifti, J.C. Hummelen, A. Dhanabalan, P.A. van Hal y R.A.J. Janssen, *Adv. Funct. Mater.*, 12 (2002) 709.
- [36] A.A. Argun, A. Cirpan, J.R. Reynolds, *Adv. Mater.*, 15 (2003) 1338.
- [37] (a) C. Kitamura, S. Tanaka, Y. Yamashita, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1994) 1585 ; (b) M. Karikomi, C. Kitamura, S. Tanaka, Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995) 6791.
- [38] (a) S. Akoudad, J. Roncali, *Chem. Commun* (1998) 2081 ; (b) C. Kitamura, S. Tanaka, Y. Yamashita, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1994) 1585.
- [39] X. Zhang, A.J. Matzger, *J. Org. Chem.*, 68 (2003) 9813.
- [40] (a) J. Roncali, P. Blanchard, P. Frère, *J. Mater. Chem.*, 15 (2005) 1589; (b) M. Turbiez, P. Frère, M. Allain, C. Videlot, J.

- Ackermann, J. Roncali, *Chem. Eur. J.*, 11 (2005) 3742; (c) J.J. Apperloo, L. Groenendaal, H. Verheyen, M. Jayakannan, R.A.J. Janssen, A. Dkhissi, D. Beljonne, R. Lazzaron, J.L. Brédas, *Chem. Eur. J.*, 8 (2002) 2384.
- [41] (a) C. Kitamura, S. Tanaka, Y. Yamashita, *Chem. Mater.*, 8 (1996) 570; (b) (26) M.E. Casida, *Recent Advances in Density Functional Methods*, Part I., Ed. D.P. Chong, World Scientific: Singapore, (1995).
- [42] S. Tanaka, M. Tomura, Y. Yamashita, *Heterocycles*, 37 (1994) 693.
- [43] D. Jones, M. Guerra, L. Favaretto, A. Modelli, M. Fabricio, G. Distefano, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 5761.
- [44] A. Berlin, G. Zotti, S. Zecchin, G. Schiavon, B. Vercelli, A. Zanelli, *Chem. Mater.*, 16 (2004) 3667.
- [45] J. Casado, T.M. Pappenfus, L.L. Miller, K.R. Mann, E. Ortí, P.M. Viruela, R. Pou-Amerigo, V. Hernández, J.T. López Navarrete, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 2524.
- [46] (a) S. Grimme, M. Parac, *ChemPhysChem*, 3 (2003) 292; (b) S. Yang, P. Orlishevski, M. Kertesz, *Synth. Met.*, 141 (2004) 171.
- [47] (a) J.M. Raimundo, P. Blanchard, P. Frère, N. Mercier, I. Ledoux-Rak, R. Hierle, J. Roncali, *Tetrahedron Lett.*, 42 (2001) 1507. (b) P. Leriche, M. Turbiez, V. Monroche, P. Blanchard, P. Skabara, J.

3. Resultados y discusión. Bibliografía

Roncali, *Tetrahedron Lett.*, 44 (2003) 649.

[48] R. Radeaglia, S. Dähne, *J. Mol. Struct.*, 5 (1970) 399.

4. CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

A continuación se resumen las conclusiones más relevantes derivadas de la presente Tesis Doctoral. Este estudio ha permitido racionalizar la evolución de la estructura molecular y electrónica con el esquema de sustitución de distintos sistemas oligotiofénicos. Principalmente, se han empleado métodos espectroscópicos (UV-VIS-NIR, IR y Raman) y cálculos químico-cuánticos y, eventualmente, también hemos hecho uso de técnicas electroquímicas y espectroelectroquímicas para analizar las especies cargadas.

Del estudio de los sistemas con esquema de sustitución asimétrico D- π -A podemos extraer las siguientes conclusiones:

-La sustitución de las posiciones α -terminales del espaciador conjugado con un par D/A conlleva la aparición de una banda de TCI en el espectro de absorción electrónico. Los cálculos TD-DFT justifican la asignación de dicha banda a la excitación monoelectrónica HOMO (deslocalizado en el entorno del dador) $\rightarrow$ LUMO (deslocalizado en el entorno del aceptor). Observándose, en general, un progresivo desplazamiento batocrómico de dicha banda con la rigidificación del espaciador y con la fortaleza del grupo aceptor.

-Del análisis de las geometrías optimizadas, cabe deducir la existencia de dos dominios moleculares bien diferenciados en el espaciador π -conjugado, uno más aromático en el entorno químico del dador y otro más quinoide en el entorno químico del aceptor. El análisis

4. Conclusiones

de los espectros Raman soportan experimentalmente esta conclusión.

-La distribución de cargas atómicas naturales nos indica que estos sistemas push-pull tienen un esqueleto conjugado altamente polarizado en el estado fundamental, cuya magnitud queda determinada por la naturaleza del espaciador y de los grupos dador y aceptor electrónico.

-La similitud, tanto en frecuencia como en intensidad, entre los espectros IR y Raman constituye una prueba experimental de la polarización del esqueleto conjugado a través de los enlaces C=C/C-C.

-Del análisis comparativo de los espectros Raman en disolución y de los correspondientes sólidos, podemos concluir que las distorsiones conformacionales son muy pequeñas, especialmente en los cromóforos con espaciadores rigidificados covalentemente. En cambio, los cromóforos con espaciador tipo BEDOT o bitiofénico sufren una pérdida parcial de la π -conjugación. Por tanto, la inserción de grupos vinílicos entre las subunidades tiofénicas o entre el espaciador y los grupos dador y aceptor electrónico representa una estrategia adecuada para favorecer la TCI.

-Estos compuestos push-pull presentan una alta respuesta ONL de segundo orden que aumenta tanto con la fortaleza del aceptor como con la rigidificación del espaciador. Los cálculos teóricos CPHF predicen esta misma tendencia. Según la información aportada por los cálculos TD-DFT, la respuesta ONL de estos cromóforos proviene principalmente de la excitación con carácter de TCI (HOMO $\rightarrow$ LUMO).

Por otro lado, a partir del análisis de las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas de derivados oligotiofénicos con perfil de sustitución simétrica (D- π -D ó A- π -A) podemos concluir que:

-Los compuestos D-DTT-D y TCV- π -TCV presentan propiedades redox anfotéricas, lo que resulta especialmente llamativo en la serie ditienotiofénica. En estos compuestos D-DTT-D, se ha observado una correlación entre el proceso de reducción electroquímico y la carga neta positiva soportada por el átomo de azufre central del DTT. Por tanto, el átomo de azufre central (rico en electrones), no sólo rigidifica la estructura del DTT sino que también se comporta como grupo dador hacia el esqueleto conjugado.

-La absorción electrónica registrada a menor energía también presenta carácter de TCI. Este hecho viene soportado por los cálculos TD-DFT, que apoyan la asignación de dicha banda a la transición HOMO $\rightarrow$ LUMO, la cual implica una redistribución de la densidad electrónica bien hacia la parte interna de la molécula, en el caso de las moléculas D- π -D, o desde el espaciador a los grupos terminales en los sistemas TCV- π -TCV.

-La similitud entre los perfiles espectrales IR y Raman de estos compuestos, a pesar de su esquema de sustitución simétrico, concuerda con la existencia de una polarización de carga intramolecular en el estado fundamental.

-La evolución de la estructura molecular en especies cargadas de D-DTT-D nos revela que la formación de cationes radicales, dicaciones y

4. Conclusiones

aniones radicales está estabilizada por la formación de estructuras quinoides extendidas sobre el sistema conjugado.

-En los compuestos TCV-sustituídos se ha registrado una alta respuesta ONL de segundo orden. En el caso particular de los sistemas disustituídos (A- π -A), debido a la alta simetría que presentan, los elevados valores de hiperpolarizabilidad se han justificado mediante la adopción de una conformación todo-*cis* inducida bajo la acción del campo eléctrico externo, ya que son las conformaciones con mayor momento dipolar asociado.

-En los sistemas D-DTT-D, los cálculos CPHF predicen los mayores valores de hiperpolarizabilidad para los cromóforos D_3 -DTT- D_3 y D_1 -DTT- D_1 .

Finalmente, los resultados obtenidos del análisis espectroscópico y computacional de los sistemas alternantes D-A-D nos permite deducir que:

- Los cálculos TD-DFT, avalan el carácter de TCI de la banda de absorción electrónica registrada a menor energía, asociada al tránsito HOMO (deslocalizado sobre todo el esqueleto CC conjugado) $\rightarrow$ LUMO (localizado sobre el grupo aceptor central). La fusión del anillo tiofénico central con un grupo aceptor proquinoides induce la existencia de esta TCI. Por otro lado, en los sistemas con grupos EDOT terminales, la inserción de grupos hexilos en diferentes posiciones α -terminales ó β del tiofeno interno modulan la posición de la banda de TCI, generando un

desplazamiento batocrómico e hipsocrómico, respectivamente.

-La estructura de Rayos-X y las geometrías optimizadas (incluyendo los cálculos de barreras de potencial) ponen de manifiesto las cortas distancias interatómicas existentes entre heteroátomos de anillos adyacentes en todos los compuestos D-A-D, siendo incluso menores que la suma de los correspondientes radios de van der Waals. Asimismo, los valores de BLA correspondientes a las geometrías de mínima energía calculadas son consistentes con una quinoidización parcial de la estructura electrónica del estado fundamental, como consecuencia de una polarización tipo $D \rightarrow A \leftarrow D$.

-En los sistemas D-A-D con grupos EDOT terminales, el bajo gap electroquímico observado es consecuencia tanto del efecto dador electrónico de los grupos EDOT externos y de las cadenas hexílicas laterales, que reducen el potencial de oxidación, como de la estabilización del potencial de reducción tras la inserción del anillo pirazina al tiofeno central.

5. APÉNDICES

APÉNDICE A: ÍNDICE DE SIGLAS MÁS FRECUENTES

AM1: Austin Model 1

ATR: Reflectancia Total Atenuada

BEDOT: 3,4-etilendioxitiofeno

BLA: Bond Length Alternation

CASPT2: Complete Active Space Second-Order Perturbation Theory

CASSCF: Complete Active Space Self- Consistent Field

CC: Coupled Cluster

CCSD(T): Coupled-Cluster Singles, Doubles including a perturbational estimate of the effects of connected Triple excitations

CCSD: Coupled-Cluster Singles and Doubles

CI: Interacción de Configuraciones

CLOA: Combinación Lineal de Orbitales Atómicos

CNDO: Complete Neglect of Differential Overlap

CPHF: Coupled-Perturbed Hartree-Fock

CV: Voltamperometría Cíclica

D/A: Dador/Aceptor

D/D: Dador/Dador

Apéndice A

DFT: Density Functional Theory

DLATGS: Deuterated L-Alanine doped Triglycene Sulphate

DMBT: dimetilbitiofeno

DMF: N,N'-Dimetilformamida-

DMSO: dimetilsulfóxido

DMSxT: dimetilsexitiofeno

DTE: ditieniletileno

DTT: ditienotiofeno

DZ: Doble Zeta

ECC: Coordenada de Conjugación Efectiva

EDO: 3,4-etilendioxi

EDOT: 3,4-etilendioxitiofeno

EFISH: Electric Field Induced Second Harmonic Generation

E_g : Gap HOMO-LUMO

EOKE: Electro-Optic Kerr Effect

EOPE: Electro-Optic Pockels Effect

ETE: EDOT-Tiofeno-EDOT

FCI: Full Configuration Interaction

FET: Field-Effect Transistor

FF: Finite-FieldM

FT: Transformada de Fourier

GGA: Generalized Gradient Approximation

GTO: Gaussian Type Orbitals

HF: Hartree-Fock

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital

HT3H: 3',4'-Dimetil-2,2':5',2''-tertiofeno

INDO: Intermediate Neglect of Differential Overlap

IR: Infrared

IRE: Reflectancia Interna

ITO: Óxido de indio y estaño

KS: Kohn-Sham

LCD: Liquid Crystal Display

LDA: Local Density Approximation

LED: Light Emitting Diode

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital

MCSCF: Multiconfigurational Self-Consistent Field

Apéndice A

MINDO: Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap

MPn: Møller Plesset nth Order

MRCI: Multireference Configuration Interaction

NDDO: Neglect of Diatomic Differential Overlap

Nd-YAG: Neodymium Doped Yttrium Aluminium Garnet

NIR: Near Infrared

OFET: Organic Field-Effect Transistor

OLED: Organic Light Emitting Diode

OM: Orbital Molecular

ONL: Óptica No Lineal

PA: poliacetileno

PCM/EDOT: Poli[4-(dicianometileno)-4H-ciclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]ditiófono, 3,4-(etilendioxi)tiofeno].

PEDOT: polietilendioxitiofeno

PFO: polifluoreno

PhT3NO₂: 3'-4'-dibutil-5-nitro-5''-fenil-2,2':5', 2''-tertiofeno.

PM3: Parametrization Model 3

PPP: poliparafenileno

PPV: poliparafenilenovinileno

PPy: polipirrol

PT: politiofeno

RHF: Restricted Hartree Fock

ROHF: Restricted Open-Shell Hartree-Fock

SCF: Self Consistent Field

SGH: Second Harmonic Generation

(SN)_x: polímero poli(sulfuronitrilo)

SOS: Sum-Over-States

STO: Slater Type Orbitals

T3: 2,2':5',2''-tertiofeno

TBAPF₆: hexafluorofosfato de tetrabutilamonio

TC: Transferencia de Carga

TCI: Transferencia de Carga Intramolecular

TCNQ: tetraciano-*p*-quinodimetano

TCV: tricianovinileno

TDDFT: Time Dependent Density Functional Theory

TGH: Third Harmonic Generation

Apéndice A

TLC: Thin Layer Cell

TPA: Two Photon Absorption

TTF: tetratiafulvaleno

UHF: Unrestricted Hartree Fock

UV-Vis: Ultravioleta-Visible

ZDO: Zero Differential Overlapping

APÉNDICE B: LISTA DE ARTÍCULOS

El trabajo de investigación plasmado en la presente Tesis Doctoral ha dado lugar a un total de ocho publicaciones. En concreto, una discusión detallada de los resultados obtenidos del estudio de los sistemas push-pull D- π -A (sección 3.1) se encuentra en los *Artículos I, II, III y IV*; el estudio completo de la serie de compuestos con esquema de sustitución simétrica D- π -D y A- π -A (sección 3.2) se aborda en los *Artículos V y VI*; y por último, en los *Artículos VII y VIII* se encuentra toda la información relativa al trabajo de investigación realizado sobre los sistemas mixtos D-A-D (sección 3.3).

Lista de Artículos

- I. “Vibrational and Quantum-Chemical Study of Push-Pull Chromophores for Second-Order Nonlinear Optics from Rigidified Thiophene-Based π -Conjugating Spacers”.
M.C. Ruiz Delgado, V. Hernández, J. Casado, J. T. López Navarrete, J-M. Raimundo, P. Blanchard and J. Roncali.
Chem. Eur. J., 9 (2003) 3670.
- II. “Vibrational Study of Push-Pull Chromophores for Second-Order Non-Linear Optics Derived From Rigidified Thiophene π -Conjugating Spacers”.
M.C. Ruiz Delgado, V. Hernández, J. Casado, J. T. López Navarrete, J-M Raimundo, P. Blanchard and J. Roncali.
J. Mol. Struct., 651 (2003) 151.

Apéndice B

- III. "Quantum Chemical DFT and Spectroscopic Study of a Push-Pull Chromophore for Second-Order Nonlinear Optics Containing Bithiophene as the Electron Relay".
M. C. Ruiz Delgado, V. Hernández, J. Casado, J. T. López Navarrete, J.-M. Raimundo, P. Blanchard and J. Roncali.
J. Mol. Struct. Theochem, 709 (2004) 187.
- IV. "Vibrational and Quantum-Chemical Study of Nonlinear Optical Chromophores containing Dithienothiophene as the Electron Relay".
J. Casado, V. Hernández, O.-K. Kim, J.-M. Lehn, J.T. López Navarrete, S. Delgado Ledesma, R. Ponce Ortiz, M.C. Ruiz Delgado, Y. Vida and E. Pérez-Inestrosa.
Chem. Eur. J. , 10 (2004) 3805.
- V. "Electronic Modulation of Dithienothiophene (DTT) as π -Center of D- π -D Chromophores on Optical and Redox Properties: Analysis by UV-Vis-NIR and Raman Spectroscopies Combined with Electrochemistry and Quantum Chemical DFT Calculations".
R. Ponce Ortiz, M.C. Ruiz Delgado, J. Casado, V. Hernandez, O.-K. Kim, H. Y. Woo and J.T. Lopez Navarrete.
J. Am. Chem. Soc., 126 (2004) 13363.
- VI. "Optical, Redox and NLO Properties of Tricyanovinyl Oligothiophenes: Comparisons Between the Symmetric and Asymmetric Substitution Patterns".

J. Casado, M.C. Ruiz Delgado, M.C. Rey Merchán, V. Hernández, J.T. López Navarrete, T.M. Pappenfus, N. Williams, W.J. Stegner, J.C. Johnson, B.A. Edlund, D.E. Janzen, K.R. Mann, J. Orduna and B. Villacampa.

Chem. Eur. J. (versión electrónica).

- VII. "Alternated Quinoid/Aromatic Units in Terthiophenes Building Blocks for Electroactive Narrow Band Gap Polymers. Extended Spectroscopic, Solid State, Electrochemical and Theoretical Study".

J. Casado, R. Ponce Ortiz, M.C. Ruiz Delgado, V. Hernández, J.T. López Navarrete, J-M. Raimundo, P. Blanchard, M. Allain and J. Roncali.

J. Phys. Chem. B., 109 (2005) 16616.

- VIII. "Combined Spectroscopic and Theoretical Study of Narrow Band Gap Heterocyclic Co-oligomers Containing Alternating Aromatic Donor and o-Quinoid Acceptor Units".

M. C. Ruiz Delgado, V. Hernández, J.T. López Navarrete, S. Tanaka and Y. Yamashita.

J. Phys. Chem. B., 108 (2004) 2516.

ARTÍCULO I

“Vibrational and Quantum-Chemical Study of Push-Pull Chromophores for Second-Order Nonlinear Optics from Rigidified Thiophene-Based π -Conjugating Spacers”.

M.C. Ruiz Delgado, V. Hernández, J. Casado, J.T. López
Navarrete, J. M. Raimundo, P. Blanchard and J. Roncali.

Chem. Eur. J., 9 (2003) 3670.

Vibrational and Quantum-Chemical Study of Push–Pull Chromophores for Second-Order Nonlinear Optics from Rigidified Thiophene-Based π -Conjugating Spacers

Mari Carmen Ruiz Delgado,^[a] Víctor Hernández,^[a] Juan Casado,^[a]
Juan T. López Navarrete,^{*,[a]} Jean-Manuel Raimundo,^[b] Philippe Blanchard,^[b] and
Jean Roncali^[b]

Abstract: Two types of push–pull chromophores built around thiophene-based π -conjugating spacers rigidified by either covalent bonds or noncovalent intramolecular interactions have been analysed by means of IR and Raman spectroscopical measurements in the solid state as well as in a variety of solvents. Comparison of the Raman features of NLO-phores based on a covalently rigidified dithienylene (DTE) spacer with those of their open chain DTE analogues shows that the bridging of the central double bond of DTE with the nearest β -positions of the thienyl units through two ethylene bridges significantly improves the intramolecular charge transfer. This also occurs for NLO-phores based on a 2,2'-bi(3,4-ethylenedioxythiophene) (BEDOT) spacer as compared with their corresponding parent compounds based on an unsubstituted bithiophene (BT)

spacer. For NLO-phores based on a BEDOT spacer, noncovalent intramolecular interactions between sulfur and oxygen atoms are responsible for the rigidification of the spacer. The Raman spectra of these NLO-phores obtained in the form of solutes in dilute solutions reveal two different behaviours: i) chromophores based on covalently bridged or open chain DTE spacers display Raman spectral profiles in solution quite similar to those of the corresponding solids, with a very little dependence on the polarity of the solvent, while ii) -larger spectral changes are noticed for NLO-phores built around BEDOT or BT spacers on going from solids to

solutions. In the second case, spectral changes must be ascribed not solely to conformational distortions of the donor and acceptor end groups with respect to the π -conjugated backbone mean-square-plane (as for the DTE-based NLO-phores) but also to distortions of the thienyl units of the π -conjugating spacer from coplanarity. The insertion of vinylenic bridges between the thienyl units of the π -conjugating spacer and between the spacer and the donor and acceptor end groups is a suitable strategy to reach a fairly large intramolecular charge transfer both in polar and non-polar solvents. Density functional theory (DFT) calculations have been carried out to assign the relevant electronic and vibrational features and to derive useful information about the molecular structure of these NLO-phores.

Keywords: density functional calculations • IR spectroscopy • nonlinear optics • push–pull oligomers • Raman spectroscopy

Introduction

Organic polymeric electrooptic materials are currently being investigated for their use in photonic devices in telecommunications and optical information processing.^[1] Usually, electrooptic materials involve a host polymeric matrix containing second-order nonlinear optical (NLO) chromophores either as guest molecules or covalently attached to the polymer backbone. The realization of a non-centrosymmetric active material requires the alignment of the dipole moments of the NLO-phores. Dipole orientation may be achieved by heating the polymer matrix containing the chromophore around the glass transition temperature (T_g) while maintaining an applied electric field during the cooling process. A major problem of such materials however involves the

[a] Prof. J. T. López Navarrete, Eng. M. C. Ruiz Delgado, Prof. V. Hernandez, Dr. J. Casado
Departamento de Química Física
Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga
29071 Málaga (Spain)
Fax: (+34) 952-132000
E-mail: teodomiro@uma.es

[b] Dr. J.-M. Raimundo, Dr. P. Blanchard, Prof. J. Roncali
Groupe Systèmes Conjugués Linéaires
CNRS UMR 6501, Université d'Angers, 2 Bd Lavoisier
49045 Angers Cedex (France)

 Supporting information (Figure S1: B3LYP/3-21G eigenvectors calculated for the most intense skeletal C=C stretching vibrations of the four NLO-phores to illustrate the normal modes involved in the main Raman features.) for this article is available on the WWW under <http://www.chemeurj.org/> or from the author.

structural relaxation of the chromophores with progressive return to an head-to-tail orientation of the dipoles resulting in a loss of NLO activity. While the use of high T_g polymer matrixes represents a possible solution, this in turn imposes stringent prerequisites regarding the chemical and thermal stability of the incorporated NLO-phores.^[1]

Dipolar push–pull chromophores likely constitute the widest class of compounds investigated for their NLO properties.^[2–11] These push–pull NLO-phores are basically constituted by an electron-donor and an electron-acceptor as groups which interact through a π -conjugating spacer. It is already well-known that the hyperpolarizability (β), which characterizes the molecular NLO efficiency, depends on the strength of the donor and acceptor groups, on the extent of the π -conjugated path and, for conjugating spacers based on aromatic units, on the resonance stabilization energy of the aromatic system.^[4]

Polyenic systems represent in principle the most effective way to achieve charge redistribution between the donor and the acceptor end groups. Consequently, push–pull polyenes have been shown to exhibit huge nonlinearities;^[5] however, the well-known limited chemical and photothermal stability of extended polyenes might represent an obstacle to the practical applications of the derived NLO-phores. However, the large aromaticity of the benzene ring has a detrimental effect on the second-order polarizabilities.

Since the aromaticity of thiophene is lower than that of benzene and the stability and solubility of thiophene derivatives higher than that of the polyene compounds, much attention has recently been paid to NLO-phores that contain thiophene.^[5a, 12] Some of us have recently reported on a novel synthetic approach for the design of stable thiophene-based second-order NLO-phores with improved nonlinearities. To this end, two series of push–pull chromophores derived from rigidified π -conjugated spacers were synthesized.^[13–15] The rigidification of the π -conjugated backbone was performed either by covalently bridging appropriate positions of the thiophene-based spacer or by taking advantage of intramolecular noncovalent interactions occurring in π -conjugated oligomers and polymers containing 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) units.

Rigidified push–pull chromophores of the first series were built around a 6,6'-bis(4,5-dihydro-6*H*-cyclopenta[*b*]-thienylidene) π -conjugated spine (i.e., a covalently bridged dithienylene, DTE, spacer)^[13] while the members of the second series of push–pull NLO-phores were derived from a 2,2'-bi(3,4-ethylenedioxythiophene) (BEDOT) π -conjugating spacer.^[14] Despite the markedly different chemical structures, the two series of systems have in common the fact that they represent rigidified versions of the parent structures namely, open chain DTE in the first case and bithiophene (BT) in the second one.

Vis-NIR electronic absorption and IR and Raman spectroscopical measurements have been successfully used as complementary techniques to study many different classes of π -conjugated polymers and oligomers, which show strong electron-phonon coupling due to their quasi one-dimensional structures. Raman spectroscopy has been shown to be a particularly powerful tool in: i) estimating the efficiency of

the π -conjugation in the neutral state,^[16–18] ii) characterizing different types of conjugational defects in doped π -conjugated materials,^[19] and iii) analyzing the intramolecular charge transfer in push–pull π -conjugated oligomers.^[20, 21] On the basis of the effective conjugation coordinate (ECC) theory,^[22] the appearance of only a few, overwhelmingly strong, Raman bands is consequence of the existence of an effective electron-phonon coupling over the whole π -conjugated backbone of the molecule. In aromatic and heteroaromatic polyconjugated systems, the collective ECC vibrational coordinate has the analytic form of a linear combination of ring C=C/C–C stretchings which points in the direction from the benzenoid structure (usually that of the ground state) to the quinonoid structure (that corresponding to the electronically excited state or the oxidized species). The ECC formalism states that when the conjugation length (CL) increases, the totally-symmetric normal modes of the neutral system involved in the molecular dynamics of the ECC coordinate (i.e., those giving rise to the few Raman bands experimentally observed) undergo sizeable dispersions both in frequency and intensity. Changes in the peak positions of the Raman bands upon chain elongation are particularly useful in evaluating the CL in a homogeneous series of neutral oligomers. On the other hand, when conjugated oligomers and, in particular, oligothiophenes become oxidized (either chemically or electrochemically) or photoexcited, typically, quinonoid structures are created.^[23] These structural modifications also produce a significant downshift of the Raman bands associated to the π -conjugated path. The evolution of the Raman spectral profile between the neutral and the different doped states is a useful tool for elucidating the type of charged carriers created upon oxidation.^[16–19]

In this work, we focus on the electronic and vibrational (IR and Raman spectra), both in solid state and in a variety of solvents, of some representative members of the above series of push–pull chromophores containing rigidified DTE or BEDOT thiophene-based spacers. Comparisons of the Raman features will be made between solids and solutes, and between the rigidified DTE and BEDOT NLO-phores with their open chain DTE and unsubstituted bithiophene analogues to analyze, at the molecular level, the effects of the rigidification of the spacer on the intramolecular charge transfer (ICT) from the electron donor to the electron acceptor groups. The IR-active $\nu(\text{CN})$ stretchings of the selected NLO-phores, all of them containing a dicyanomethylene moiety as the electron acceptor end group, are also expected to be sensitive to the degree of intramolecular charge transfer. Density Functional Theory (DFT) calculations have been carried out as a guide for the analysis of the electronic and vibrational spectra and to derive relevant molecular parameters regarding bond lengths and the atomic charges distribution.

Results and Discussion

Synthesis and UV/Vis absorption maxima: The chemical structures and abbreviate notation of the NLO-phores studied in this article are depicted in Figure 1. The chromophores bear

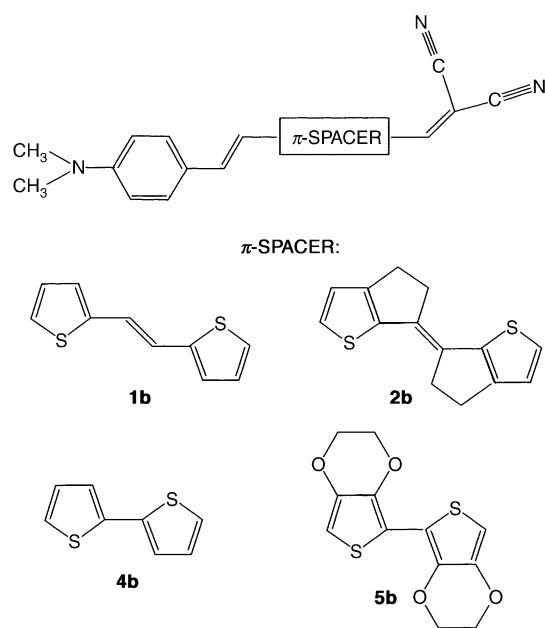


Figure 1. Chemical structures and abbreviate notation to be used throughout the text.

an *N,N*-dimethylaniline group as the electron donor and an acceptor group derived from malonitrile. All these NLO-phores were prepared according to a general synthetic methodology involving i) monoformylation of the π -conjugating spacer by Vilsmeier reaction, ii) introduction of the donor group by Wittig olefination of the resulting aldehyde, iii) second monoformylation, and iv) Knoevenagel condensation between the resulting aldehyde compound and the malonitrile acceptor with an active methylene group. Whereas NLO-phores **2b** and **5b** have been previously prepared,^[13–15] the synthesis of **1b** and **4b** is reported here for the first time.

Except for the commercially available BT (**4**), the various π -conjugating spacers were synthesized following known procedures. DTE (**1**) of *E* configuration was prepared by McMurry coupling of 2-thiophenecarboxaldehyde,^[24] whereas the covalently bridged analogue **2** was obtained in four steps from 3-(3-thienyl)acrylic acid according to the already reported procedure.^[25] BEDOT (**5**) was prepared by oxidative coupling of the lithio derivative of the commercially available EDOT in the presence of CuCl_2 .^[26]

The *N,N*-dimethylaniline electron donor was introduced via a phosphonium iodine obtained in a one-step reaction involving treatment of freshly distilled *N,N*-dimethylaniline by triphenylphosphine, potassium iodide, and formaldehyde.^[27] All π -conjugating spacers were subjected to a Vilsmeier reaction in the presence of POCl_3 and DMF in refluxing anhydrous 1,2-dichloroethane, affording selectively aldehydes in good yield (80–94%). Subsequent Wittig olefination with the *N,N*-dimethylaniline phosphonium salt in the presence of potassium *tert*-butylate led to the corresponding electron donor-substituted compounds (68–97% yields) as a mixture of *E* and *Z* isomers. The pure *E* isomer could be isolated by column chromatography on silica gel followed, when necessary, by a further purification by precipitation of the less soluble *E* isomer. However, it was still possible to directly use

the *E/Z* mixture in the subsequent Vilsmeier formylation since isomerization to the *E* isomer occurred in the conditions of the reaction.

Formylation of the unsubstituted end α -position of the various electron donor-substituted π -conjugating spacers was achieved by treatment of the compounds by 1 equiv *n*BuLi, followed by addition of DMF and hydrolysis (in the case of **1b**) and using a Vilsmeier reaction (in the case of **4b**). The ^1H NMR analysis of the four aldehyde compounds shows that the $\text{C}=\text{C}$ double bonds connecting the electron donor to the π spacer are in *E* configuration as confirmed by a coupling constant $J \approx 16$ Hz between the two corresponding protons.

The final Knoevenagel condensation for the incorporation of the electron acceptor moiety derived from malonitrile to the aldehyde compounds was performed by refluxing chloroform in the presence of triethylamine. NLO-phores **1b** and **4b** were obtained as dark or dark-blue powders.

Table 1 lists the UV/Vis absorption maxima (λ_{max}) of the NLO-phores **1b**–**5b** in a variety of solvents with different polarities. Comparison of the data for **1b** and **2b** shows that

Table 1. UV/Vis absorption maxima (λ_{max}) of the NLO-phores **1b**–**5b** in various solvents.

Compound	Dioxane ^[a]	CH_2Cl_2 ^[a]	DMSO ^[a]
1b	544	560	560
2b	584	614	615
4b	528	548	550
5b	573	588	594

[a] λ_{max} values in nm.

the bridging of the central double bond of DTE with the nearest β -positions of the thienyl units through two ethylene bridges significantly improves the ICT, as evidenced by the considerable bathochromic shift of λ_{max} in solution (i.e., 40 nm in dioxane and 54 nm in CH_2Cl_2 and DMSO). This effect however is not solely due to the rigidification of the π -conjugating system, but mainly to the strong inductive donor effect of methylene groups of the bridges (see below the analysis of the Raman spectra of the corresponding DTE spacers).

Single crystal X-ray crystallographic data for the BEDOT spacer revealed the occurrence of strong $\text{S} \cdots \text{O}$ intramolecular interactions.^[14] The persistence of a nearly *anti*-coplanar conformation of the EDOT subunits of the BEDOT spacer in solution is supported by several electronic absorption data.^[15, 28] Although BT is known to be a less efficient electron relay than DTE, due to the combined effects of a less planar and more aromatic structure (as showed by the absorption maxima of **1b** and **4b**), NLO-phores based on BT present the advantage of an easier synthetic access. Comparison of the λ_{max} values for **5b** with **1b** and **2b** shows that BEDOT leads to an efficient ICT comparable to that of the open chain DTE but lower than the covalently bridged DTE. Of course, however, due to the electron-releasing effect of the ethylenedioxy groups, the BEDOT spacer cannot be simply considered as a rigidified version of the BT π -conjugating spacer.

Optimized geometries and electronic spectra: Figure 2 shows, from a simple chemical point of view, the two limiting resonant forms which enter with different weights into the stabilization of the electronic structure of a push–pull π -conjugated oligomer. The neutral form **A** implies that no intramolecular charge transfer takes place from the donor to the acceptor, and the spacer displays a full aromatic structure. On the other hand, in the charge-separated state **B** one electron is fully transferred from the donor to the acceptor, and the π -conjugating spacer becomes fully quinoidized.

The main factors which determine the degree of polarization of the π -electrons cloud of the spacer are: i) the strength of the donor and acceptor end groups, and ii) the chemical nature of the spacer (i.e., oligoenes, oligothiophenes, oligothienylvinyls, etc.) iii) and the number of units in the π -conjugated chain. The first consequence of the existence in the push–pull oligomer of an efficient ICT is the appearance of a molecular dipole moment (generally large) directed from the acceptor to the donor, where the value becomes larger as the polarization of the molecule increases. A second consequence involves the molecular geometry of the spacer. The actual electronic structure of a push–pull π -conjugated oligomer can be considered, at first glance, to result from a linear combination of the two limiting resonant forms plotted in Figure 2. The relative stability of the zwitterionic form **B** with respect to the neutral form **A** determines the weights of both canonical structures into the linear combination which describes the structure of the molecule.

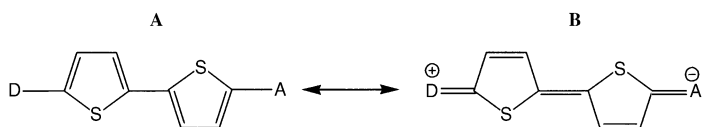


Figure 2. Neutral and charge-separated limiting resonant forms for the class of push–pull oligothiophenes.

To obtain a further understanding on the equilibrium molecular geometries and charge distributions, we have performed optimizations, within the framework of the density functional theory, for the four NLO-phores studied in this paper using the *ab initio* B3LYP/6-31G* model chemistry. Figure 3 displays the main skeletal bond lengths for compounds **1b** and **2b** (those for **4b** and **5b** are available upon request to the authors).

In view of the optimized DFT//B3LYP/6-31G* molecular geometries of these NLO-phores, one observes that the conjugated C=C/C–C bonds of the acceptor subunit are mainly affected by the electronic interaction with the electron withdrawing end group, whereas those of the donor subunit are less affected by the interaction with the electron-donating group. For compound **1b**, the mean single-double C–C bond length alternation pattern (BLA) of the thiophene rings attached to the donor and to the acceptor amount 0.022 and 0.006 Å, respectively; while the corresponding values for the other NLO-phores are: 0.021 and –0.004 Å (**2b**), 0.025 and 0.006 Å (**4b**), 0.020 and 0.001 Å (**5b**). These BLA values, related to the difference between the average length of single

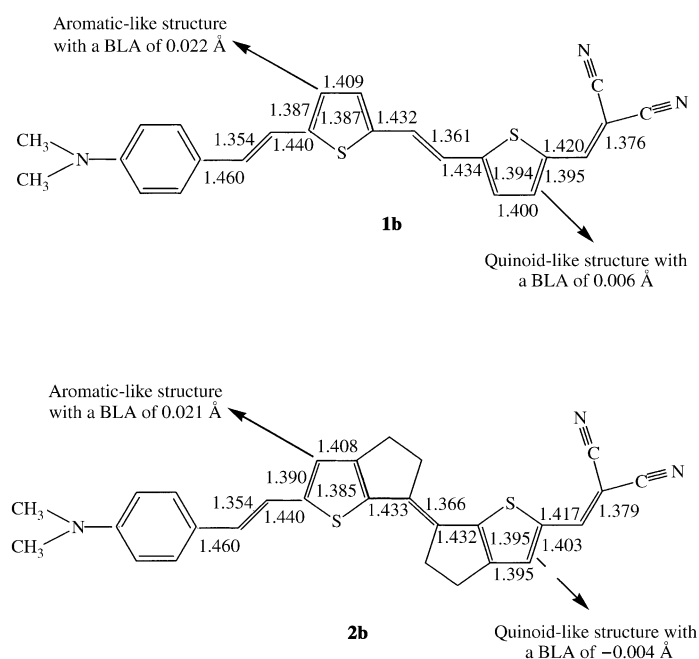


Figure 3. DFT//B3LYP/6-31G* optimized skeletal bond lengths for compounds **1b** and **2b**.

and double bonds, can be compared with the about 0.07 Å commonly found from experiments for the central rings of the neutral non-polar oligothiophenes.^[29–32] Thus, the attachment of the electron withdrawing malonitrile group to any of the four π -conjugating spacers studied here induces a sizeable quinoidization of the acceptor-substituted thiophene ring (particularly in the cases of the covalently bridged DTE and BEDOT spacers, namely for NLO-phores **2b** and **5b**); although the geometrical modifications due the strong polarization of the π -electrons cloud quickly decrease away from the acceptor group. We also observe that the C–S bonds undergo sizeable variations from one NLO-phore to another due to steric hindrance or electrostatic interactions with the substituents. As a result, which is in contrast with the simple chemical point of view of the balance between the two limiting resonant forms briefly summarized above, the existence in this class of push–pull π -conjugated oligomers of an efficient ICT translates into a larger perturbation of the acceptor subunit than that of the donor subunit, thus generating two different molecular domains within the π -conjugating spacer (one of them bearing a partial quinonoid character while the other still retains a partial aromatic character). The structural modifications induced by the attachment of strong electron withdrawing groups are expected to extend towards the middle of the π -conjugating spacer as its chain length becomes longer, due to the increasing molecular polarizability.

Figure 4 shows the natural bond orbital atomic charges over the donor and acceptor groups for **1b** and **4b** NLO-phores and each of the molecular domains which can be hypothesized within the π -conjugating spacer. DFT//B3LYP/6-31G* model chemistry reveals an interesting difference with respect to the rather simple charge distribution associated to the zwitterionic canonical form (i.e., with respect to form **B** in Figure 2).

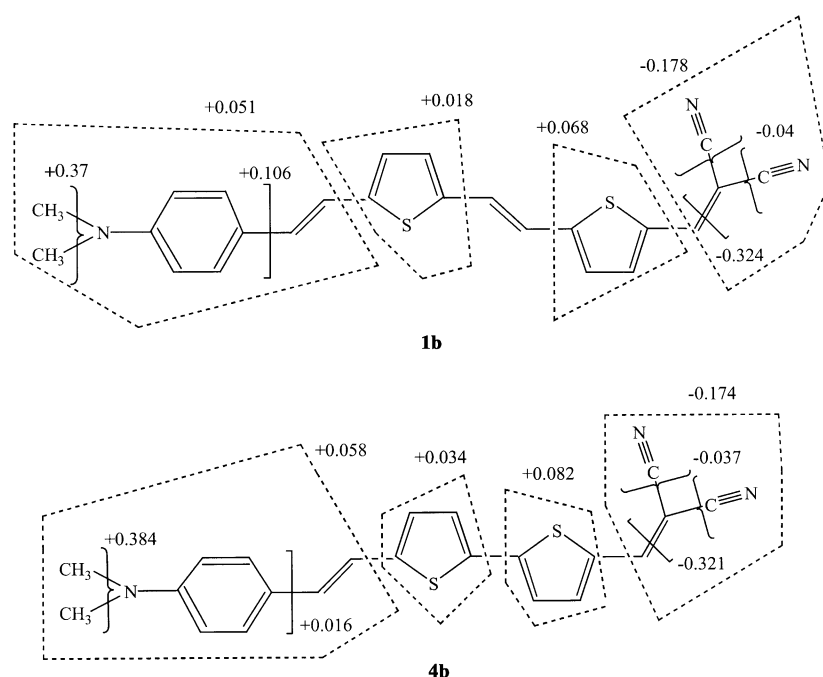


Figure 4. Natural bond orbital atomic charges for compounds **1b** and **4b** as deduced from their optimized DFT//B3LYP/6–31G* molecular geometries.

Thus, the natural population atomic charges over the donor and the acceptor end groups amount +0.051 and -0.178 e, respectively for **1b**, whereas for **4b** the corresponding values are +0.058 and -0.174 e. The charge distributions for **2b** and **5b** display a similar behaviour, although the specific values are not reported here for simplicity. Anyway, B3LYP/6-31G* calculations indicate that the charge over the malonitrile group is around 3–3.5 times higher than that on the *N,N*-dimethylaniline group, and that the π -conjugating spacer is highly polarized since it bears nearly the 65–70% of the net positive charge of the whole molecule (likely due to the strong interaction with the acceptor group). Thus, for **1b** the net charges over the thienyl rings of the open chain DTE spacer attached to the donor and to the acceptor end groups, respectively, amount +0.018 and +0.068 e (without taking into account the net positive charge over the central vinylenic bond), whereas for **4b** NLO-phore the corresponding values for each thienyl ring of the BT spacer are +0.034 and +0.082 e.

To rationalize the evolution of the electronic absorption properties in the push–pull materials, the electronic spectra of the four NLO-phores were calculated at the B3LYP/6-31G* level within the time-dependent DFT (TDDFT) approach. TDDFT calculations predict one intense electronic transition at 2.23 eV (with oscillator strengths $f=1.54$), 2.21 eV ($f=1.68$), 2.39 eV ($f=1.35$) and 2.34 eV ($f=1.48$) for **1b**, **2b**, **4b** and **5b**, respectively, in good accordance with the experimental data. In all the cases, this electronic absorption corresponds to the transition from the ground to the first excited state and is mainly described by one-electron excitation from the highest occupied molecular orbital (HOMO) to the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO). The intense absorption observed around 550 nm in the four

NLO-phores is therefore assigned to the HOMO $\rightarrow$ LUMO one electron promotion calculated at around 2.2 eV.

The atomic orbital composition of the frontier molecular orbitals is sketched in Figure 5. For the four molecules studied in this work, the HOMO is of π nature and is delocalized along the CC backbone (with a small contribution of the thiophene ring linked to the acceptor group) and on the *N,N*-dimethylaniline electron donor group. By contrast, the LUMO is concentrated on the malonitrile acceptor group and extends to the nearest thiophene ring. Consequently, the HOMO $\rightarrow$ LUMO transition implies an electron density transfer from the more aromatic domain of the π -conjugating spacer including the electron donor group, to its more quinonoid side and mainly to the electron-withdrawing group. The topology of the frontier molecular orbitals thus demonstrate the charge-transfer character of the HOMO $\rightarrow$ LUMO transition. Moreover, these orbitals topologies show the HOMO–LUMO overlap that is a prerequisite to increase the easiness of the charge transfer transition and, consequently, the nonlinear optical response.

Experimental and theoretical IR and Raman spectra: Figure 6 shows the comparison between the IR and Raman spectra of **4b**, as the prototypical example for the push–pull materials, and of an α,α' -bisphenyl end-capped bithiophene, as the prototypical example for the non-polar π -conjugated materials. A few vibrational spectroscopic observations, of general validity, which differentiate the two classes of π -conjugated materials (i.e., push–pull and non-polar) are the following:

- As mentioned in the introductory section, the Raman spectra of the non-polar π -conjugated oligomers display a surprisingly simple appearance, and only three or four lines, associated to particular totally symmetric skeletal CC vibrations, are recorded with overwhelmingly intensity in the 1600 and 1000 cm^{-1} region, as a result of the strong electron-phonon coupling, which takes place in this type of systems due to their quasi one-dimensional structure.^[16–22]
- More than three or four strong bands are observed in the Raman spectra of the push–pull oligomers due to the lowering of the molecular symmetry. In general, the additional lines arise from the vibrational coupling of the π -conjugating spacer with stretching vibrations of the end groups.^[20–22]
- The large molecular dipole moment directed from the acceptor to the donor makes the same vibrational normal modes of the π -conjugated backbone giving rise to the

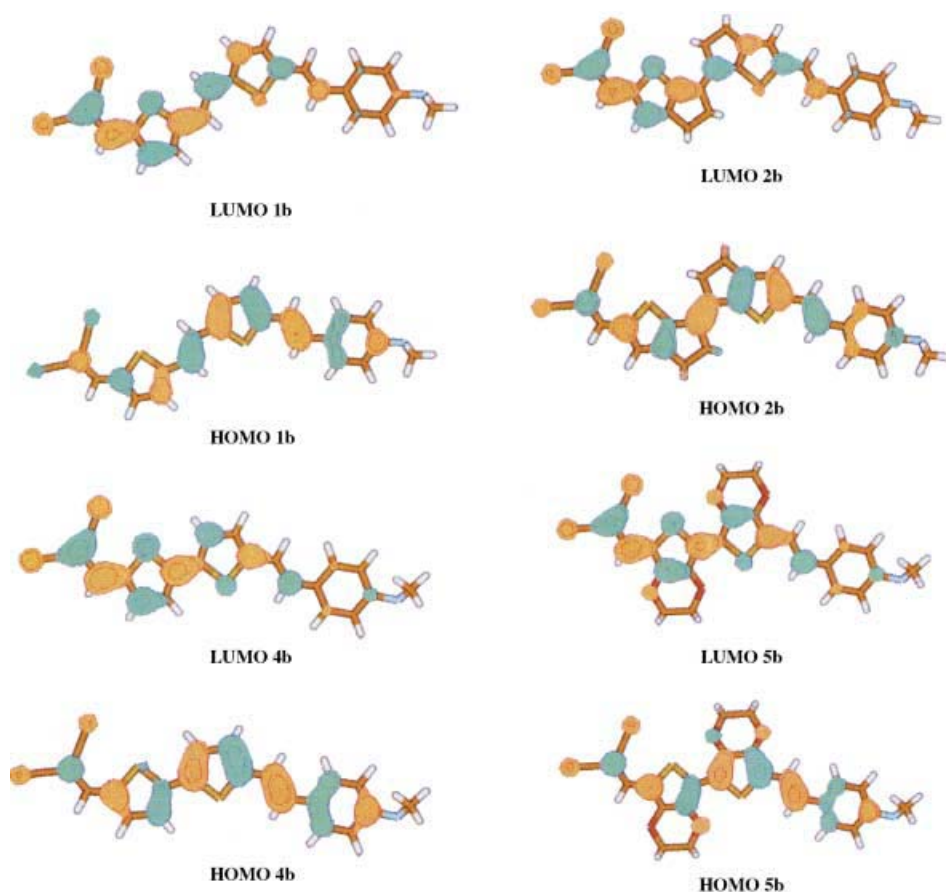


Figure 5. Electronic density contours (0.03 e bohr^{-3}) calculated for the HOMO and LUMO frontier molecular orbitals of **1b**, **2b**, **4b** and **5b**.

Raman bands experimentally observed to gain also an extra-large IR-activity due to the sizeable fluxes of charge induced along the strongly polarized alternating sequence of double/single C–C bonds. This is not the case for the centrosymmetric non-polar oligothiophenes, for which the mutual exclusion principle holds due to the existence of an inversion center in the middle of the system, so that the Raman-active vibrations become undetectable in the IR spectrum, and viceversa. In addition, for the non-polar oligothiophenes, the out-of-plane $\gamma(\text{C-H})$ bending vibrations, appearing around 800 cm^{-1} , are by far the strongest IR absorptions (see Figure 6). Thus, for a push–pull material, the resemblance between the IR and Raman spectra can be used as a proof that an effective ICT takes place.^[20–22]

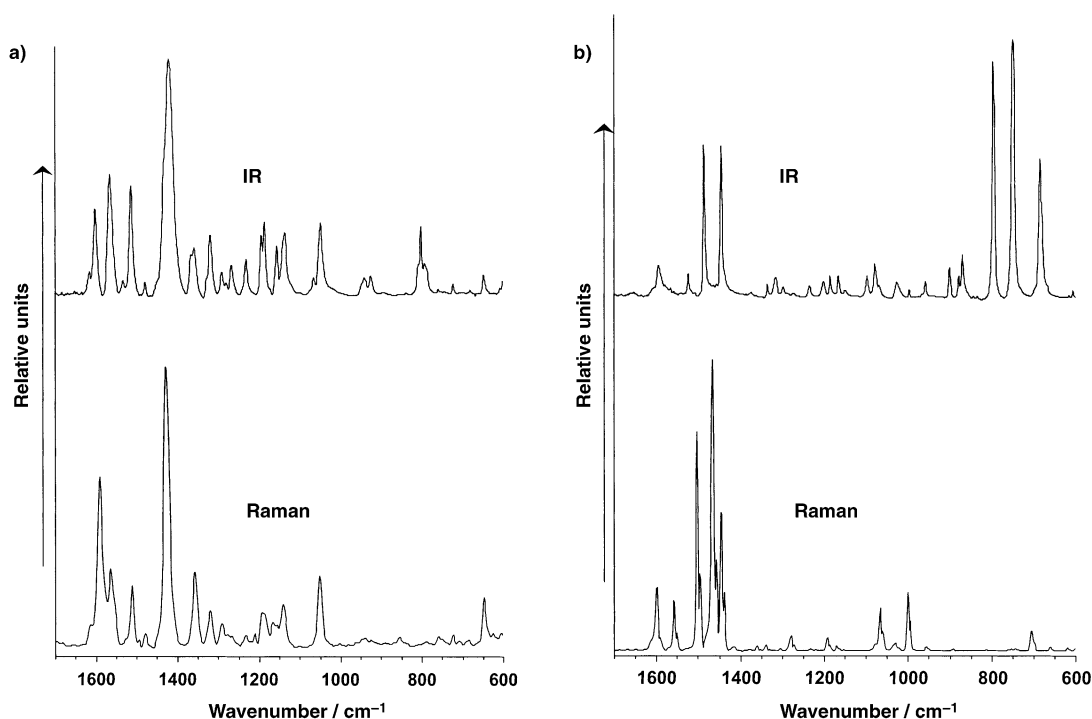


Figure 6. Comparison between the IR and Raman spectra of: a) **4b** as the prototypical example for a push–pull material and b) α,α' -bisphenyl end-capped bithiophene (P-2T-P) as the prototypical example for the nonpolar π -conjugated materials.

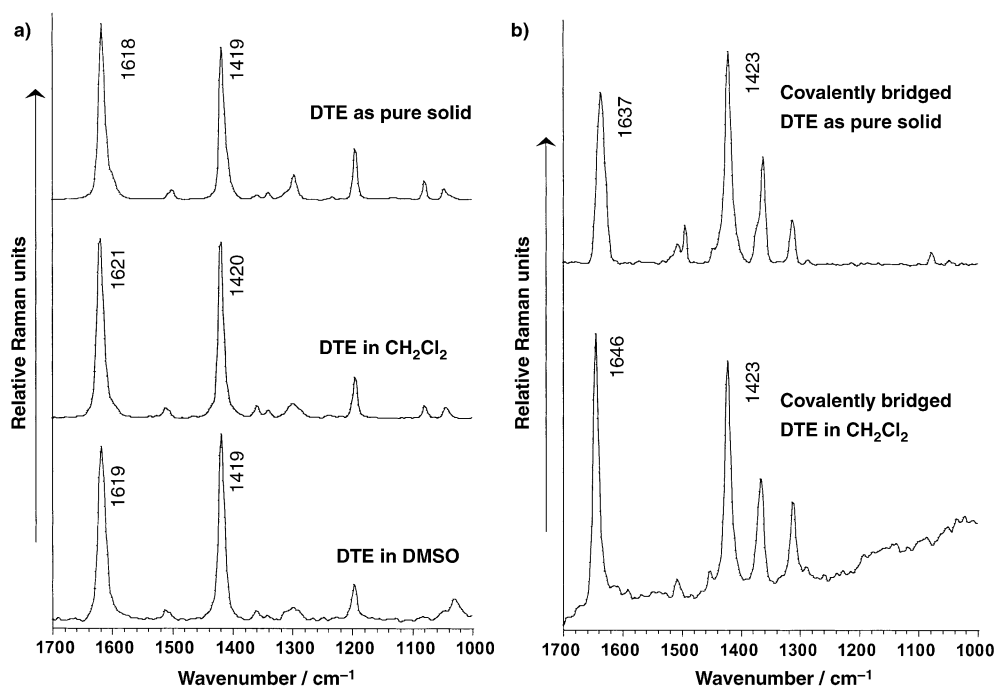


Figure 7. Raman spectra of a) open chain DTE spacer in solid state and in dilute CH_2Cl_2 and DMSO solutions and b) covalently bridged DTE in solid state and dilute CH_2Cl_2 solution.

Let us now proceed with the Raman spectral analysis of the unsubstituted π -conjugating spacers used here. Figure 7 shows the Raman spectra of the open chain and covalently bridged DTE spacers, in the solid state and as solutes in dilute solutions. The π -conjugating spacer **1** displays almost the same spectral profile (both in peak positions and relative intensities) as a solid sample than as a solute in CH_2Cl_2 and DMSO solutions. This experimental finding demonstrates that π -conjugation is the driving force which determines that the distortions from coplanarity of the thiophene rings of DTE are not too large, neither in solid state nor in solution.

On the other hand, the shifts of the Raman lines at 1637 and 1423 cm^{-1} of spacer **2** with respect to their counterparts in spacer **1** at 1618 and 1419 cm^{-1} (lines which are associated to the $\nu(\text{C}=\text{C})$ stretchings of the central vinylenic bond and of the two thiophene rings, respectively) reveals that the covalent rigidification of DTE renders a spacer richer in π -electrons than its open chain analogue. The reason for this must be found in the strong inductive donor effects of the methylene groups attached at the β -positions of the thiophene rings. Curiously, even if spacer **2** was conceived as a rigidified version of spacer **1**, the shift of the Raman band at 1637 cm^{-1} by near 10 cm^{-1} upon solvation in dichloromethane suggests that the interaction between the solvent and the methylene groups of the two intramolecular bridges leads to a slight conformational distortion of the π -conjugated spine from coplanarity so that the overlapping between the sp^2 orbitals of the successive constituting units decreases with respect to the solid state, contrarily to what found for the open chain DTE spacer, for which the solvents effects are negligible.

Figure 8 compares the Raman spectra of the various NLO-phores (obtained in the form of pure powders) with the corresponding B3LYP/3-21G* model spectra. The agreement

between theory and experiments is remarkably satisfactory for all compounds. Nonetheless, the complete assignment of the IR and Raman bands of each NLO-phore to particular vibrations is beyond the scope of our analysis. We will restrict our discussion only to the more relevant observations.

The Raman bands at 1593 (**1b**) and 1600 cm^{-1} (**2b**) are due to the pure $\nu(\text{C}=\text{C})$ stretching of the central vinylenic bond of the chromophore, and can be correlated with their counterparts in the corresponding unsubstituted π -conjugating spacers: 1618 cm^{-1} for open chain DTE and 1637 cm^{-1} for covalently bridged DTE (the corresponding eigenvectors for **1b** and **2b** are plotted in Figure S1, Supporting Information). The dispersion towards lower frequencies of this stretching normal vibration (i.e., by 25 cm^{-1} for **1b** and by 37 cm^{-1} for **2b**) is indicative of a sizeable softening of the π -conjugated backbone upon appending electron-active donor and acceptor groups at the end α,α' -positions of the spacer. The larger downshift for **2b** than for **1b** agrees both with the bathochromic shift of the UV/Vis absorption maxima (λ_{max}) in solution and with the lower BLA values (particularly for the acceptor-subunit) deduced from the B3LYP/6-31G* model chemistry of the former NLO-phore as compared with the latter one.

The strongest Raman band for each chromophore is that appearing at: 1411 (**1b**), 1400 (**2b**), 1428 (**4b**) and 1430 cm^{-1} (**5b**). The B3LYP/3-21G* eigenvectors reveal that these lines arise from the same $\nu(\text{CC})$ stretching vibration: a *collective oscillation of the whole alternating sequence of C=C/C–C bonds*, along which all conjugated C=C bonds lengthen in-phase while all conjugated C–C bonds shrink in-phase (see Figure S1 in Supporting Information). This characteristic *collective skeletal vibration* mimics the change of the nuclear configuration of the NLO-phore in going from a *heteroar-*

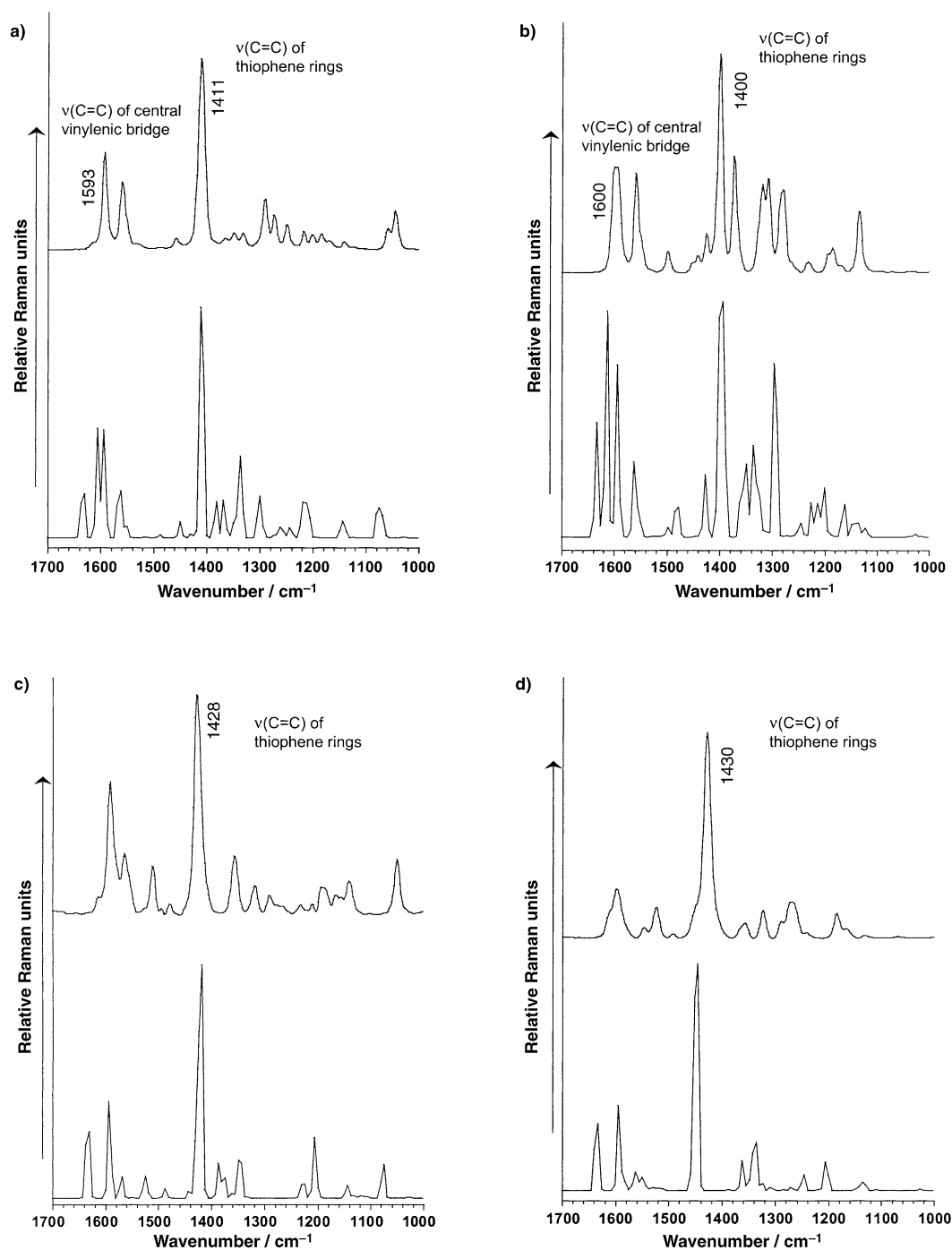


Figure 8. Comparison between the experimental (solid state) and B3LYP/3-21G* theoretical Raman spectra of NLO-phores: a) **1b**, b) **2b**, c) **4b** and d) **5b**.

omatic structure of the π -conjugated system to a *heteroquinonoid* one, and it is usually termed as the $\mathcal{R}$ “mode” in the ECC theory.^[22] As for the unsubstituted π -conjugating spacers, the B3LYP/3-21G* calculations indicate that the $\mathcal{R}$ mode corresponds to the Raman scatterings at: 1419 (open chain DTE), 1423 (covalently bridged DTE), 1442 (BT) and 1452 cm^{-1} (BEDOT). The redshift of the $\mathcal{R}$ mode upon attaching the electron donating *N,N*-dimethylaniline and the electron withdrawing malonitrile end groups to the spacer (i.e., 8 cm^{-1} for **1b**, 23 cm^{-1} for **2b**, 14 cm^{-1} for **4b** and 22 cm^{-1} for **5b**) is in full agreement with the predictions of the

ECC model^[22] and with what experimentally found for the neutral and doped forms of the oligothiophenes.^[18, 19] The strongest line in the Raman spectra of the neutral (non-polar) forms of a series of α,α' -dimethyl end-capped oligothiophenes^[18a] occurred at around 1480 cm^{-1} (which is characteristic of the *heteroaromatic* structure of the π -conjugated backbone), while it largely downshifted upon ionization of the π -conjugated backbone, splitting into two components at around 1440 and 1420 cm^{-1} (being typical markers of the attainment of a *heteroquinonoid* structure of the π -conjugated backbone). The relative intensities of these two bands are

indicative of the degree of quinoidization of the π -conjugated backbone: that at 1440 cm^{-1} is stronger for the radical cationic species (for which the quinoidization mainly affects the middle part of the molecule),^[19a] and that at 1420 cm^{-1} is stronger for the dicationic species (for which the quinoidization nearly extends over the whole molecule, due to the electrostatic repulsion between the two positive charges).^[19b] This simple Raman spectral pattern has also been found for a new class of oligothiophenes bearing a pure heteroaromatic structure in their electronic ground state.^[33, 34] The softening of the mode is quite significant for **2b** and **5b**, what agrees with the rather low BLA value calculated in each case for the thiophene ring attached to the acceptor (i.e., -0.004 Å for **2b** and 0.001 Å for **5b**), indicative of a strong degree of quinoidization.

The large involvement of the nitrile groups in the ICT is clearly evidenced by the sizeable dispersion towards lower frequencies, by near $50\text{--}60\text{ cm}^{-1}$, of the IR and Raman-active $\nu(\text{CN})$ stretching vibrations of these NLO-phores, recorded at around $2210\text{--}2220\text{ cm}^{-1}$, as compared with the 2270 cm^{-1} frequency value measured for a non-conjugated dicyanomethane model system (see Figure 9 and Table 2).

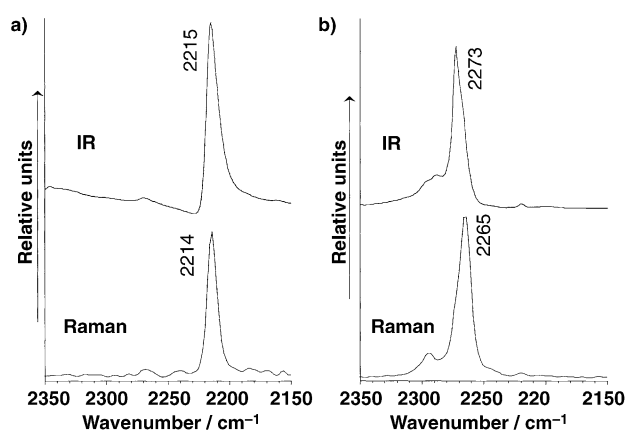


Figure 9. IR and Raman bands due to the $\nu(\text{CN})$ stretching vibrations of a) **2b** and b) $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ as solids.

Table 2. Frequencies measured for the IR and Raman-active $\nu(\text{CN})$ stretching vibrations of **1b**, **2b**, **4b**, **5b** and $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ as solids.

Compound	IR ^[a]	Raman ^[a]
1b	2219	2220
2b	2215	2214
4b	2216, 2205	2204
5b	2210	2208
$\text{CH}_2(\text{CN})_2$	2273	2265

[a] Frequency values in cm^{-1} .

IR and Raman Spectra of the NLO-phores as solutes in dilute solutions: Figure 10 shows the comparison of the Raman spectra of **1b**, **4b** and **5b** obtained from the pure solids and as solutes in dilute CH_2Cl_2 solutions (after properly subtracting the Raman scatterings of the pure solvent). In particular, we observed that the spectral profile of **1b** in dichloromethane

solution can be almost superposed with that recorded for the solid. In fact, only a subtle upshift of 4 cm^{-1} was observed for the characteristic $\mathfrak{A}$ mode upon solution, when the relative intensities of the most outstanding features remain nearly unaffected. In addition, the Raman spectrum of **1b** in DMSO, although not reported here, was found to be identical to that recorded in CH_2Cl_2 . These experimental findings reveal that, in the case of **1b** and **2b**, there is not loss of π -conjugation in going from solids to solution. The two thiophene rings of **1b** are located in opposite directions with respect to the central vinylenic bridge not only in solid state but also in solution (i.e., the molecular conformation most favorable to the ICT). Nonetheless, the polar electron donor and acceptor end groups are expected to undergo some conformational distortions in the different environments due to the interaction with the solvents.

Conformational distortions in solution for **4b** and **5b** are larger than those for **1b** and **2b**. Table 3 lists the frequencies measured for the Raman bands of **4b** and **5b** in solid state and

Table 3. Comparison between the frequencies measured for the Raman bands of **4b** and **5b** in solid state and CH_2Cl_2 solution, in the $1700\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ spectral range.

NLO-phore 4b		NLO-phore 5b	
solid state ^[a]	CH_2Cl_2 solution ^[a]	solid state ^[a]	CH_2Cl_2 solution ^[a]
1614	1618	1615	1615
1592	1601	1599	1600
1564	1573	1547	1552
1511	1534	1524	1533
1495	1521	1493	1499
1479	1490	1453	1471
1428	1430	1430	1437
1357	1367 and 1350	1358	1364
1319	1321	1325	1329
1291	1302	1290	1294
1278	1278	1272	1280
1267	1260	1265	1266

[a] Frequency values in cm^{-1} .

CH_2Cl_2 solution. One observes that all Raman-active vibrations appearing in the $1700\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ spectral region, and among them those related to the π -conjugating spacer, experience a significant blueshift upon removing solid state packing forces and when intermolecular interactions between the solute and solvent enter into play (spectral differences are particularly significant for **4b**, due to the lack of the non-covalent intramolecular interactions). Following the same reasoning exposed along the Raman analysis of the NLO-phores in solid state, the upshifts of the skeletal Raman vibrations upon solution must be ascribed to a partial loss of the overall π -conjugation of the system due to sizeable conformational distortions from coplanarity, not only of the electron donating and electron withdrawing end groups (as it occurs for **1b** and **2b**) but also of the two thienyl subunits of the π -conjugated spacer. The upshift of the IR absorptions due to $\nu(\text{CN})$ stretching vibrations upon solution is also evidence for a partial gain of “triple-bond character” of the

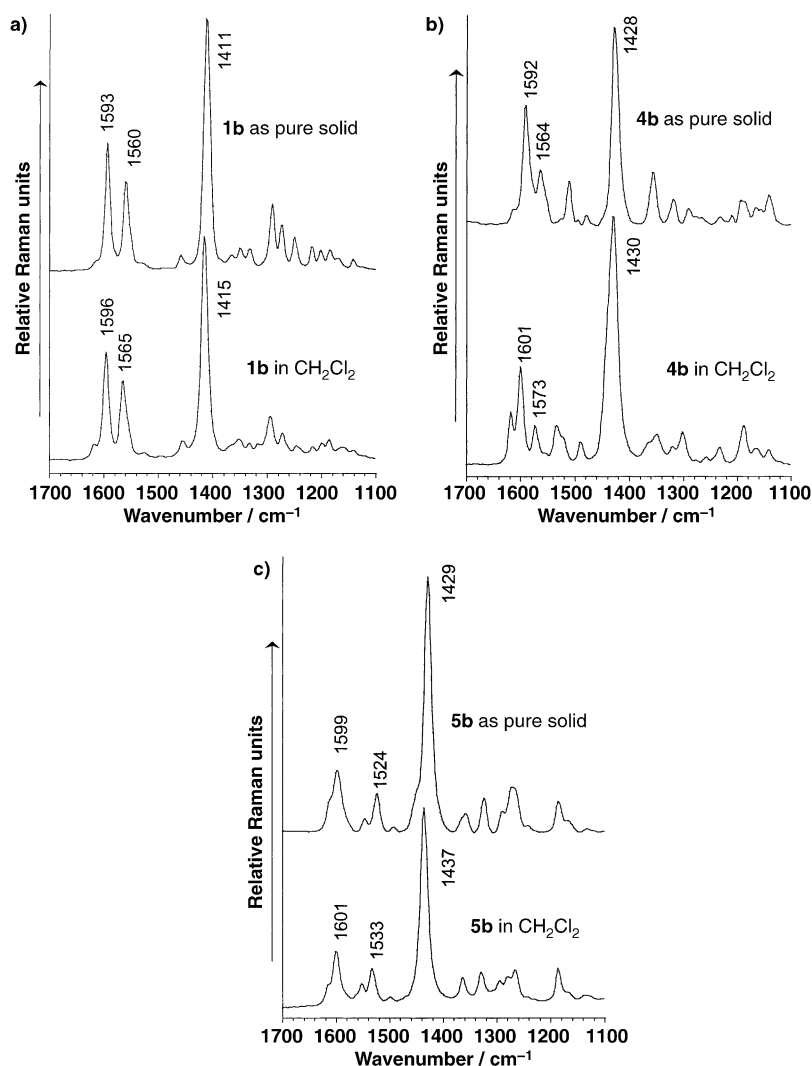


Figure 10. Comparison between Raman spectral profiles of a) **1b**, b) **4b** and c) **5b** as solids and as solutes in dilute CH₂Cl₂ solutions.

nitrile groups of the malonitrile acceptor moiety, as a consequence of the lowering of the ICT (see Figure 11). To evaluate the conformational distortion, quantum chemical calculations of the Raman spectra, at the B3LYP/3-21G* level, on a model distorted molecule of **4b** consisting on the 20° rotation around each of the single bonds that laterally connect the thiophene rings have been carried out. The wavenumbers calculated are in good agreement with the experimental observations and satisfactorily reproduce the reported dispersion toward higher energies as the chain is rotated.

The ICT of these four NLO-phores is, however, rather moderately dependent on the solvent polarity, as shown by the electronic absorption and vibrational data in various solvents. In this regard, Effenberger et al. have recently reported on the solvatochromic properties in 34 solvents of a 5-(dimethylamino)-5'-nitro-2,2'-bithiophene, for which the UV/Vis absorption maxima (λ_{max}) showed a pronounced redshift, by 130 nm, in going from *n*-pentane to a formamide/H₂O (1:1) mixture.^[35]

Summary and Conclusion

In summary, we have described the synthesis of two novel donor–acceptor systems to complete a previously reported series of push–pull chromophores built around thiophene-based π -conjugating spacers rigidified by either covalent bonds or noncovalent intramolecular interactions. The molecular geometry optimizations performed for the four compounds reveal an interesting result which is in contrast with the classical view of a chemist for this type of push–pull molecules in terms of resonant structures: the thiophene ring attached to the electron acceptor displays a partial quinonoid-like structure while that directly connected to the electron donor still retain a partial aromatic-like structure. The B3LYP/6-31G* atomic charge distribution also indicates that the net negative charge over the malonitrile acceptor group is around three times higher than the positive charge on the *N,N*-dimethylaniline donor group, and that the π -conjugating spacer is strongly polarized since it bears nearly the 60–70% of the net positive charge of the zwitterionic form of the molecule.

The four types of D- π -A systems studied in this paper showed an intramolecular charge transfer band in their electronic absorption spectra, which is influenced by the nature of the π -conjugating spacer. The topologies and energies of the molecular orbitals were studied by means of TDDFT/B3LYP/6-31G* showing that the HOMO–LUMO energy gaps account for the observed intramolecular charge transfer from the donor subunit of the NLO-phore including the nearest thiophene unit to the acceptor subunit (i.e., mainly the electron-withdrawing malonitrile group).

The compounds have been also analysed by means of IR and Raman spectroscopies in solid state as well as in a variety of solvents. As a first result, the resemblance between the IR and Raman spectra constitutes a proof of a very effective intramolecular charge transfer. The conjugated bridge gives rise to collective normal modes (the $\mathfrak{A}$ mode in the ECC theory) during which changes of the molecular polarizability are relevant. In the case of push–pull molecules these modes are also strongly activated in the IR spectra because the

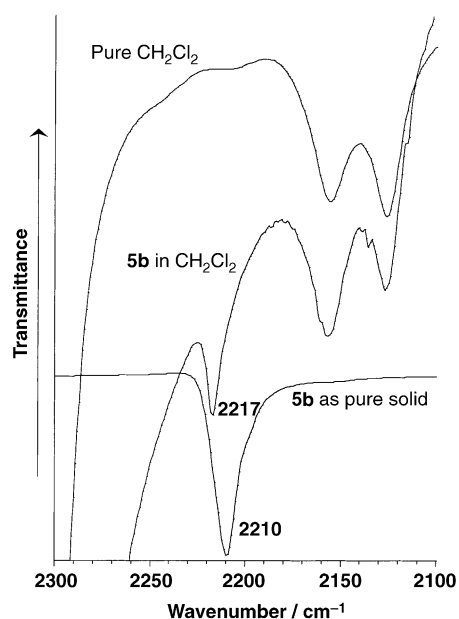


Figure 11. Comparison between the IR absorption spectra of **5b** as a pure solid and in dilute CH_2Cl_2 solution together with the background spectrum of the pure solvent in the $2300\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$ spectral range.

polarization of the molecular backbone by the presence of polar end groups. The large intensities of these IR-active modes can be ascribed to large charge fluxes along the carbon–carbon bonds, induced by the π oscillation, which generate a very large molecular dipole moment variation directed along the chain axis. The Raman data demonstrate that the covalent rigidification of the dithienylene spacer renders a richer π -electron system (due to the strong inductive effects from the ethylene groups connecting the inner β -positions of the DTE spacer), thus improving the intramolecular charge transfer. The Raman data also suggests that the NLO-phores based on 2,2'-bi(3,4-ethylenedioxythiophene) (BEDOT) spacer display a better intramolecular charge transfer than their corresponding parent compounds based on an unsubstituted bithiophene (BT) spacer; in this case the noncovalent intramolecular interactions between sulfur and oxygen atoms appear to be responsible for the rigidification of the push–pull system.

Very subtle Raman spectral changes between solutes and solids were noticed for the NLO-phores based either on the covalently bridged or the open chain DTE spacers (i.e., for **1b** and **2b**). This experimental finding suggests that the π -conjugation is the driving force which determines that the distortions form coplanarity of the thiophene rings of DTE must be very little either in solid state or in solution. On the other hand, **4b** and **5b** NLO-phores undergo larger conformational distortions in solution with respect to the solid state (particularly in the former case). Thus, the insertion of vinylenic bridges between the thienyl subunits of the π -conjugating spacer and between the spacer and the donor and acceptor end groups seems to be a suitable strategy to reach a fairly large intramolecular charge transfer both in polar and nonpolar solvents.

Experimental and Theoretical Details

^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded on a Bruker Avance DRX 500 spectrometer operating at 500.13 and 125.7 MHz, respectively; δ are given in ppm (relative to TMS) and coupling constants (J) in Hz. Mass spectra were recorded under positive electrospray (ESI+) on a JMS-700 JEOL mass spectrometer of reserved geometry. UV/VIS-NIR absorption spectra were recorded on a Lambda 19 Perkin–Elmer spectrometer. Melting points were obtained from a Reichert–Jung Thermovar hot-stage microscope apparatus and are uncorrected.

The FT-IR spectra were recorded on a Bruker Equinox55 spectrometer. Oligomers were ground to a powder and pressed in a KBr pellet. IR absorption measurements were also made for some NLO-phores in CH_2Cl_2 solution using a demountable liquid cell with potassium bromide windows. Spectra were collected with a spectral resolution of 2 cm^{-1} , and the mean of 50 scans was obtained. Interference from atmospheric water vapor was minimized by purging the instrument with dry argon prior to the data collection. FT-Raman spectra were collected on a Bruker FRA106/S apparatus and a Nd/YAG laser source ($\lambda_{\text{exc}} = 1064\text{ nm}$), in a back-scattering configuration. The operating power for the exciting laser radiation was kept to 100 mW in all the experiments. Samples were analyzed as pure solids in sealed capillaries as well as in dioxane, THF, CH_2Cl_2 and DMSO solutions (supplied by Aldrich with analytical grade). Typically, 1000 scans with 2 cm^{-1} spectral resolution were averaged to optimize the signal-to-noise ratio.

Density functional theory (DFT) calculations were carried out by means of the Gaussian 98 program^[36] running on SGI Origin2000 supercomputer. We used the Becke's three-parameter exchange functional combined with the LYP correlation functional (B3LYP).^[37] It has already been shown that the B3LYP functional yields similar geometries for medium-sized molecules as MP2 calculations do with the same basis sets.^[38, 39] Moreover, the DFT force fields calculated using the B3LYP functional yield IR spectra in very good agreement with experiments.^[40, 41] We also made use of the standard 3-21G* and 6-31G* basis sets.^[42, 43] Optimal geometries were determined on isolated entities. All geometrical parameters were allowed to vary independently apart from planarity of the rings. On the resulting ground-state optimized geometries, harmonic vibrational frequencies and IR and Raman intensities were calculated analytically with the B3LYP functional.

We used the frequently used adjustment of the theoretical force fields in which frequencies are uniformly scaled down by a factor of 0.98 or 0.96 for the 3-21G* and 6-31G* calculations, respectively, as recommended by Scott and Radom.^[40] This scaling procedure is often accurate enough to disentangle serious experimental misassignments. All quoted vibrational frequencies reported along the paper are thus scaled values. The theoretical spectra were obtained by convoluting the scaled frequencies with Gaussian functions (10 cm^{-1} width at the half-height). The relative heights of the Gaussians were determined from the theoretical Raman scattering activities.

Vertical electronic excitation energies were computed by using the time-dependent DFT (TDDFT) approach.^[44, 45] The twelve lowest-energy electronic excited states were at least computed for all the molecules. Numerical applications reported so far indicated that TDDFT employing current exchange–correlation functionals performs significantly better than HF-based single excitation theories for the low-lying valence excited states of both closed-shell and open-shell molecules.^[46, 47] TDDFT calculations were carried out using the B3LYP functional and the 6-31G* basis set on the previously optimized molecular geometries obtained at the same level of calculation.

(E)-1-[2-(2,2-Dicyanoethenyl)-5-thienyl]-2-[2-(E)-(4-N,N-dimethylaminobenzylidenemethyl)-5-thienyl]ethene (1b**):** A mixture of (E)-1-[2-(E)-(4-N,N-dimethylaminobenzylidenemethyl)-5-thienyl]-2-[2-formyl-5-thienyl]ethene (40 mg, 0.11 mmol), malonitrile (13 mg, 0.18 mmol) and one drop of Et_3N in CHCl_3 (10 mL) was heated under reflux for 18 h. The mixture was concentrated in vacuo to give a residue which was purified by chromatography on silica gel (CH_2Cl_2) to give compound **1b** as a dark blue powder (35 mg, 72%). M.p. 252°C ; ^1H NMR (CDCl_3): δ = 7.71 (s, 1H), 7.56 (d, 1H, ^3J = 4.1), 7.37 (d, 2H, ^3J = 8.8), 7.30 (d, 1H, ^3J = 15.6), 7.10 (d, 1H, ^3J = 4.1), 7.06 (d, 1H, ^3J = 3.8), 6.99 (d, 1H, ^3J = 15.9), 6.93 (d, 1H, ^3J = 15.9), 6.91 (d,

1H, $^3J=3.8$), 6.90 (d, 1H, $^3J=15.6$), 6.70 (d, 2H, $^3J=8.8$), 3.00 (s, 6H); ESI + MS: m/z : 413.01.

5-(2,2-Dicyanoethenyl)-5-[(E)-(4-*N,N*-dimethylaminobenzylidene)methyl]-2,2'-bithiophene (4b): A mixture of 5-formyl-5-[(E)-(4-*N,N*-dimethylaminobenzylidene)methyl]-2,2'-bithiophene (90 mg, 0.26 mmol), malononitrile (32 mg, 0.49 mmol) and one drop of Et₃N in CHCl₃ (20 mL) was heated under reflux for 18 h. The mixture was concentrated in vacuo to give a residue which was purified by chromatography on silica gel (CH₂Cl₂) to give compound **4b** as a dark blue powder (55 mg, 54%). M.p. 212 °C; ¹H NMR (CDCl₃): δ = 7.72 (s, 1H), 7.61 (d, 1H, $^3J=4.1$), 7.38 (d, 2H, $^3J=8.8$), 7.33 (d, 1H, $^3J=3.9$), 7.22 (d, 1H, $^3J=4.1$), 6.98 (d, 1H, $^3J=16$), 6.95 (d, 1H, $^3J=3.9$), 6.93 (d, 1H, $^3J=16$), 6.70 (d, 2H, $^3J=8.8$), 3.01 (s, 6H); ESI + MS m/z : 387.08.

Acknowledgements

M.C.R.D., V.H., J.C. and J.T.L.N. would like to acknowledge the Dirección General de Enseñanza Superior (DGES, MEC, Spain) and the Junta de Andalucía (Spain) for financial support to the research performed at the University of Málaga through project BQU2000-1156 and grant FQM-0159. J.C. thanks to the Ministerio de Ciencia y Tecnología of Spain for a Ramón y Cajal position of chemistry at the University of Málaga. J.M.R., P.B. and J.R. would like to thank France-Telecom for financial support to the work at the University of Angers.

- [1] a) P. N. Prasad, D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Wiley, New York, **1991**; b) J. Zyss, *Molecular Nonlinear Optics: Materials, Physics and Devices*, Academic Press, Boston, **1993**; c) D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 195; d) S. R. Marder, J. W. Perry, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 804; e) T. J. Marks, M. A. Ratner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 167; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 155; f) L. R. Dalton, A. W. Harper, R. Ghosn, W. H. Steier, M. Ziari, H. Fetterman, Y. Shi, R. V. Mustacich, A. K.-Y. Jen, K. J. Shea, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1060; g) Y. Shi, C. Zhang, J. H. Bechtel, L. R. Dalton, B. H. Robinson, W. H. Steier, *Science* **2000**, *288*, 119.
- [2] a) T. Verbiest, S. Houbrechts, M. Kauranen, K. Clays, A. Persoons, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 2175; b) J. J. Wolf, R. Wortmann, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **1999**, *32*, 121.
- [3] a) N. J. Long, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 37; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 21; b) H. Le Bozec, T. Renouard, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 229.
- [4] a) S. R. Marder, C. B. Gorman, B. G. Tiemann, L. T. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3006; b) S. R. Marder, L. T. Cheng, B. G. Tiemann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 672; c) L. T. Cheng, W. Tam, S. R. Marder, A. E. Steigman, G. Rikken, C. W. Spangler, *J. Phys. Chem.* **1993**, *95*, 10631 and L. T. Cheng, W. Tam, S. R. Marder, A. E. Steigman, G. Rikken, C. W. Spangler, *J. Phys. Chem.* **1993**, *95*, 10643.
- [5] a) S. R. Marder, L. T. Cheng, B. G. Tiemann, A. C. Friedli, M. Blanchard-Desce, J. W. Perry, J. Skindhoj, *Science* **1994**, *263*, 511; M. Blanchard-Desce, V. Alain, P. V. Bedworth, S. R. Marder, A. Fort, C. Runser, M. Barzoukas, M. S. Lebus, R. Wortmann, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1091.
- [6] a) G. Mignani, F. Leising, R. Meyreux, H. Samson, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4743; b) A. K.-Y. Jen, V. P. Rao, K. J. Drost, K. Y. Wong, M. P. Cava, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2057; c) V. P. Rao, Y. M. Cai, A. K.-Y. Jen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1689; d) A. K.-Y. Jen, Y. M. Cai, P. V. Bedworth, S. R. Marder, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 12.
- [7] a) V. P. Rao, A. K.-Y. Jen, K. Y. Wong, K. J. Drost, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1118; b) S. Gilmour, R. A. Montgomery, S. R. Marder, L.-T. Cheng, A. K.-Y. Jen, Y. Cai, J. W. Perry, L. R. Dalton, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1603; c) P. Boldt, G. Bourhill, C. Bräuchle, Y. Jim, R. Kammler, C. Müller, J. Rase, J. Wichern, *Chem. Commun.* **1996**, 793; d) X. Wu, J. Wu, Y. Liu, A. K.-Y. Jen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 472; e) X. Wu, J. Wu, Y. Liu, A. K.-Y. Jen, *Chem. Commun.* **1999**, 2391.
- [8] S.-S. Sun, C. Zhang, L. R. Dalton, S. M. Garner, A. Chen, W. H. Steier, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2539.
- [9] A. K.-Y. Jen, Y. Liu, L. Zheng, S. Liu, K. J. Drost, Y. Zhang, L. R. Dalton, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 452.
- [10] a) V. P. Rao, A. K.-Y. Jen, K. Y. Wong, K. Y. Drost, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1747; b) V. P. Rao, K. Y. Wong, A. K.-Y. Jen, K. J. Drost, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 2210; c) S. Gilmour, S. R. Marder, J. W. Perry, L. T. Cheng, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 494; d) F. Steybe, F. Effenberger, U. Gubler, C. Bosshard, P. Günter, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 8469; e) O.-K. Kim, A. Fort, M. Barzoukas, M. Blanchard-Desce, J.-M. Lehn, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2227; f) C. Cai, I. Liakatas, M.-S. Wong, M. Bösch, C. Bosshard, P. Günter, S. Concio, N. Tirelli, U. W. Suter, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1847; g) M. G. Hutchings, I. Ferguson, D. J. McGeein, J. O. Morley, J. Zyss, I. Ledoux, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 171.
- [11] a) S. R. Marder, J. W. Perry, G. Bourhill, C. B. Gorman, B. G. Tiemann, K. Mansour, *Science* **1993**, *261*, 186; S. R. Marder, C. B. Gorman, F. Meyers, J. W. Perry, G. Bourhill, J.-L. Brédas, B. M. Pierce, *Science* **1994**, *265*, 632.
- [12] a) V. P. Rao, A. K.-Y. Jen, Y. Cai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 1237; b) K. Y. Wong, A. K.-Y. Jen, V. P. Rao, K. Drost, R. M. Minnini, *Proc. SPIE* **1992**, *74*; c) A. K.-Y. Jen, Y. Cai, P. V. Bedworth, S. R. Marder, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 132.
- [13] J.-M. Raimundo, P. Blanchard, I. Ledoux-Rak, R. Hierle, L. Michaux, J. Roncali, *J. Chem. Commun.* **2000**, 1597.
- [14] J.-M. Raimundo, P. Blanchard, P. Frère, N. Mercier, I. Ledoux-Rak, R. Hierle, J. Roncali, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 1507.
- [15] J.-M. Raimundo, P. Blanchard, N. Gallego-Planas, N. Mercier, I. Ledoux-Rak, R. Hierle, J. Roncali, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 205.
- [16] A. Sakamoto, Y. Furukawa, M. Tasumi, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4635.
- [17] N. Yokonuma, Y. Furukawa, M. Tasumi, M. Kuroda, J. Nakayama, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *255*, 431.
- [18] a) J. Casado, V. Hernandez, S. Hotta, J. T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 10419; b) C. Moreno Castro, M. C. Ruiz Delgado, V. Hernandez, S. Hotta, J. Casado, J. T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 10419; c) C. Moreno Castro, M. C. Ruiz Delgado, V. Hernandez, Y. Shiota, J. Casado, J. T. López Navarrete, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7163.
- [19] a) J. Casado, T. F. Otero, S. Hotta, V. Hernandez, F. J. Ramirez, J. T. López Navarrete, *Opt. Mater.* **1998**, *9*, 82; b) J. Casado, V. Hernandez, S. Hotta, J. T. López Navarrete, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1258.
- [20] V. Hernandez, J. Casado, F. Effenberger, J. T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 5105.
- [21] M. Gonzalez, J. L. Segura, C. Seoane, N. Martin, J. Garin, J. Orduna, R. Alcalá, B. Villacampa, V. Hernandez, J. T. López Navarrete, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8872.
- [22] a) G. Zerbi, C. Castiglioni, M. Del Zoppo, *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, pp.345; C. Castiglioni, M. Gussoni, J. T. López Navarrete, G. Zerbi, *Solid State Commun.* **1988**, *65*, 625; c) J. T. López Navarrete, G. Zerbi, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 957 and J. T. López Navarrete, G. Zerbi, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 965; d) V. Hernandez, C. Castiglioni, M. Del Zoppo, G. Zerbi, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 9815; e) E. Agosti, M. Rivola, V. Hernandez, M. Del Zoppo, G. Zerbi, *Synth. Met.* **1999**, *100*, 101.
- [23] a) C. Ehrendorfer, A. Karpfen, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 7492; b) C. Ehrendorfer, A. Karpfen, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 5341.
- [24] R. E. Müller, F. F. Nord, *J. Org. Chem.* **1951**, *16*, 1380.
- [25] a) J. Roncali, C. Thobie-Gautier, E. H. Elandaloussi, P. Frère, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2249; b) P. Blanchard, H. Brisset, B. Illien, A. Riou, J. Roncali, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2401.
- [26] a) G. A. Sotzing, J. R. Reynolds, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 795; b) S. Akoudad, J. Roncali, *Synth. Met.* **1998**, *93*, 111.
- [27] H. Bredereck, G. Simchen, W. Griebenow, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 3732.
- [28] M. Turbiez, P. Frère, P. Blanchard, J. Roncali, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 5521.
- [29] S. Hotta, K. Waragai, *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 835.
- [30] F. Van Bolhuis, H. Wynberg, E. E. Havinga, E. W. Meijer, E. Staring, *Synth. Met.* **1989**, *30*, 381.
- [31] D. Fichou, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 571 and references therein.
- [32] L. L. Miller, Y. Yu, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6813.
- [33] V. Hernandez, S. Hotta, J. T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 2543.

- [34] V. Hernandez, S. Calvo Losada, J. Casado, H. Higuchi, J. T. López Navarrete, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 661.
- [35] F. Effenberger, F. Würthner, F. Steybe, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2082.
- [36] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratman, S. Burant, J. M. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, G. Ochterski, A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, I. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Manayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian 98, Revision A.7*, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- [37] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372.
- [38] P. J. Stephens, F. J. Devlin, F. C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
- [39] J. J. Novoa, C. Sosa, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 15837.
- [40] A. P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502.
- [41] G. Rauhut, P. Pulay, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3093.
- [42] W. J. Pietro, M. M. Franchl, W. J. Hehre, D. J. Defrees, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5039.
- [43] M. M. Franchl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. Defrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654.
- [44] E. Runge, E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 997; E. K. U. Gross, W. Kohn, *Adv. Quantum Chem.* **1990**, *21*, 255; Density Functional Theory: Proceedings of the NATO Advanced Study Institute (Eds.: E. K. U. Gross, R. M. Dreizler), Plenum Press, New York, **1995**, pp. 149.
- [45] M. E. Casida in *Recent Advances in Density Functional Methods, Part I* (Ed.: D. P. Chong), World Scientific, Singapore, **1995**, pp. 115.
- [46] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [47] J. Casado, L. L. Miller, K. R. Mann, T. M. Pappenfus, Y. Kanemitsu, E. Ortí, P. M. Viruela, R. Pou-Amérigo, V. Hernandez, J. T. López Navarrete, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3872.

Received: October 30, 2002
Revised: February 17, 2003 [F4542]

ARTÍCULO II

“Vibrational Study of Push-Pull Chromophores for
Second-Order Non-Linear Optics Derived from
Rigidified Thiophene π -Conjugating Spacers”.

M.C. Ruiz Delgado, V. Hernández, J. Casado, J.T. López
Navarrete, J.M. Raimundo, P. Blanchard and J. Roncali.

J. Mol. Struct., 651 (2003) 151.

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Journal of Molecular Structure 651–653 (2003) 151–158

Journal of
MOLECULAR
STRUCTUREwww.elsevier.com/locate/molstruc

Vibrational study of push–pull chromophores for second-order non-linear optics derived from rigidified thiophene π -conjugating spacers

M.C. Ruiz Delgado^a, V. Hernández^a, J. Casado^a, J.T. López Navarrete^{a,*},
J.-M. Raimundo^b, P. Blanchard^b, J. Roncali^b

^a*Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, 29071 Málaga, Spain*

^b*Ingénierie Moléculaire et Matériaux Organiques, CNRS UMR 6501, Université d'Angers, France*

Received 3 September 2002; accepted 26 September 2002

Abstract

The solid-state infrared absorption and Raman scattering spectra of 5-(2,2-dicyanoethenyl)-5'-[(E)-N,N'-dimethylamino-benzylidene)methyl] bithiophene which can be viewed as a π -conjugated bridge (bithiophene) substituted with an electron-donor group ((E)-N,N'-dimethylaminobenzylidene)methyl, and with an electron-acceptor group (2,2-dicyanoethenyl), are reported. The main infrared and Raman features have been analyzed and assigned to precise normal modes with the help of accurate Density Functional Theory calculations. Vibrational bands associated with the donor, with the acceptor and with the oligothiophenyl bridge have been identified. The peak position of the IR-active stretching vibration associated with the dicyano groups has been related to the degree of charge transfer from the donor to the acceptor in the molecule. The great resemblance between the infrared and Raman spectra reveals that this molecule behaves as an effective push–pull system. Theory full accounts for the vibrational properties of this type of push–pull system in relationship with its electronic structure.

© 2003 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Oligothiophenes; push–pull π -conjugated systems; Intramolecular charge transfer; IR and Raman spectroscopies; Vibrational assignment; Theoretical calculations; Density functional theory

1. Introduction

Conjugated organic molecules appear to be very promising candidates for semiconducting materials showing relevant electrical and non-linear optical properties with potential applications in electronics and photonics [1–4]. Synthesis of oligothiophene

molecules with well-defined chemical structures and substitution patterns is a rich field of research because of the capability of building molecules in which the electrical and optical properties can be properly tailored [5–8].

Dipolar push–pull chromophores likely constitutes the widest type of compounds investigated for NLO-properties. Among them, NLO-phores constituted by oligothiophenes bearing electron-donor and electron-acceptor groups at the end positions of the π -conjugated system have been subject of great research

* Corresponding author. Tel.: +34-95-213-2018; fax: +34-95-213-2000.

E-mail address: teodomiro@uma.es (J.T. López Navarrete).

efforts [9–12]. These second-order NLO properties seem to be related with the existence of a large intramolecular charge transfer (ICT) at relatively low energy values which in turn depends on the efficiency of the π -electron delocalization through the bridge and of the electron-donor and electron-acceptor strength of the end groups [9–13]. The ICT provokes important modifications of all the molecular properties with respect to the corresponding unsubstituted π -conjugating spacer. In this way, the study of the optical spectra, which strongly depend on the ICT, is an useful tool to get information about the relevant structural and electronic parameters of the push–pull molecule. Particularly, the matching of the experimental infrared and Raman spectra with their corresponding theoretical features, calculated using sophisticated theoretical methods, is an interesting strategy and a rich source of information [14–19].

Special attention has been paid to the theoretical analysis of the vibrational spectra within the framework of the Density Functional Theory (DFT) methodology. The successful performance of this quantum chemical approach in computing molecular spectroscopic properties is well established, and it has been shown to yield reliable predictions of the vibrational spectra of many types of organic molecules [20,21]. In this work we will analyze and assign the infrared and Raman spectra of a 5-(2,2-dicyanoethenyl)-5'-[(E)-N,N'-dimethylaminobenzylidene)-methyl] bithiophene (denoted hereafter as **4b** to preserve the same nomenclature used in previous papers, see Fig. 1 for its chemical structure) as a push–pull material for second-order NLO properties. To this end, the infrared and Raman spectra will be theoretically calculated and compared with the experimental features. The analysis of the vibrational eigenvectors will provide a guide for the assignment of the main experimental bands.

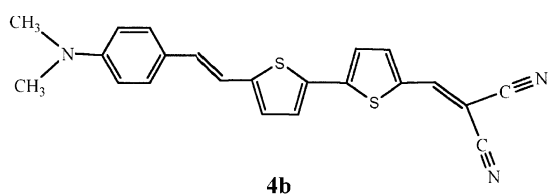


Fig. 1. Chemical structure of 5-(2,2-dicyanoethenyl)-5'-[(E)-N,N'-dimethylaminobenzylidene) methyl] bithiophene, **4b**.

2. Experimental and computational details

The synthesis of the molecule has been previously published [9,10]. FT–IR measurements were recorded with a Perkin–Elmer Model 1760 X spectrometer. Oligomers were ground to a powder and pressed in a KBr pellet. All spectra were collected using a resolution of 2 cm^{-1} and the mean of 50 scans was obtained. Interference from atmospheric water vapor was minimized by purging the instrument for 10–15 min with dry argon before beginning data collection. Raman measurements were performed with a Bruker Equinox 55 FT–IR interferometer FRA 106/S which operates with an infrared diode pumped Nd–YAG laser with a wavelength of 1064 nm. Signal detection was carried out with a germanium detector working at liquid nitrogen temperature.

DFT calculations were carried out with the GAUSSIAN 98 program [22] using a SGI Origin 2000 supercomputer. The geometry optimizations were performed on isolated entities using the closed-shell B3LYP procedure [23]. Molecule was constrained to be planar. It has been shown that DFT force fields calculated using the B3LYP functional yield infrared absorption spectra in good agreement with experiments [21,22]. The 3-21G* basis set was used as a compromise between accuracy and applicability to large molecules [24]. The calculated harmonic vibrational frequencies were scaled down by a factor of 0.98 as recommended by Scott and Radom [25].

3. Vibrational spectra

Fig. 2 compares the infrared and Raman spectra of **4b**. Particular similarities are observed between the two vibrational spectra: (a) the number of atoms of **4b** is $N = 44$, therefore, and according to the Group Theory rules, the total number of potentially active IR and Raman vibrational modes considering a C_s molecular symmetry is $3N - 6 = 126$; however, the experimental infrared and Raman spectra are relatively simple and do not show more than 15–25 bands with some intensity; (b) some of the main bands, mainly those appearing in the $1650\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ energy range, show similar wavenumbers and relative intensities both in the IR and Raman spectra; in this

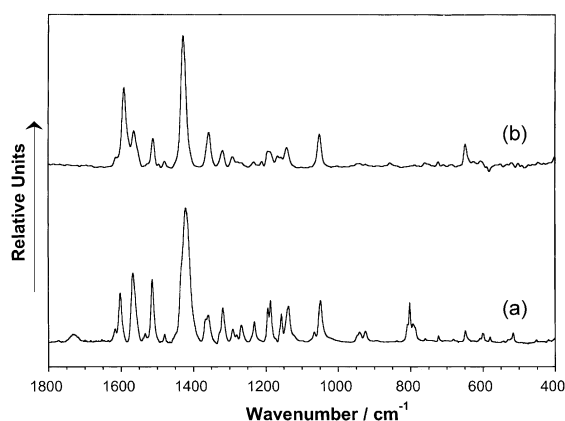


Fig. 2. Comparison between the (a) FT-IR and (b) FT-Raman spectra of **4b** as solid in the range from 1800 to 400 cm^{-1} .

regard the IR bands at 1602, 1566, 1514 and 1421 cm^{-1} can be easily correlated with those at 1592, 1564, 1511 and at 1428 cm^{-1} in the Raman spectrum. These bands must be associated to specific modes that are simultaneously strongly active both in infrared and Raman spectra. This phenomenon is quite unusual, since generally, even in absence of inversion symmetry, the infrared and Raman spectra are complementary: in most of cases the strongest bands in the Raman are weak in the infrared and vice versa. For the push–pull molecules, instead the existence of a one-directional charge transfer from the donor to the acceptor through the single-double bond conjugated path induces large variations of both the molecular dipole moment and of the molecular polarizability during the same vibrations, thus gaining at the same time strong IR and Raman activity. This experimental observation seems to be a pre-requisite in order to get molecules, and their corresponding macroscopic materials, that could behave as effective push–pull systems and as NLO-phores.

4. Assignment of the infrared and Raman spectra

The spectroscopic behavior described above is well reproduced by the DFT calculations. Figs. 3 and 4 display, respectively, the comparison between the experimental and the B3LYP/3-21G* theoretical infrared and Raman spectra calculated of **4b**, while Table 1 summarizes the wavenumber values for

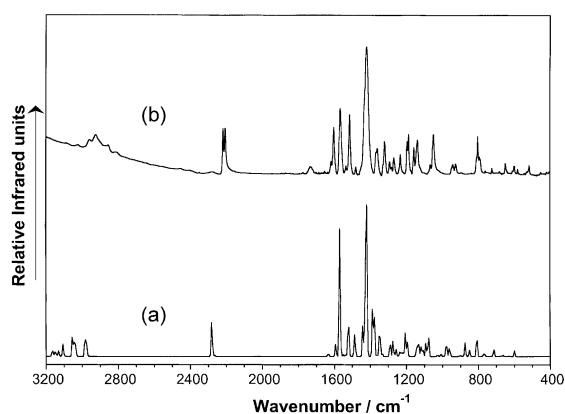


Fig. 3. (a) B3LYP/3-21G* theoretical infrared spectrum of **4b** and (b) experimental FT-Infrared spectrum of **4b** in the 3200–400 cm^{-1} spectral range.

the infrared and Raman bands. Finally, Figs. 5 and 6 depict the vibrational eigenvectors associated with the main infrared and Raman active vibrational modes.

4.1. Vibrational bands of the acceptor moiety

The infrared bands at 2216 and 2204 cm^{-1} can be related with the theoretical feature at 2280 cm^{-1} due to the antisymmetric stretching vibration of the two CN bonds, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$. No bands are observed in the Raman spectrum in this region [26]. The wavenumber values for the $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ bands are highly sensitive to the degree of charge transfer between the donor and

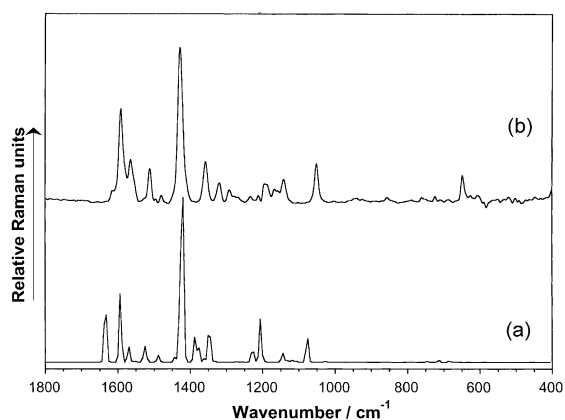


Fig. 4. (a) B3LYP/3-21G* theoretical Raman spectrum of **4b** and (b) experimental FT-Raman spectrum of **4b** in the 1800–400 cm^{-1} spectral range.

Table 1

Assignment and correlation of the experimental and theoretical infrared and Raman wavenumber (ν , cm^{-1}) of **4b**. Theoretical wavenumbers correspond to the scaled values

ν , IR, Exp.	ν , IR, Theor.	ν , Ra, Exp.	ν , Ra, Theor.	Assignment
2216				$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$
2204	2280		2280	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$
1611	1632	1615	1634	$\nu_{\text{donor}}(\text{C}=\text{C})$
1602	1592	1592	1593	$\nu_{\text{phenyl}}(\text{C}=\text{C})$
1566	1570	1564	1570	$\nu_{\text{acceptor}}(\text{C}=\text{C})$
1514	1520	1511	1527	$\nu_{\text{a}}(\text{C}=\text{C})$
1479	1488	1479	1488	$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{C})$
1421	1421	1428	1421	$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{C}/\text{C}-\text{C})$
1366	1387		1387	$\delta(\text{CH}_3)$
1358	1377	1357	1377	$\delta(\text{CH}_3)$
1319	1347	1319	1347	$\delta(\text{C}-\text{C})$
1291	1290	1291		$\delta_{\text{a}}(\text{C}-\text{H})$
1285	1276	1279		$\delta_{\text{a}}(\text{C}-\text{H})$
1268	1262	1267		$\delta_{\text{a}}(\text{C}-\text{H})$
1232		1233		$\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{C})$
1194	1206	1210	1228	$\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{C})$
1187	1195	1188	1206	$\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{C})$
1156	1144	1167		$\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{vinyl}}$
1137	1134	1142	1145	$\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{vinyl}}$
1066	1092			$\delta_{\text{s}}(\text{C}-\text{H})$
1049	1077	1051	1077	$\delta_{\text{s}}(\text{C}-\text{H})$
941	978			$\nu_{\text{a}}(\text{C}-\text{S})$
925	963			$\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{S})$
802	875			$\gamma(\text{CH})$
793	850			$\gamma(\text{CH})$
723	809			γ ring

the acceptor groups. According to Ref. [27], as the $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ vibrations appear at lower wavenumbers larger is the ICT. We have recently studied other three push–pull chromophores related to **4b**, containing: (i) an additional vinylene group between the two thiophene (TVT) of **4b** (**1b**), (ii) a covalently rigidified version of the latter compound with the TVT spacer, in which the β -positions of the thienyl units are connected through two ethylene bridges to the central vinylene group bond (structural rigidification) (**2b**), and (iii) a bi ethylenedioxy derivative of **4b** (**5b**) characterized by the structural rigidification through intramolecular $\text{S}\cdots\text{O}$ interactions of the π -conjugating spacer. In all the cases, the donor and acceptor groups were the same as in **4b** [28]. Along this series, the $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ vibration of **4b** appears at the lowest wavenumber (**1b**: 2219 cm^{-1} , **2b**: 2215 cm^{-1} ,

4b: 2205 cm^{-1} and **5b**: 2210 cm^{-1}) what means that the ICT is larger for this compound.

On the other hand, the infrared and Raman bands at 1566 and 1564 cm^{-1} , respectively, must be correlated with the theoretical normal mode at 1570 cm^{-1} due to the stretching of the vinylene bond connecting the spacer and the dicyano groups, although coupled in some extent with the $\nu(\text{C}=\text{C})$ stretching of the thienyl rings. The wavenumber values for this vinylene stretching vibration is low as compared with that in the isolated spacer (TVT), around 1600 cm^{-1} , what is in agreement with the electron-extracting effect of the dicyano groups.

4.2. Vibrational bands of the donor moiety

The infrared band measured at 1611 cm^{-1} (calculated at 1632 cm^{-1}) and the Raman band at 1615 cm^{-1} (calculated at 1634 cm^{-1}) can be assigned to the stretching vibration of the double bond connecting the spacer and the donor group, $\nu_{\text{donor}}(\text{C}=\text{C})$, with important contributions of the CC stretchings of the phenyl moiety. On the other hand, the infrared band at 1602 cm^{-1} (calculated at 1592 cm^{-1}) and the Raman band at 1592 cm^{-1} (calculated at 1593 cm^{-1}) can be described as a CC stretching vibration of the phenyl group, $\nu_{\text{phenyl}}(\text{C}=\text{C})$, also coupled with the $\nu_{\text{donor}}(\text{C}=\text{C})$ mode. The $\nu_{\text{donor}}(\text{C}=\text{C})$ mode appears at higher wavenumbers than the $\nu_{\text{acceptor}}(\text{C}=\text{C})$ mode, what can be related with the larger electron releasing taking place in the double bond of the acceptor subunit, while the electron-donating effect by the dimethyl aniline mitigates the effect of the ICT on the electron density of the double bond of the donor subunit.

4.3. Vibrational bands of the bithiophene moiety

The infrared band at 1514 cm^{-1} and the Raman band at 1511 cm^{-1} correlate with the theoretical features at 1520 and 1527 cm^{-1} , respectively. From the analysis of the theoretical eigenvectors, these two bands correspond to the antisymmetric stretching vibration of the thienyl $\text{C}=\text{C}$ bonds of the bithiophene moiety, $\nu_{\text{a}}(\text{C}=\text{C})$, with relevant contributions of $\nu_{\text{phenyl}}(\text{C}=\text{C})$ and $\nu_{\text{acceptor}}(\text{C}=\text{C})$ stretchings. The corresponding $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{C})$ vibration can be tentatively

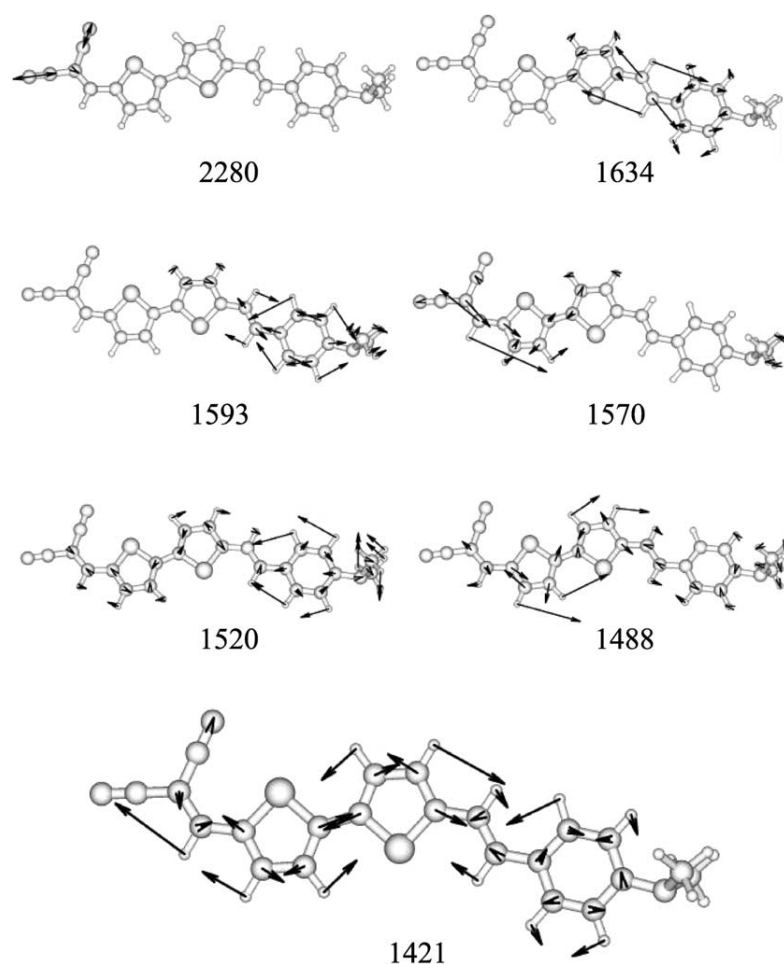


Fig. 5. B3LYP/3-21G* eigenvectors calculated for selected vibrations of the vibrational spectrum of **4b** in the 2300–1400 cm^{-1} range. Values correspond to scaled wavenumbers in cm^{-1} .

assigned to the weak infrared band at 1479 cm^{-1} which is calculated at 1488 cm^{-1} .

The most intense infrared band of the spectrum is measured at 1421 cm^{-1} being calculated with great accuracy at 1421 cm^{-1} , while the strongest Raman band is measured at 1428 cm^{-1} and is also calculated at 1421 cm^{-1} . The analysis of the eigenvectors reveals that the corresponding vibration 1421 cm^{-1} band associated eigenvector reveals that this band can be mainly described as a in phase symmetric stretching of the C=C and C–C bonds, $\nu(\text{C}=\text{C}/\text{C}-\text{C})$. This vibration spreads over the whole π -conjugated path with relevant vibrational amplitudes from almost all the constituents parts of the molecule. This vibration

favours the intramolecular charge transfer from the donor to the acceptor and gives rise to a large variation of the dipolar moment, thus gaining a strong infrared activity. From another point of view this vibration mimics the evolution from an aromatic to a quinoid structure in the spacer, in other terms this vibration carries out the phenomenon of the electron–phonon coupling in this conjugated material what provokes, at the same time, to be very intense in the Raman spectrum [29–30].

The doublet of infrared bands at 1366 and 1358 cm^{-1} (at 1357 cm^{-1} in the Raman spectrum) relates with the bands calculated at 1387 and 1377 cm^{-1} . This doublet can be tentatively assigned

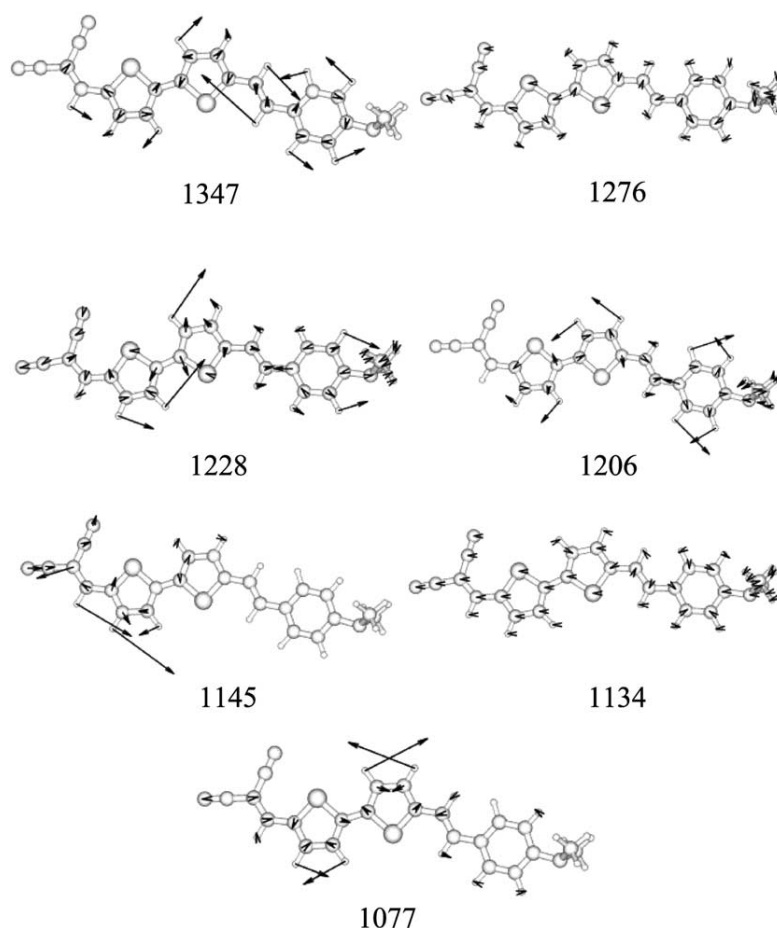


Fig. 6. B3LYP/3-21G* eigenvectors calculated for selected vibrations of the vibrational spectrum of **4b** in the $1400\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ range. Values correspond to scaled wavenumbers in cm^{-1} .

to deformation vibrations of the two methyl groups. The weak-medium infrared and Raman bands measured at 1319 cm^{-1} are to be compared with the theoretical ones at 1347 cm^{-1} . Its associated eigenvector corresponds to an inter-ring C–C stretching vibration, $\nu(\text{C}–\text{C})$, extensively coupled with ring $\text{C}_\beta\text{--C}_\beta$ stretchings. Infrared bands at 1291, 1285 and 1268 cm^{-1} correlate with the infrared B3LYP/3-21G* features at 1290, 1276, and 1262 cm^{-1} , which can be mainly described as antisymmetric C–H deformation vibrations of the thiophene rings. The corresponding Raman scattering are measured at 1291, 1279 and 1267 cm^{-1} . On the other hand, the infrared bands at 1232, 1194 and

1187 cm^{-1} are due to different symmetric ring $\nu(\text{C}_\beta\text{--C}_\beta)$ vibrations of the thiophene rings. A prototypical eigenvector for these vibrations is that associated with the infrared B3LYP/3-21G* band at 1206 cm^{-1} . The infrared absorptions measured at 1156 and 1137 cm^{-1} (calculated at 1144 (shoulder) and 1134 cm^{-1}) and the Raman scattering at 1167 and 1142 cm^{-1} are due to symmetric C–H deformation vibrations of the vinylene groups, $\delta_{\text{vinyl}}(\text{C}–\text{H})$, coupled with $\delta(\text{C}–\text{H})$ vibrations of the thiophene rings. Finally the infrared bands at 1066 and 1049 cm^{-1} and the Raman scattering at 1051 cm^{-1} are easily assigned to $\delta(\text{C}–\text{H})$ vibrations of the thiophene rings. A prototypical eigenvector for these

vibrations is that associated to the theoretical Raman band at 1077 cm^{-1} .

5. Conclusions

The vibrational infrared and Raman features of a push–pull molecule consisting on a bithiophene (bridge) substituted at the end α , α' positions with a methylene–dimethyl aniline group (donor) and a methylene–dicyano group (acceptor) have been investigated in neutral state as solid by using FT-IR, FT-Raman and DFT calculations, at the B3LYP/3-21G* level of theory. The experimental and theoretical infrared and Raman spectra have been correlated and the main features have been assigned to precise normal modes. The vibrational spectra show some important characteristics: (a) only a few bands are observed in the spectra in spite of the large number of active normal modes predicted by the optical selection rules; (b) from the peak position of the $\nu(\text{CN})$ stretching, a degree of intramolecular charge transfer of about 0.4 electrons from the donor to the acceptor can be roughly estimated; (c) a large resemblance is observed between the infrared and Raman spectra, which is an easy proof for the existence of an effective ICT.

Acknowledgements

The present work was supported by the Ministerio de Ciencia y Tecnología of Spain through the research project BQU2000-1156. The group at the University of Málaga is indebted to the Junta de Andalucía for funding (FQM-0159).

References

- [1] H.E. Katz, Z. Bao, S.L. Gilat, *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 359.
- [2] W.A. Schoonveld, J. Wildeman, D. Fichou, P.A. Bobbert, B.J. van Wees, T.M. Klapwijk, *Nature* 404 (2000) 977.
- [3] A.J. Makinen, I.G. Hill, T. Noda, Y. Shirota, Z.H. Kafati, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 670.
- [4] J.H. Schon, Ch. Kloc, R.A. Laudise, B. Batlogg, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 12952.
- [5] R.L. Elsenbaumer, T. Skotheim, J.R. Reynolds, *Handbook of Conductive Polymers*, Dekker, New York, 1998.
- [6] K. Müllen, W. Wegner, *Electronic Materials: the Oligomer Approach*, Wiley, Weinheim, 1998.
- [7] R.E. Martin, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 38 (1999) 1350.
- [8] J. Roncali, *Chem. Rev.* 97 (1999) 173.
- [9] J.-M. Raimundo, P. Blanchard, I. Ledoux-Rak, R. Hierle, L. Michaux, J. Roncali, *Chem. Commun.* (2000) 1597.
- [10] J.-M. Raimundo, P. Blanchard, N. Gallego-Planas, N. Mercier, I. Ledoux-Rak, R. Hierle, L. Michaux, J. Roncali, *J. Org. Chem.* 67 (2002) 205.
- [11] F. Effenberger, F. Würthner, F. Steybe, *J. Org. Chem.* 60 (1995) 2082.
- [12] M. González, J.L. Segura, C. Seoane, N. Martín, J. Garín, J. Orduna, R. Alcalá, B. Villacampa, V. Hernández, J.T. López Navarrete, *J. Org. Chem.* 66 (2001) 8872.
- [13] M.Y. Balakina, J. Li, V.M. Geskin, S.R. Marder, J.-L. Brédas, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 9598.
- [14] V. Hernández, J. Casado, F. Effenberger, J.T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 5105.
- [15] J. Casado, S. Hotta, V. Hernández, J.T. López Navarrete, *J. Phys. Chem. A* 13 (1999) 816.
- [16] J. Casado, L.L. Miller, K.R. Mann, T.M. Pappenfus, Y. Kanemitsu, E. Ortí, P.M. Viruela, R. Pou-Américo, V. Hernández, J.T. López Navarrete, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 3872.
- [17] J. Casado, L.L. Miller, K.R. Mann, T.M. Pappenfus, V. Hernández, J.T. López Navarrete, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 3597.
- [18] V. Hernández, H. Muguruma, S. Hotta, J. Casado, J.T. López Navarrete, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 735.
- [19] V. Hernández, J. Casado, Y. Kanemitsu, J.T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 6907.
- [20] J.K. Labanowski, J.W. Andzelm (Eds.), *Density Functional Methods in Chemistry*, Springer, New York, 1991.
- [21] W. Koch, M.C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Second ed., Wiley, Weinheim, 2001.
- [22] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople, *GAUSSIAN 98*, Revision A.7, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [23] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 1372.
- [24] M.M. Francl, W.J. Pietro, W.J. Hehre, J.S. Binkley, M.S. Gordon, D.J. Defrees, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 3654.

- [25] A.P. Scott, L. Radom, J. Phys. Chem. 100 (1996) 16502.
- [26] J. Casado, L.L. Miller, K.R. Mann, T.M. Pappenfus, H. Higuchi, E. Ortí, B. Milián, R. Pou-Amérigo, V. Hernández, J.T. López Navarrete, J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 12380.
- [27] R. Taylor, O. Kennard, J. Am. Chem. Soc. 104 (1982) 5063.
- [28] M.C. Ruiz Delgado, V. Hernández, J. Casado, J.T. López Navarrete, J.-M. Raimundo, J.-M. Blanchard, P. Roncali, Chem. Eur. J. (2003) submitted.
- [29] C. Castiglioni, J.T. López Navarrete, M. Gussoni, G. Zerbi, Solid State Commun. 65 (1988) 625.
- [30] V. Hernández, J. Casado, F.J. Ramírez, G. Zotti, S. Hotta, J.T. López Navarrete, J. Chem. Phys. 104 (1996) 9271.

ARTÍCULO III

“Quantum Chemical DFT and Spectroscopic Study of a Push-Pull Chromophore for Second-Order Nonlinear Optics Containing Bithiophene as the Electron Relay”.

M.C. Ruiz Delgado, V. Hernández, J. Casado, J.T. López
Navarrete, J.M. Raimundo, P. Blanchard and J. Roncali.

J. Mol. Struct. Theochem, 709 (2004) 187.



Quantum chemical DFT and spectroscopic study of a push–pull chromophore for second-order nonlinear optics containing bithiophene as the electron relay

M.C. Ruiz Delgado^a, V. Hernández^a, J. Casado^a, J.T. López Navarrete^{a,*},
J.-M. Raimundo^b, P. Blanchard^b, J. Roncali^b

^a*Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Málaga 29071, Spain*

^b*Ingénierie Moléculaire et Matériaux Organiques, CNRS UMR 6501, Université d'Angers, France*

Abstract

We report on a density functional theory and spectroscopic study of a π -conjugated push–pull chromophore with second order nonlinearities, 5-[1,3-bis(dicyanomethylidene)indan-2-ylidenemethyl]-5'-[(E)-4-*N,N*-dimethylaminobenzylidene)methyl]-2,2'-bithiophene. The effects of the intramolecular charge transfer (ICT) from the donor to the acceptor groups on the molecular geometry and atomic charge distribution of this NLO-phore are derived from its DFT//B3LYP/6-31G* minimum-energy structure and Natural Population Analysis. The optical absorptions of this chromophore in the UV–Vis spectral region are analyzed with the help of TDDFT//B3LYP/6-31G* calculations of one-electron vertical excitations and of the DFT//B3LYP/6-31G* topologies of the relevant molecular orbitals. The main infrared and Raman features of the NLO-phore are also analyzed by performing DFT//B3LYP/3-21G* vibrational calculations. The great resemblance, in peak positions and relative intensities, between the infrared and Raman spectra of this compound reveals that it really behaves as an efficient push–pull system.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Oligothiophenes; Push–pull π -conjugated NLO-phores; Intramolecular charge transfer; IR and Raman spectroscopies; Density functional theory

1. Introduction

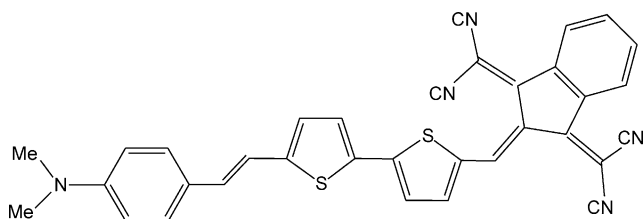
π -Conjugated organic oligomers and polymers appear to be very promising candidates for semiconducting materials showing relevant electrical and non-linear optical properties with potential applications in electronics and photonics [1–3]. Synthesis of oligothiophenes with well-defined chemical structures and substitution patterns is at present a quite active field of research because of the capability of building molecules in which the electrical and optical properties can be properly tailored [4–6].

Nowadays, push–pull π -conjugated chromophores likely constitutes the widest class of molecular materials investigated for their NLO-applications; and among them,

NLO-phores constituted by a central thiophene-based electron relay bearing a donor and an acceptor groups at its end α -positions have been subject of great research efforts [7–9]. The second-order NLO-properties seem to be related with the existence of a large intramolecular charge transfer (ICT) at relatively low energy values, which in its turn depends on the efficiency of the π -electron delocalization through the bridge and on the electron-donating and electron-withdrawing ability of the end groups [7–10]. The ICT induces significant modifications of all the molecular properties with respect to the corresponding unsubstituted π -conjugating electron relay. In this regard, the optical absorption spectrum of the NLO-phore can provide useful information about its electronic structure; whereas the analysis of the experimental infrared and Raman spectra, with the help of accurate quantum chemical calculations, also constitutes a very rich source of information about its molecular structure [11–13].

* Corresponding author. Tel.: +34-95-213-1865; fax: +34-95-213-2000.

E-mail address: teodomiro@uma.es (J.T.L. Navarrete).



The successful performance of the DFT approach in computing molecular spectroscopic properties is well established, and it has been shown to yield reliable predictions of the vibrational spectra of many types of organic molecules [14,15]. In this paper, we study the optical and vibrational spectra of a 5-[1,3-bis(dicyanomethylidene)indan-2-ylidenemethyl]-5'-[(E)-4-*N,N*-dimethylaminobenzylidene)methyl]-2,2'-bithiophene (hereafter denoted as **4e** to preserve the same nomenclature used in previous papers, see Fig. 1 for its chemical structure). Vibrational spectra were computed at the DFT//B3LYP/3-21G* level of theory.

The synthesis of the molecule was reported elsewhere [7]. FT-Infrared measurements were recorded with a Perkin-Elmer Model 1760 X spectrometer. The sample was ground to a powder and pressed in a KBr pellet. The FT-IR spectrum was obtained as the mean of 50 scans, and using a resolution of 2 cm^{-1} . Interference from atmospheric water vapor was minimized by purging the instrument for 10–15 min with dry argon before beginning data collection. The FT-Raman spectrum was recorded on the FRA 106/S modulus of a Bruker Equinox 55 FT-IR interferometer, operating upon a 1064 nm Raman excitation from an infrared diode pumped Nd-YAG laser. Signal detection was carried out by means of a germanium detector working at liquid nitrogen temperature. UV-Vis absorption spectra were recorded on a Lambda 19 Perkin-Elmer spectrometer in various solvents.

using the more extended 6-31G* basis set [19,20]. The calculated harmonic vibrational frequencies were scaled down by a factor of 0.98 as recommended by Scott and Radom [18].

3.1. Optimized geometry and electronic spectra

The B3LYP/6-31G* optimized skeletal bond lengths of **4e** are plotted in Fig. 2. In view of the calculated geometrical parameters for this NLO-phore, one observes that the π -conjugated C=C/C-C bonds of the acceptor-subunit are mainly affected by the interaction with the electron-withdrawing group, while those of the donor-subunit are less affected by the electron-donating group. Thus, the mean single-double CC bond length alternation (BLA) of the thiophene rings directly attached to the donor and the acceptor amount 0.015 and -0.006 Å, respectively; whereas the corresponding values for a related NLO-phore (**4b** in Ref. [21]) having the just the same electron-donor but a dicyanomethylene as the electron-acceptor were calculated to be 0.025 and 0.006 Å at the same level of calculation [21]. These mean BLA values, related to the difference between the average lengths of the conjugated single and double CC bonds, can be compared with that of ≈ 0.07 Å commonly found from X-ray data for the central rings of the neutral (non-polar) oligothiophenes [22]. As a result, the attachment of the 1,3-bis(dicyanomethylidene)indane group induces a strong quinoidization of the whole bithienyl electron relay (particularly for the acceptor-substituted thienyl ring), which is found to be even larger than for its parent **4b** NLO-phore with a malonitrile group as the acceptor [21]. The quinoidization induced by the ICT in **4e** is also evidenced by the sizeable shortening of the inter-ring CC distance of the bithienyl electron relay with respect to the non-polar oligothiophenes. In this regard, the value of 1.429 Å computed for **4e** can be compared with the inter-ring bond length of ≈ 1.444 Å commonly predicted by the DFT geometry optimizations of many end-capped oligothiophenes [23]. Finally, we also observe that the two thiophene rings of the electron relay are

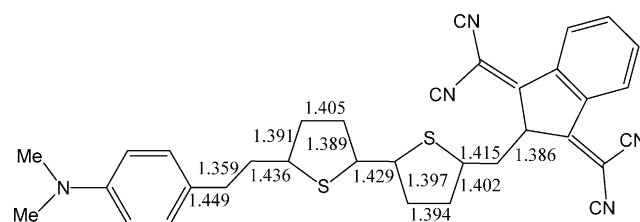


Fig. 2. DFT//B3LYP/6-31G* optimized skeletal bond lengths for **4e** (values are given in Å).

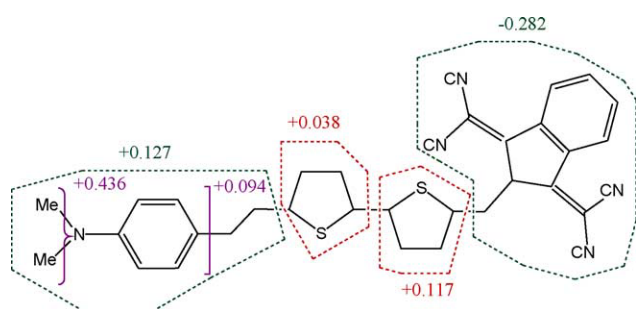


Fig. 3. Atomic charges of **4e** as deduced from the Natural Population Analysis of its optimized DFT//B3LYP/6-31G* molecular geometry.

predicted to display a nearly coplanar conformation in the minimum-energy structure, even though no constraints were imposed during the geometry optimization. However, the bulky 1,3-bis(dicyanomethylidene)indane group is predicted to be bent by $\approx 30^\circ$ from the mean least-square-plane of the π -conjugated spacer, as a consequence of the steric hindrance between the cyano groups and the nearest sulfur atom.

Fig. 3 shows the equilibrium atomic charges of **4e** as deduced from the Natural Population Analysis of its optimized molecular geometry. DFT//B3LYP/6-31G* model chemistry reveals an interesting difference with respect to the rather simple description of the molecular charge distribution associated to the zwitterionic canonical form of any push–pull π -conjugated system (for which a formal charge of $1e$ is fully transferred, through the spacer, from the donor to the acceptor end groups, at the time that the structure of the π -conjugated electron relay evolves from the fully aromatic-like pattern corresponding to the non-polar canonical form to the fully quinonoid-like one). As for **4e**, the net charges over the donor and acceptor end groups amount $+0.127e$ and $-0.282e$. Calculations thus indicate that the charge over the acceptor group is 2.22 times higher than that on the donor group, and that the π -conjugated electron relay is highly polarized since it bears nearly the 55% of the net positive charge of the whole NLO-phore. In this regard, we also observe that, for **4e**, the charges over the thienyl ring directly attached to the donor and that directly attached to the acceptor amount $+0.038e$ and $+0.117e$, respectively; whereas the corresponding values for the two thienyl units of **4b** were found to be $+0.034e$ and $+0.082e$ [21]. The differences between the DFT//B3LYP/6-31G* electrostatic pictures of these two NLO-phores must be ascribed to the stronger electron-acceptor ability of the 1,3-bis(dicyanomethylidene)indane group (**4e**) as compared with malonitrile (**4b**).

Table 1 lists the UV–Vis absorption maxima ($\lambda_{\max}$) of **4e** in dichloromethane and dioxane solutions. The lowest energy absorption is measured at 693 nm in dioxane and 714 nm in dichloromethane. TDDFT//B3LYP/6-31G* calculations predict for this chromophore one intense electronic transition at 1.687 eV (735 nm) with an oscillator

Table 1

UV–Vis absorption maxima ($\lambda_{\max}$) of **4e** in dichloromethane and dioxane solutions (values are given in nm)

CH ₂ Cl ₂	Dioxane
249	249
339	331
407	400
714	693

strength $f=1.18$, in good agreement with the experimental data. This electronic absorption corresponds to the transition from the ground to the first excited state and is mainly described by one-electron excitation from the highest occupied molecular orbital (HOMO) to the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO).

The atomic orbital compositions of the frontier molecular orbitals are sketched in Fig. 4. The HOMO, of π nature, is delocalized over the whole CC backbone of the spacer (although with a smaller contribution from the thienyl ring linked to the acceptor than from that linked to the donor) and over the *N,N*-dimethylaniline donor. By contrast, the LUMO is located over the 1,3-bis(dicyanomethylidene)indane acceptor and the nearest thiophene ring. Consequently, the HOMO $\rightarrow$ LUMO transition implies an electron density transfer from the more aromatic part of the π -conjugated spacer including the electron donor group, to its more quinonoid side and mainly to the electron-withdrawing group. The topologies of the molecular orbitals involved in the lowest energy absorption of **4e** thus clearly show the charge-transfer character of the HOMO $\rightarrow$ LUMO transition. Moreover, these two molecular orbitals significantly overlap in the middle region of the electron relay, which is an inherent condition to achieve an efficient charge transfer transition and, consequently, the nonlinear optical response of a push–pull NLO-phore.

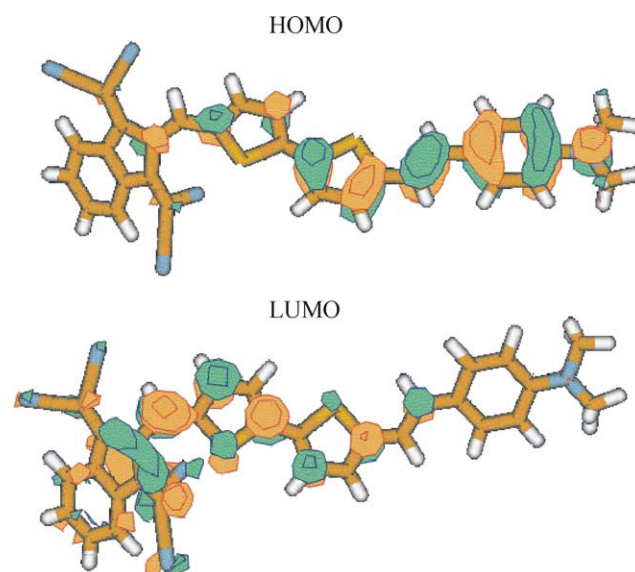


Fig. 4. Electronic density contours ($0.03 e/\text{bohr}^3$) calculated for the HOMO and LUMO frontier molecular orbitals of **4e**.

3.2. Experimental and theoretical infrared and Raman spectra

Figs. 5 and 6 show, respectively, the solid-state infrared and Raman spectra of **4e**, as the prototypical case of a push–pull material, and those of the α,α' -bisphenyl end-capped bithiophene, taken as an example of a non-polar π -conjugated material. Let us summarize a few vibrational spectroscopic observations, of general validity, which differentiate the two types of π -conjugated systems (i.e. push–pull and non-polar):

- (i) It is already well-known that non-polar π -conjugated oligothiophenes display a rather simple Raman spectral fingerprint since only four lines (usually termed as lines A, B, C and D) are recorded with an overwhelming intensity in the 1600–1000 cm^{-1} region as compared with the remainder Raman-active normal modes predicted by the optical selections rules. Molecular dynamics calculations have shown that these characteristic Raman scatterings are associated to particular totally symmetric skeletal CC vibrations strongly related to the π -conjugation [23,24]. This fact has been explained in terms of the existence in this class of quasi one-dimensional systems of a strong electron–phonon coupling [24].
- (ii) On the other hand, push–pull π -conjugated NLO-phores show a more complex Raman spectrum, with a large number of lines with similar intensities, due, among other reasons, to the lost of molecular symmetry upon the asymmetric substitution of the end α -positions of the π -conjugated skeleton. Many of the Raman features arise from the extensive vibrational coupling of the skeletal motions of the π -conjugated spacer with stretching modes of the donor and acceptor end groups [9,11,21].
- (iii) As for the push–pull π -conjugated NLO-phores, the large molecular dipole moment directed from the acceptor to the donor makes that the same collective

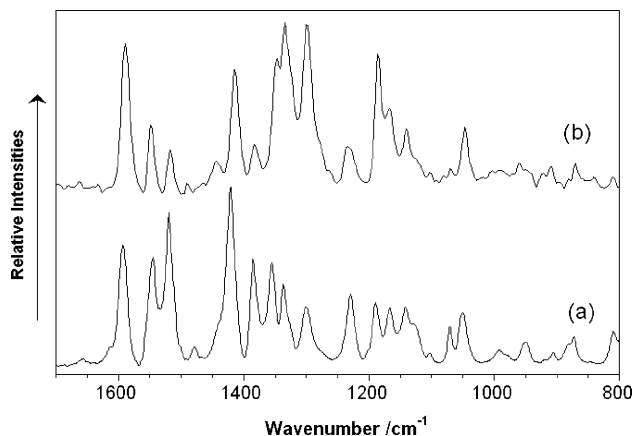


Fig. 5. Solid state FT-IR (a) and FT-Raman (b) spectra of **4e**, in the 1700–600 cm^{-1} spectral range.

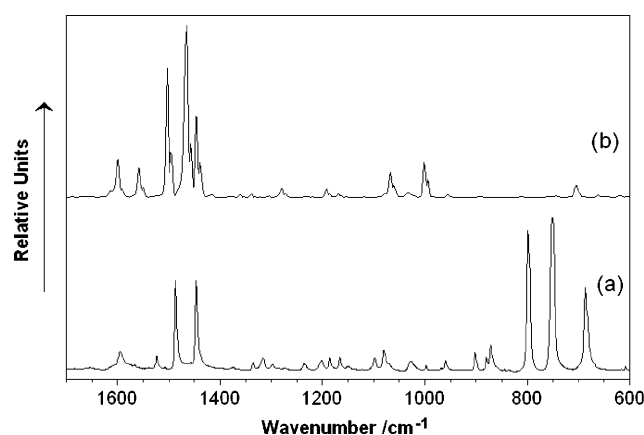


Fig. 6. Solid state FT-IR (a) and FT-Raman (b) spectra of the α,α' -bisphenyl end-capped bithiophene, taken as the prototypical case for a non-polar π -conjugated material, in the 1700–600 cm^{-1} spectral range.

skeletal vibrations of the π -conjugated path which give rise to the strong Raman lines experimentally observed to become also very active in the infrared, due to the sizeable fluxes of charge taking place along the oscillations of the strongly polarized alternating sequence of double/single CC bonds. This is not however the situation for the centrosymmetric non-polar oligothiophenes (i.e. either unsubstituted or end-capped), for which the mutual exclusion principle holds due to the existence of an inversion center in the middle of the system, so that Raman-active vibrations become undetectable in the infrared, and viceversa. Furthermore, for non-polar oligothiophenes, the out-of-plane $\gamma(\text{C-H})$ bending modes appearing around 800 cm^{-1} , are usually found to be by far the strongest infrared absorptions (Fig. 6). Thus, for the push–pull materials, the resemblance between the infrared and Raman spectra can be used as a proof that an effective ICT takes place [11,21].

Figs. 7 and 8 show the comparison between the infrared and Raman spectra of **4e** and the B3LYP/3-21G* model

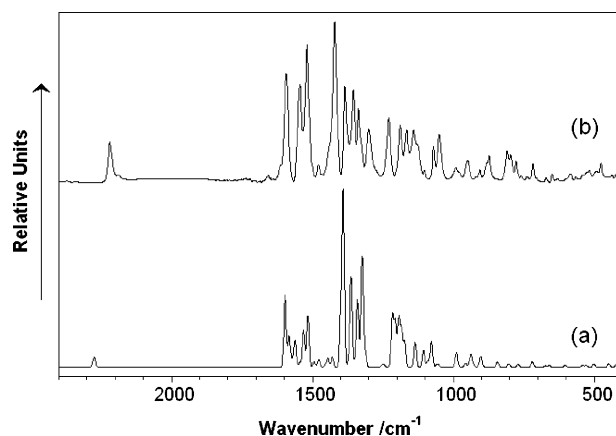


Fig. 7. Comparison between the theoretical B3LYP/3-21G* IR spectrum of **4e** (a) and the experimental one (b), in the 2400–400 cm^{-1} region.

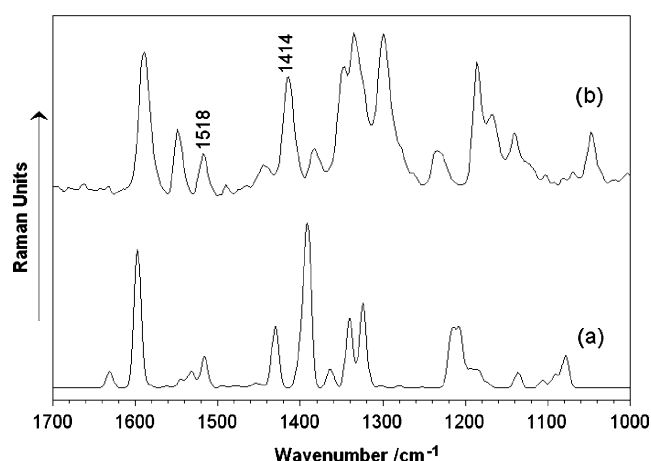


Fig. 8. Comparison between the theoretical B3LYP/3-21G* Raman spectrum of **4e** (a) and the experimental one (b), in the 1700–1000 cm^{-1} region.

spectra, respectively. The agreement between theory and experiments is quite satisfactory. Nonetheless, the complete and precise assignment of each IR and Raman band to particular vibrations is beyond the scope of our study. We will restrict our discussion only to the analysis of the most relevant vibrational features.

The infrared and Raman bands measured around 1590 cm^{-1} , arise from the overlap of two related vibrations, which are calculated to occur at 1597 and 1583 cm^{-1} ; the former is due to a ν_{ring} mode of the *N,N*-dimethylaniline

group strongly coupled with the $\nu(\text{C}=\text{C})$ stretching of the vinylenic bond connecting the donor to the bithienyl electron relay, while the latter is due to a parent ν_{ring} mode but this time located on the acceptor group (see their corresponding eigenvectors in Fig. 9). Calculations also indicate that the experimental lines at 1544 cm^{-1} (IR) and at 1548 cm^{-1} (Raman) mainly arise from the in-phase oscillation of the $\text{C}=\text{C}$ bonds of the 1,3-bis(dicyanomethylene)indane end group (although somewhat mixed with $\nu(\text{C}=\text{C})$ stretchings of the spacer and donor); whereas those near 1520 cm^{-1} (IR) and 1518 cm^{-1} (Raman) are to be attributed to the characteristic *line A* of the bithiophene spacer (although this time slightly mixed with a $\nu(\text{C}=\text{C})$ stretching mode of the acceptor). The last Raman line is measured at 1554 cm^{-1} for unsubstituted bithiophene; and thus the dispersion towards lower frequencies, by 36 cm^{-1} , of this particular skeletal stretching mode (which is strongly related to the π -electron degree of freedom) is indicative of the sizeable softening of the π -conjugated backbone upon appending electro-active donor and acceptor groups at the end α, α' -positions of the spacer.

The B3LYP/3-21G* eigenvectors plotted in Fig. 9 give support to the assignment of the experimental Raman scattering at 1414 cm^{-1} (which is computed at 1430 cm^{-1}) as the characteristic *line B* of the oligothiophenes since it is associated to a collective totally symmetric $\nu(\text{CC})$ stretching mode, mainly located on the bithienyl spacer, along which the conjugated $\text{C}=\text{C}$ bonds lengthen in-phase while

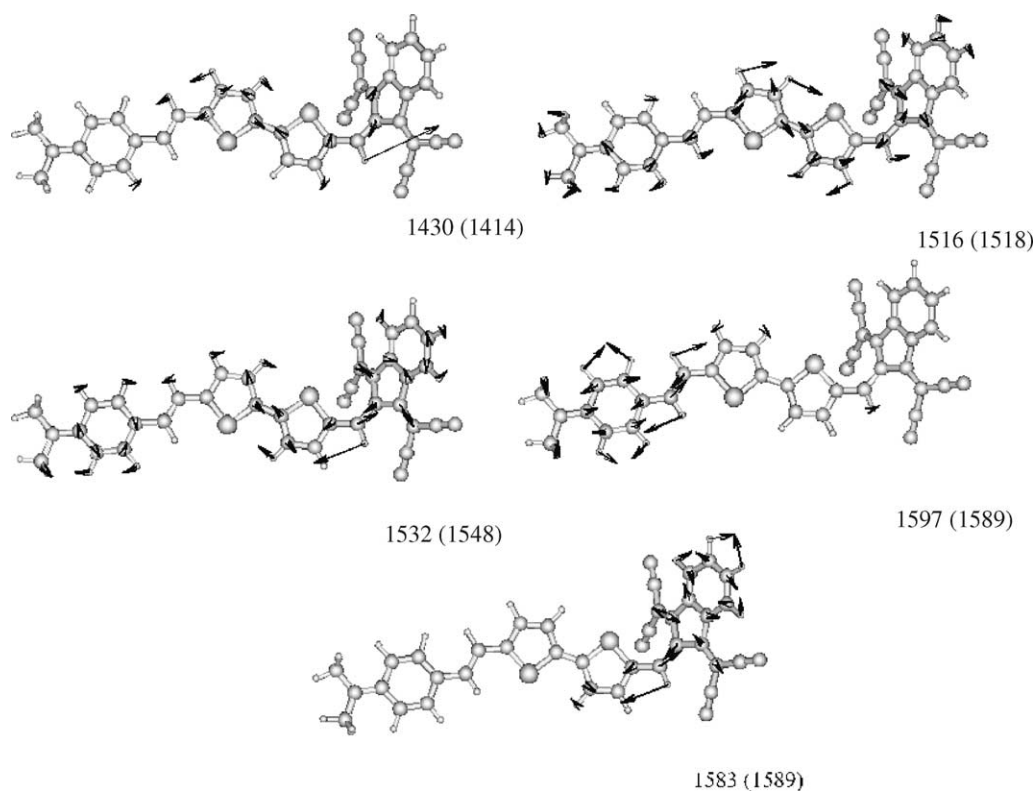


Fig. 9. Schematic B3LYP/3-21G* eigenvectors for the main skeletal vibrations of **4e** (quoted experimental and scaled theoretical frequencies are given in cm^{-1}).

the conjugated C–C bonds shrink in-phase. Thus, this skeletal vibration of **4e** mimics the evolution of the nuclear configuration of its π -conjugated path in passing from a heteroaromatic-like structure to a heteroquinonoid-like pattern, and it is commonly denoted as the ‘ECC mode’ in the formalism of the Effective-Conjugation-Coordinate theory [24]. The corresponding Raman line is measured at 1442 cm^{-1} for unsubstituted bithiophene. The downshift by 28 cm^{-1} of the ECC mode upon the attachment of the electron-donating *N,N*-dimethylaniline and the electron-withdrawing 1,3-bis(dicyanomethylidene)indane end groups to the bithienyl spacer is in full agreement with the predictions of the ECC theory [24], and also with the many experimental Raman data collected for the neutral and doped forms of the oligothiophenes [11–13,23–26]. In this regard, the strongest Raman line of the neutral (non-polar) form of a series of α,α' -dimethyl end-capped oligothiophenes [25] was found to occur $\approx 1480\text{ cm}^{-1}$ (which is characteristic of the pure heteroaromatic structure of the π -conjugated path), whereas it was found to largely shift downwards upon ionization of the π -conjugated system, splitting into two components at 1440 and 1420 cm^{-1} (being typical markers of the attainment of a heteroquinonoid-like pattern of the π -conjugated backbone) [26]. In addition, the relative intensities of these two Raman bands are indicative of the degree of quinoidization of the oligothiophene: that at 1440 cm^{-1} is stronger for the radical cationic species (for which the quinoidization mainly affects the middle part of the molecule), while that at 1420 cm^{-1} is stronger for the dicationic species (for which the quinoidization nearly extends over the whole molecule, due to the electrostatic repulsion between the two positive charges). This simple Raman spectral pattern has also been found for a novel class of oligothienoquinonoid materials showing electron-acceptor abilities and which were designed to bear a pure heteroquinonoid structure in their electronic ground state [27]. Turning to the **4e** NLO-phore, the B3LYP/3-21G* vibrational calculations show that the ECC mode undergoes a sizeable softening with respect to the unsubstituted π -conjugated spacer (i.e. in spite of its short chain length and large energy gap), spectroscopic observation which is in full agreement with the rather low B3LYP/6-31G* BLA values calculated for the two thiophene rings, and particularly for that linked to the acceptor (i.e. 0.015 and -0.006 Å , respectively).

The large involvement of the nitrile groups in the ICT is clearly evidenced by the sizeable dispersion towards lower frequencies, by $\approx 50\text{ cm}^{-1}$, of the $\nu(\text{CN})$ stretching modes of **4e**, recorded near 2219 cm^{-1} , as compared with the 2273 cm^{-1} frequency value measured for a non-conjugated dicyanomethane, CH_2CN_2 , model system (see Fig. 10).

The Raman study of this thiophene-based NLO-phore, aided by the B3LYP/3-21G* vibrational calculations, serves to illustrate the usefulness of Raman spectroscopy to judge, from the peak positions of lines A and B of the spacer and of

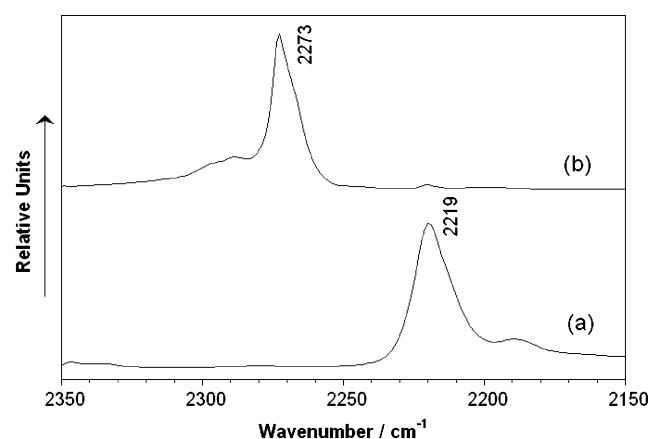


Fig. 10. IR bands due to the $\nu(\text{CN})$ stretching vibrations of **4e** (a) and of the non-conjugated CH_2CN_2 model (b) as solids.

the $\nu(\text{CN})$ stretching modes of the acceptor, about the effects of an efficient ICT on the π -conjugational properties and structure of a given chromophore.

4. Summary and conclusions

In summary, we have reported on the quantum chemical and spectroscopic study of a push–pull chromophore for second-order nonlinear optics built around a π -conjugated bithiophene moiety as the electron relay. The optimized DFT//B3LYP/6-31G* molecular geometry of this NLO-phore reveals an interesting difference with respect to the classical, and rather simplified view, of the chemists for this type of push–pull molecules in terms of resonant structures: while the thienyl unit linked to the electron-withdrawing group displays a pronounced quinonoid-like pattern, that directly attached to the donor still retain a partial aromatic-like structure. In addition, the B3LYP/6-31G* atomic charge distribution shows that the net negative charge over the 1,3-bis(dicyanomethylidene)indane acceptor is more than twice times higher than the positive charge over the *N,N*-dimethylaniline donor, being the π -conjugating electron relay strongly polarized since it bears $\approx 55\%$ of the net positive charge of the zwitterionic form of the NLO-phore.

The detailed analysis of the electronic absorption spectrum of the compound subject of research, performed within the framework time-dependent formalism of the DFT theory and from the DFT//B3LYP/6-31G* topologies of the molecular orbitals involved in the various one-electron excitations, shows that the band $\approx 700\text{ nm}$ (whose maximum undergoes a bathochromic shift with increasing polarity of the solvent) is due to the HOMO $\rightarrow$ LUMO transition, and has a genuine intramolecular charge-transfer character.

The NLO-phore has been also analyzed by FT-IR and FT-Raman spectroscopies. As a first result, the resemblance between its infrared and Raman spectra constitutes a proof of an effective ICT. The peak positions of a few specific

Raman scatterings of the bithienyl spacer, which are already known to be dependent on the degree of π -conjugation, have been identified with the help DFT//B3LYP/3-21G* vibrational calculations. The large redshifts underwent by these Raman lines in the NLO-phore as compared with the unsubstituted π -conjugated spacer are indicative of the sizeable softening of the molecular skeleton induced by the ICT. The side nitrile groups of the 1,3-bis(dicyanomethylidene)indane acceptor have been also found to sizeably contribute to the ICT, conclusion supported by the redshift (of $\approx 50 \text{ cm}^{-1}$) of the bands of the NLO-phore due to $\nu(\text{CN})$ stretching modes with respect to their peak positions in a non-conjugated CH_2CN_2 model system. The softening of the CN bonds is consistent with a significant lost of their triple bond character, as they participate in the transfer of electron density from the donor to the acceptor.

Acknowledgements

The present work was supported by the Ministerio de Ciencia y Tecnología (M.C.y.T.) of Spain through the research project BQU2000-1156. The group at the University of Málaga is also indebted to the Junta de Andalucía for partially funding its research activity (FQM-0159). J.C. thanks M.C.y.T. for a Ramón y Cajal position of chemistry at the University of Málaga, and M.C.R.D. is also grateful to M.C.y.T. for a personal grant. J.M.R., P.B. and J.R. would like to thank France-Telecom for financial support to the work at the University of Angers.

References

- [1] H.E. Katz, Z. Bao, S.L. Gilat, *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 359.
- [2] W.A. Schoonveld, J. Wildeman, D. Fichou, P.A. Bobbert, B.J. van Wees, T.M. Klapwijk, *Nature* 404 (2000) 977.
- [3] A.J. Makinen, I.G. Hill, T. Noda, Y. Shirota, Z.H. Kafati, *App. Phys. Lett.* 78 (2001) 670; J.H. Schon, Ch. Kloc, R.A. Laudise, B. Batlogg, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 12952.
- [4] R.L. Elsenbaumer, T. Skotheim, J.R. Reynolds, *Handbook of Conductive Polymers*, Dekker, New York, 1998. K. Müllen, W. Wegner, *Electronic Materials: the Oligomer Approach*, Wiley, Weinheim, 1998.
- [5] R.E. Martin, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 38 (1999) 1350.
- [6] J. Roncali, *Chem. Rev.* 97 (1999) 173.
- [7] J.-M. Raimundo, P. Blanchard, I. Ledoux-Rak, R. Hierle, L. Michaux, J. Roncali, *Chem. Commun.* 2000; 1597; J.-M. Raimundo, P. Blanchard, N. Gallego-Planas, N. Mercier, I. Ledoux-Rak, R. Hierle, L. Michaux, J. Roncali, *J. Org. Chem.* 67 (2002) 205.
- [8] F. Effenberger, F. Würthner, F. Steybe, *J. Org. Chem.* 60 (1995) 2082.
- [9] M. González, J.L. Segura, C. Seoane, N. Martín, J. Garín, J. Orduna, R. Alcalá, B. Villacampa, V. Hernández, J.T. López Navarrete, *J. Org. Chem.* 66 (2001) 8872; J. Casado, T.M. Pappenfus, L.L. Miller, K.R. Mann, E. Ortí, P.M. Viruela, R. Pou-Américo, V. Hernández, J.T. López Navarrete, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 2524.
- [10] M.Y. Balakina, J. Li, V.M. Geskin, S.R. Marder, J.-L. Brédas, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 9598.
- [11] V. Hernández, J. Casado, F. Effenberger, J.T. López, Navarrete, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 5105.
- [12] J. Casado, S. Hotta, V. Hernández, J.T. López, Navarrete, *J. Phys. Chem. A* 13 (1999) 816; V. Hernández, H. Muguruma, S. Hotta, J. Casado, J.T. López, Navarrete, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 735; V. Hernández, J. Casado, Y. Kanemitsu, J.T. López, Navarrete, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 6907.
- [13] J. Casado, L.L. Miller, K.R. Mann, T.M. Pappenfus, Y. Kanemitsu, E. Ortí, P.M. Viruela, R. Pou-Américo, V. Hernández, J.T. López, Navarrete, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 3872; J. Casado, L.L. Miller, K.R. Mann, T.M. Pappenfus, V. Hernández, J.T. López, Navarrete, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 3597.
- [14] J.K. Labanowski, J.W. Andzelm (Eds.), *Density Functional Methods in Chemistry*, Springer, New York, 1991.
- [15] W. Koch, M.C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* second ed. Wiley, Weinheim, 2001.
- [16] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople, *GAUSSIAN 98*, Revision A.7, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [17] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 1372.
- [18] A.P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 16502; G. Rauhut, P. Pulay, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 3093.
- [19] M.M. Francl, W.J. Pietro, W.J. Hehre, J.S. Binkley, M.S. Gordon, D.J. Defrees, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 3654.
- [20] W.J. Pietro, M.M. Francl, W.J. Hehre, D.J. Defrees, J.A. Pople, J.S. Binkley, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5039.
- [21] M.C. Ruiz Delgado, V. Hernández, J. Casado, J.T. López Navarrete, J.-M. Raimundo, P. Blanchard, J. Roncali, *Chem. Eur. J.* 9 (2003) 3670.
- [22] S. Hotta, K. Waragai, J. Mater. Chem. 1 (1991) 835; D. Fichou, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 571 and references therein.
- [23] V. Hernández, J. Casado, F.J. Ramírez, G. Zotti, S. Hotta, J.T. López, Navarrete, *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 9271; C. Moreno Castro, M.C. Ruiz Delgado, V. Hernández, Y. Shirota, J. Casado, J.T. López Navarrete, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 7163; C. Castro Moreno, M.C. Ruiz Delgado, V. Hernández, S. Hotta, J. Casado, J.T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 10419.
- [24] C. Castiglioni, J.T. López Navarrete, M. Gussoni, G. Zerbi, *Solid State Commun.* 65 (1998) 625. G. Zerbi, C. Castiglioni, M. Del Zoppo, *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, Wiley, Weinheim, 1998 p. 345. V. Hernández, C. Castiglioni, M. Del Zoppo, G. Zerbi, *Phys. Rev.* 50 (1994) 9815. E. Agosti, M. Rivola, V. Hernández, M. Del Zoppo, G. Zerbi, *Synth. Met.*, 100 (1999) 101.
- [25] J. Casado, V. Hernández, S. Hotta, J.T. López, Navarrete, *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 10419.
- [26] J. Casado, T.F. Otero, S. Hotta, V. Hernández, F.J. Ramírez, J.T. López Navarrete, *Opt. Mater.* 9 (1998) 82; J. Casado, V. Hernández, S. Hotta, J.T. López Navarrete, *Adv. Mater.* 10 (1998) 1258.
- [27] V. Hernández, S. Hotta, J.T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 2543; V. Hernández, S. Calvo Losada, J. Casado, H. Higuchi, J.T. López Navarrete, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 661; J. Casado, L.L. Miller, K.R. Mann, T.M. Pappenfus, H. Higuchi, E. Ortí, B. Milián, R. Pou-Américo, V. Hernández, J.T. López Navarrete, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 12380.

ARTÍCULO IV

“Vibrational and Quantum-Chemical Study of
Nonlinear Optical Chromophores Containing
Dithienothiophene as the Electron Relay”.

J. Casado, V. Hernández, O.K. Kim, J.M. Lehn,
J.T. López Navarrete, S. Delgado Ledesma, R. Ponce Ortiz,
M.C. Ruiz Delgado, Y. Vida and E. Pérez-Inestrosa.

Chem. Eur. J., 10 (2004) 3805.

Vibrational and Quantum-Chemical Study of Nonlinear Optical Chromophores Containing Dithienothiophene as the Electron Relay

Juan Casado,^[a] Víctor Hernández,^[a] Oh-Kil Kim,^[c] Jean-Marie Lehn,^[d]
Juan T. López Navarrete,^{*[a]} Salvador Delgado Ledesma,^[a] Rocío Ponce Ortiz,^[a]
Mari Carmen Ruiz Delgado,^[a] Yolanda Vida,^[b] and E. Pérez-Inestrosa^[b]

Dedicated to Professor Giuseppe Zerbi on the occasion of his 70th birthday in acknowledgement of his contributions to the field of vibrational spectroscopy of organic materials

Abstract: A series of nonlinear optical (NLO) donor–acceptor (D–A) chromophores containing a fused terthiophene, namely dithienothiophene (**DTT**), as the electron relay, the same donor group, and acceptors of various strengths, has been investigated by means of infrared and Raman spectroscopies, both in the solid state as well as in a variety of solvents, to evaluate the effectiveness of the intramolecular charge transfer from the electron-donor to the electron-acceptor end groups. The Raman spectral profiles of these NLO-phores measured from their dilute solutions have been found to be rather similar to those of the corresponding solids, and thus their intramolecular charge transfer (ICT) shows very little dependence on the solvent polarity. The experimental results obtained for the **DTT**-containing NLO-

phore with a 4-(*N,N*-dibutylamino)styryl end group as the donor and a 2,2-dicyanoethen-1-yl end group as the acceptor differ from those previously obtained for two parent “push–pull” chromophores with the same D–A pair but built-up around either a bis(3,4-ethylenedioxythienyl) (BEDOT) or a bithienyl (BT) electron relay. Vibrational spectroscopy shows that **DTT** is significantly more efficient as an electron relay than BT (which has the same number of conjugated C=C bonds) or BEDOT (which can be viewed as a rigidified version of BT on

account of noncovalent intramolecular interactions between heteroatoms of adjacent rings). Density functional theory (DFT) calculations have also been performed on these NLO-phores to assign their main electronic and vibrational features and to obtain information about their structures. An additional merit of these molecular materials was revealed by the infrared spectra of the **DTT**-based NLO-phores recorded at different temperatures. Thus, spectra recorded between –170 and 150 °C did not show any substantial change, indicating that the materials have a high thermal stability, which is of significance for their use as active components in optoelectronic devices.

Keywords: density functional calculations • IR spectroscopy • nonlinear optics • push–pull oligomers • Raman spectroscopy • vibrational spectroscopy

Introduction

The nonlinear optical (NLO) activity of push–pull chromophores is determined not only by the donor–acceptor (D–A) strengths of their end groups, but more subtly by conjugated electron relays. This is evident from the different relay activities observed for different π -conjugated relays, such as a polyene and an oligophenylene of the same chain length, bearing the same D–A pair; in a given solvent a larger red-shift of the low-energy absorption maximum, λ_{max} , is observed for polyenes than for oligophenylenes. Such a dispersion of the UV-visible absorption of the D–A chromophores becomes even more pronounced with increasing polarity of the solvent. This “positive solvatochromism” is regarded as

[a] Dr. J. Casado, Prof. Dr. V. Hernández,
Prof. Dr. J. T. López Navarrete, Eng. S. Delgado Ledesma,
Eng. R. Ponce Ortiz, Eng. M. C. Ruiz Delgado
Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias
Universidad de Málaga, 29071 Málaga (Spain)
Fax: (+34) 952-132000
E-mail: teodomiro@uma.es

[b] Y. Vida, Prof. Dr. E. Pérez-Inestrosa
Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias
Universidad de Málaga, 29071 Málaga (Spain)

[c] Dr. O.-K. Kim
Chemistry Division, Naval Research Laboratory, Washington DC
20375-5342 (USA)

[d] Prof. Dr. J.-M. Lehn
Chimie des Interactions Moléculaires, Collège de France
11 Place Marcelin Berthelot, 75005 Paris (France)

an indication of the molecular nonlinearity ($\mu\beta$) of the NLO chromophores.^[1–3]

Oligothiophenes are well recognized for their ability to act as relays, with efficiencies comparable to those of polyenes, which is ascribed to their lower resonance energy as compared to benzene. In fact, their conjugation effect could be even more pronounced than that of polyenes due to their rigid ring structures and the fact that adjacent units can adopt coplanar arrangements. Examination of the results from various studies on the relay efficiencies of oligothiophenes^[2] and oligophenylenes^[4,5] indicates that thiophene-based π -conjugated spacers make a more pronounced contribution to $\mu\beta(0)$ values than the oligophenylenes, and that whereas oligophenylenes attain a rapid saturation beyond a terphenyl unit, oligothiophenes show a strong tendency to increase $\mu\beta(0)$ with increasing number of thienyl units. In this regard, it is interesting to investigate the effectiveness of fused thiophenes as relays, since the rigidification of thienyl units (by cyclization) could favor π -conjugation and thus more effective charge-transfer in push–pull chromophores; this would be manifested in a bathochromic shift of the absorption bands and a strong solvatochromism compared to the corresponding flexible relays with the same number of units or π -electrons.^[6–8] A further fact that illustrates the effectiveness of fused thiophenes as relays is that their longest wavelength absorptions show an excellent linear correlation with the number of the thiophene rings, at least up to five units.^[9] Some of us have recently reported on the synthesis of D–A chromophores with a common donor group and acceptors of various strengths, containing a central π -conjugated dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]thiophene (**DTT**) electron relay, and on their solvatochromism and molecular nonlinearity.^[10]

Vis-NIR electronic absorption and IR and Raman spectroscopic measurements have been successfully used as complementary techniques to study many different classes of π -conjugated polymers and oligomers, systems which show strong electron-phonon coupling due to their quasi one-dimensional structures. Raman spectroscopy has been shown to be a particularly powerful tool for: i) estimating the degree of π -conjugation in the neutral state,^[11–13] ii) characterizing different types of charged defects in doped π -conjugated materials,^[14] and iii) analyzing the intramolecular charge transfer in push–pull π -conjugated NLO-phores.^[15,16] On the basis of the assumptions of effective conjugation coordinate (ECC) theory,^[17] the appearance of only a few overwhelmingly strong Raman bands is attributed to the existence of an effective electron-phonon coupling over the whole π -conjugated backbone. As for aromatic and heteroaromatic polyconjugated systems, the ECC vibrational coordinate takes the analytical form of a linear combination of ring C=C/C–C stretchings, and allows a distinction to be made between a benzenoid-type structure (usually that of the ground state) and a quinonoid-type structure (that corresponding to the electronically excited state or the oxidized species). The ECC model states that as the conjugation length (CL) increases, the totally symmetric normal modes of the neutral system mostly involved in the molecular dynamics of the ECC coordinate (i.e., those which give rise to

the few Raman bands observed experimentally) undergo sizeable frequency and intensity dispersions. Thus, changes in peak positions and relative intensities of Raman features among a given series of π -conjugated oligomers of increasing chain length are quite useful in evaluating the effective CL for such a family of homologous oligomers. On the other hand, when a π -conjugated system, and particularly an oligothiophene system, becomes photoexcited or oxidized (either chemically or electrochemically), quinonoid-like conjugational defects are typically created.^[18] These structural changes produce a significant downshift of the Raman bands associated with the π -conjugated skeleton. The evolution of the Raman spectral profile between the neutral and the various doped states is a useful tool for elucidating the type and size of charge carriers created upon oxidative doping.^[11–14]

The results we present herein consist of FT-Raman, FT-IR, and UV/Vis/NIR electronic absorption spectroscopic measurements on three NLO-phores built up around a **DTT** relay, both in the solid state and in a variety of solvents, along with supporting quantum-chemical calculations. The Raman features are compared for solids and solutes, and for the NLO-phores and some donor-substituted (**D–DTT**) or acceptor-substituted (**DTT–A**) model compounds, to analyze the degree of intramolecular charge transfer (ICT) from the donor to the acceptor groups. The Raman-active $\nu(\text{CN})$ stretching vibrations of the NLO-phores containing a dicyanomethylene moiety as the electron acceptor are expected to be particularly diagnostic of the degree of ICT. Density functional theory (DFT) calculations have also been carried out for guidance in the analysis of the electronic and vibrational spectra and to derive relevant molecular parameters regarding bond lengths and atomic charge distributions. Thus, the various measurements and theoretical data described herein significantly enhance our understanding of the electronic and geometric structures of this type of D– π –A systems, a subject of considerable current interest.

Results and Discussion

Synthesis and UV/Vis absorption maxima: The chemical structures of the NLO-phores and some model systems studied in this work are depicted in Figure 1, along with the abbreviations used to denote them herein. The three push–pull chromophores bear a 4-(*N,N*-dibutylamino)styryl end group as the donor and an acceptor derived from formaldehyde (**D₁–DTT–A₁**), malonitrile (**D₁–DTT–A₂**), or *N,N*-diethylthiobarbituric acid (**D₁–DTT–A₃**). Their synthesis has been reported in detail elsewhere.^[10] An established procedure, specifically the Vilsmeier reaction, was used to convert **DTT** into its α -monoformyl derivative, **DTT–A₁**, in good yield (83%). Introduction of the 4-(*N,N*-dibutylamino)styryl electron-donor, yielding **D₁–DTT**, was achieved by Wittig olefination of the monoaldehyde **DTT–A₁** by condensing it with 4-(*N,N*-dibutylaminobenzyl)triphenylphosphonium iodide in dichloromethane containing potassium *tert*-butoxide. The less soluble *E* isomer could be isolated in pure form from the semi-solid mixture of the *E* and *Z* isomers by precipita-

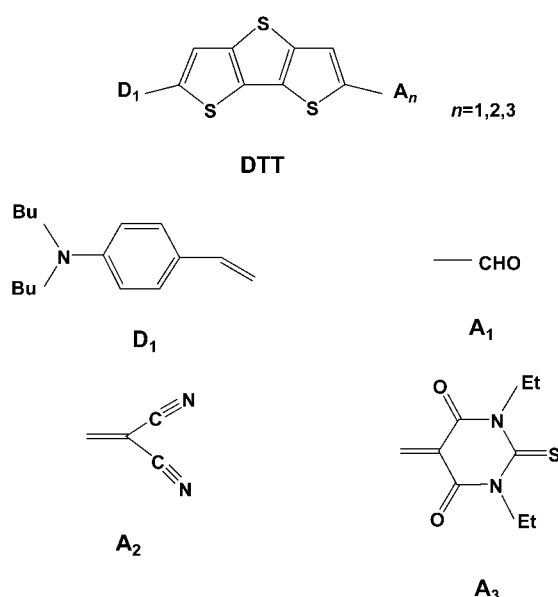


Figure 1. Chemical structures and associated abbreviations used throughout the text.

tion after washing with *n*-pentane. Alternatively, Knoevenagel condensation between malononitrile and **DTT-A₁** under acid-catalyzed (AcOH/NH₄OAc) conditions in toluene led to **DTT-A₂** in good yield (90 %).

Table 1 lists the UV/Vis absorption maxima, $\lambda_{\max}$, of the three push-pull chromophores in CH₂Cl₂ and DMF solutions, together with those of the unsubstituted **DTT** electron relay and the three model systems **D₁-DTT**, **DTT-A₁**, and **DTT-A₂**. As expected, the lowest energy absorption of the NLO-phores is increasingly red-shifted with increasing acceptor strength, reflecting the differences in the electronic transition associated with the ICT between the D and A groups. Among the three acceptors, **A₃** is the strongest, such that the electronic ground-state structure of **D₁-DTT-A₃** is, relatively speaking, the most polarized and that of **D₁-DTT-A₁** the least polarized. In other words, the contribution of the charge-separated form to the ground-state structure (see Figure 2) is greatest for **D₁-DTT-A₃** and smallest for **D₁-DTT-A₁**. The absorption data also show that in contrast to **D₁-DTT-A₁**, chromophores **D₁-DTT-A₂** and **D₁-DTT-A₃** exhibit solvatochromic behavior on going from CH₂Cl₂ to DMF that is at variance with the typical bathochromic shift or positive solvatochromism with increasing polarity of the solvent commonly observed for many classes

of push-pull chromophores based on other electron relays. This phenomenon could be explained in terms of greater ground-state polarization for the latter two NLO-phores, meaning that in **D₁-DTT-A₂** and **D₁-DTT-A₃** there is a comparatively larger contribution of the zwitterionic form in the ground-state structure, whereas a predominance of the neutral form is to be expected in the ground state of **D₁-DTT-A₁**.

Optimized geometries and electronic spectra: Figure 2 shows, from a simple chemical point of view, the two limiting resonance forms that contribute with different weights to the description of the electronic structure of a push-pull

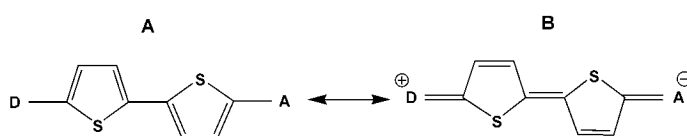


Figure 2. Neutral and charge-separated limiting resonance forms for the class of push-pull π -conjugated NLO-phores.

π -conjugated oligomer. In the neutral form, no ICT from the donor to the acceptor takes place, and the central spacer displays a fully aromatic structure. In the charge-separated form, however, one electron is fully transferred from the donor to the acceptor, and the π -conjugating spacer becomes fully quinoidized.

The main factors that determine the degree of polarization of the π -electron cloud of the spacer are: i) the strengths of the donor and acceptor end groups, ii) the chemical nature of the spacer (i.e., oligoene, oligothiophene, oligothienvinylene, etc.), and iii) the number of units in the π -conjugated chain. The first consequence of the existence of an efficient ICT in the push-pull oligomer is the appearance of a molecular dipole moment (generally large) directed from the acceptor to the donor, the magnitude of which is increased with increasing polarization of the molecule. A second consequence concerns the molecular geometry of the central spacer. At first glance, the actual electronic structure of a push-pull π -conjugated oligomer can be considered to result from a linear combination of the two limiting resonance forms plotted in Figure 2. The relative stability of the zwitterionic form with respect to the neutral form determines the weights of the contributions of these two canonical structures to the linear combination that describes the structure of the chromophore.

For a better understanding of the equilibrium molecular geometries and charge distributions of the three NLO-phores, we performed optimizations within the framework of DFT, based on B3LYP/6-31G** model chemistry. Figure 3 displays the main skeletal bond lengths for **D₁-DTT-A₁**, **D₁-DTT-A₂**, and **D₁-DTT-A₃** (those for **DTT**, **D₁-DTT**, **DTT-A₁**, and **DTT-A₂** are available upon request from the authors).

The theoretical data suggest that the conjugated C=C/C-C bonds of the acceptor subunit are mainly affected by the electronic interaction with the electron-withdrawing end

Table 1. UV/Vis absorption maxima ($\lambda_{\max}$) of the various compounds studied in this work, in CH₂Cl₂ and DMF solutions.

Compound	CH ₂ Cl ₂ ^[a]	DMF ^[a]
D₁-DTT-A₁	470	470
D₁-DTT-A₂	570	556
D₁-DTT-A₃	622	610
DTT	282, 290, 298	
D₁-DTT	408	410
DTT-A₁	354	354
DTT-A₂	432	432

[a] $\lambda_{\max}$ values in nm.

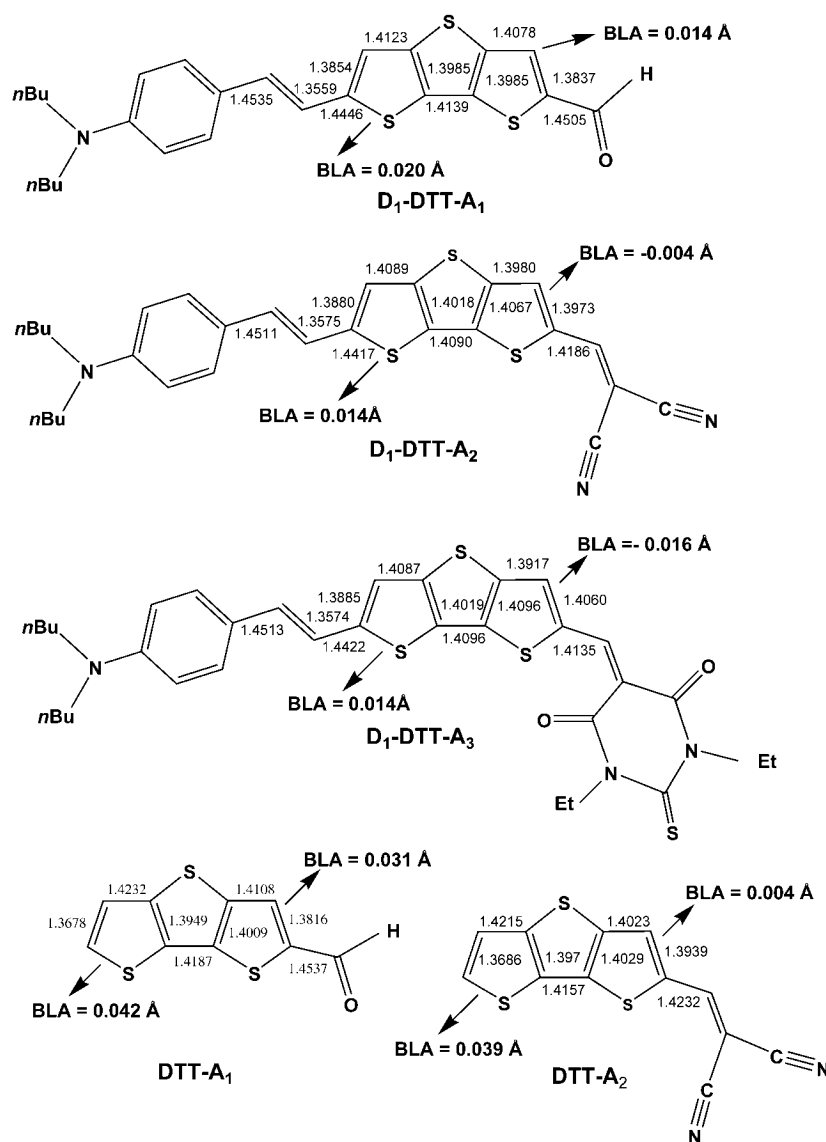


Figure 3. DFT/B3LYP/6-31 G** optimized skeletal bond lengths for **D₁-DTT-A₁**, **D₁-DTT-A₂**, **D₁-DTT-A₃**, **DTT-A₁**, and **DTT-A₂**.

group, whereas those of the donor subunit are less affected by the interaction with the electron-donating group. For **D₁-DTT-A₁**, the mean value of the successive single-double CC bond length alternation pattern (BLA) of the thienyl rings attached to the acceptor and to the donor amount to 0.014 and 0.020 Å, respectively, while the corresponding values for the other two NLO-phores are -0.004 and 0.014 Å (**D₁-DTT-A₂**) and -0.016 and 0.014 Å (**D₁-DTT-A₃**). These BLA values can be compared with the values computed for the other four systems: 0.045 Å (**DTT**), 0.042 and 0.026 Å (**D₁-DTT**), 0.031 and 0.042 Å (**DTT-A₁**), and 0.004 and 0.039 Å (**DTT-A₂**). Thus, the attachment of an acceptor group to the **DTT** relay induces a sizeable quinoidization of the acceptor-substituted thienyl ring (particularly for **DTT-A₂**, **D₁-DTT-A₂**, and **D₁-DTT-A₃**), although the geometrical modifications induced by the strong polarization of the π -electron cloud quickly decrease with distance from the acceptor end group. On the other hand, the attachment of the

4-(*N,N*-dibutylamino)styryl donor group to **DTT** gives rise to only moderate changes in the bond lengths and angles. We also observe that the C-S bond length varies significantly depending on the NLO-phore structure, mainly as a result of steric hindrance or electrostatic interactions with the substituents.

Contrary to the rather simplified general chemical description of the ground-state structure of a π -conjugated push-pull chromophore in terms of extreme Kekulé canonical forms such as those sketched in Figure 2 (i.e., with the neutral form displaying fully aromatic-like character over the whole π -conjugated path, and the zwitterionic form being characterized by a fully quinonoid-like reversed pattern), we observe that the DFT molecular geometry optimizations performed for these push-pull NLO-phores predict the coexistence of two different molecular domains within the π -conjugated spacer. This situation arises because of the stronger interaction of the **DTT** relay with the acceptor than with the donor, as a result of which the fused thienyl ring directly linked to the electron-withdrawing group displays a larger degree of quinoidization than that linked to the donor.

Figure 4 shows the natural bond orbital atomic charges on the donor and the acceptor end groups for the three NLO-phores, the whole π -conjugated electron relay, and each of the molecular domains hypothesized to lie within it. Each outermost thienyl unit of unsubstituted **DTT** is predicted to bear an overall charge of -0.491 *e* (i.e., without taking into account the sum of the 0.264 *e* NBO atomic charges on each hydrogen at the end α -positions), which is balanced by an atomic charge of 0.454 *e* on the central sulfur bridging the two innermost β -positions of the electron relay (NBO atomic charges for **DTT**, **D₁-DTT**, **DTT-A₁**, and **DTT-A₂** are available upon request from the authors). DFT/B3LYP/6-31 G** model chemistry reveals an interesting difference with respect to the rather simple charge distribution associated with the zwitterionic canonical form plotted in Figure 2. Thus, the natural bond orbital atomic charges on the donor and acceptor groups amount to 0.106 and -0.193 *e*, respectively, for **D₁-DTT-A₂**, and to 0.102 and -0.231 *e* in the case of the NLO-phore **D₁-**

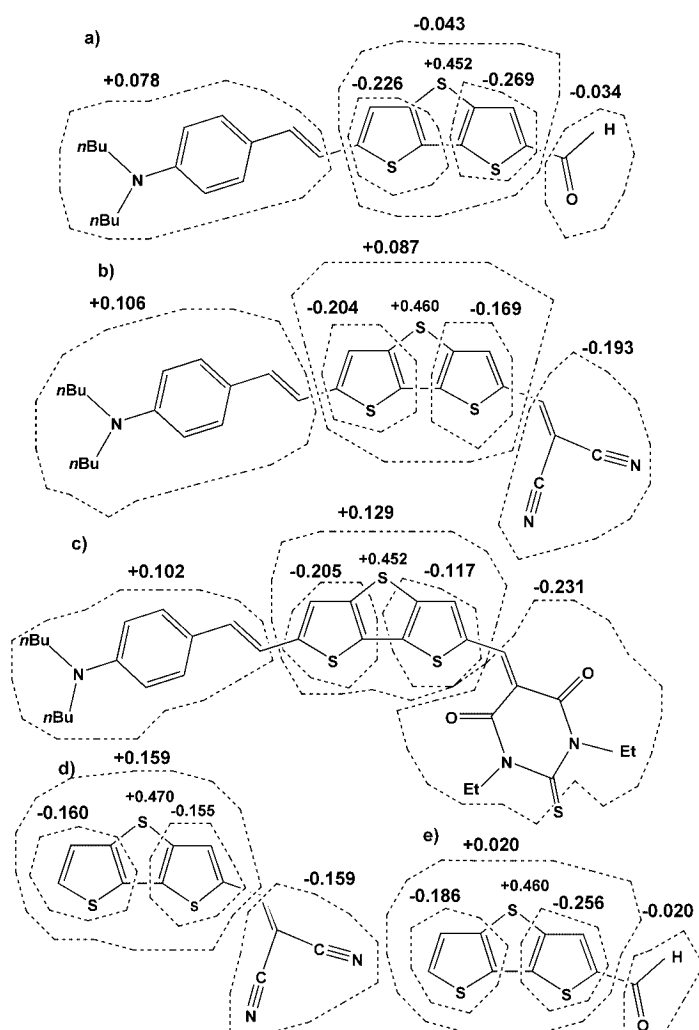


Figure 4. Natural bond orbital atomic charges for **D₁-DTT-A₁**, **D₁-DTT-A₂**, **D₁-DTT-A₃**, **DTT-A₁**, and **DTT-A₂** as deduced from their optimized DFT/B3LYP/6-31 G** molecular geometries.

DTT-A₃. Thus, B3LYP/6-31 G** calculations indicate that for these two push–pull systems the charge on the electron-withdrawing group is around twice that on the 4-(*N,N*-dibutylamino)styryl donor group, and that the π -conjugated electron relay is highly polarized since it bears up to 40–50 % of the net positive charge of the whole NLO-phore (0.087 *e* for **D₁-DTT-A₂** and 0.129 *e* for **D₁-DTT-A₃**). By looking at the net charges on the outermost thienyl units of the spacer, we notice that the **DTT** subunits attached to the donor and the acceptor bear –0.204 and –0.169 *e*, respectively, in the case of **D₁-DTT-A₂**, and –0.205 and –0.117 *e* in the case of **D₁-DTT-A₃**. These net charges can be compared with the aforementioned value of –0.491 *e* obtained for each thienyl ring of **DTT**, indicating that the electron relay interacts more strongly with the acceptor than with the donor. Finally, we also note that the central sulfur atom plays a minor role in the ICT since its NBO atomic charge amounts to 0.453 *e* for **DTT**, 0.452 *e* for **D₁-DTT-A₁**, 0.460 *e* for **D₁-DTT-A₂**, and 0.452 *e* for **D₁-DTT-A₃**.

To rationalize the evolution of the electronic absorption properties in the push–pull materials, the electronic spectra

of the three NLO-phores were calculated at the B3LYP/6-31 G** level within the framework of the time-dependent DFT (TDDFT) approach. TDDFT calculations predict one intense electronic transition at 2.58 eV (with oscillator strength $f = 1.29$), 2.16 eV ($f = 1.28$), and 2.10 eV ($f = 1.51$) for **D₁-DTT-A₁**, **D₁-DTT-A₂**, and **D₁-DTT-A₃**, respectively, in good accordance with the experimental data. In all the cases, this electronic absorption corresponds to the transition from the ground to the first excited state and is mainly described by one-electron excitation from the highest occupied molecular orbital (HOMO) to the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO). The intense absorption observed at 470 nm (2.64 eV) for **D₁-DTT-A₁**, at 570 nm (2.18 eV) for **D₁-DTT-A₂**, and at 622 nm (1.99 eV) for **D₁-DTT-A₃** is therefore assigned to the HOMO→LUMO one-electron promotion calculated to lie at around 2.2 eV.

The atomic orbital compositions of the frontier molecular orbitals are sketched in Figure 5. For the three NLO-phores

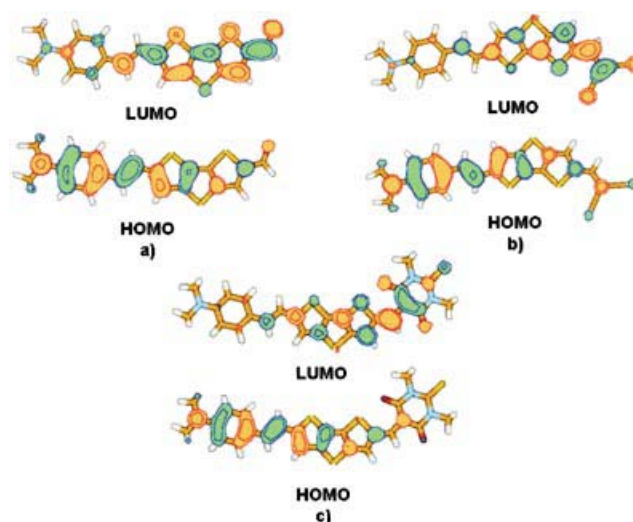


Figure 5. Electronic density contours (0.03 *e* bohr^{−3}), calculated at the B3LYP/6-31 G** level, for the HOMO and LUMO frontier molecular orbitals of **D₁-DTT-A₁**, **D₁-DTT-A₂**, and **D₁-DTT-A₃**.

studied in this work, the HOMO is of π nature and is delocalized along the CC backbone (with a small contribution from the thienyl unit linked to the acceptor group) and on the 4-(*N,N*-dibutylamino)styryl electron-donor group. In contrast, the LUMO in these three chromophores is concentrated on the acceptor and extends to the **DTT** electron relay. This is also the case for the three monosubstituted model systems: the HOMO topology in **D₁-DTT** greatly resembles those of the HOMOs in the push–pull NLO-phores, whereas the LUMOs in **DTT-A₁** and **DTT-A₂** are similar to those of **D₁-DTT-A₁** and **D₁-DTT-A₂**, respectively. Consequently, the HOMO→LUMO transition in the NLO-phores implies an electron density transfer from the more aromatic domain of the π -conjugating spacer, including the electron-donor group, to its more quinonoid side and to the electron-withdrawing group. The topology of the frontier molecular orbitals thus demonstrates the charge-transfer character of the HOMO→LUMO transition, and also

shows the HOMO–LUMO overlap in the middle of the **DTT** electron relay, which is a prerequisite for facilitation of the charge-transfer transition and, consequently, for increasing the nonlinear optical response.

The attachment of an acceptor group to the **DTT** backbone has important consequences, not only for the atomic orbital compositions, but also for the energies of the frontier molecular orbitals. In Figure 6, it can be observed that the

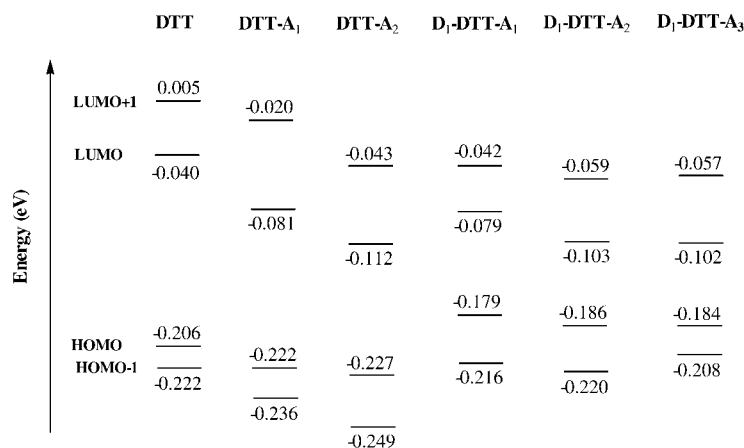


Figure 6. B3LYP/6-31 G** one-electron energies (ϵ_i) diagram showing the highest occupied and the lowest unoccupied molecular orbitals for all the molecules studied in this work.

attachment of an electron-withdrawing group, -CHO or -CH=C(CN)₂, to the **DTT** relay stabilizes both the HOMO and LUMO, by 0.016 and 0.041 eV, respectively, in the case of **DTT-A₁** and by 0.021 and 0.071 eV for **DTT-A₂**. In other words, the substitution of the end α -positions of the **DTT** relay with an electron-acceptor group lowers the relative energies of both the HOMO and LUMO, affecting the LUMO more than the HOMO, thus narrowing the HOMO–LUMO gap with respect to the unsubstituted π -conjugated system (i.e., this bandgap lowering is more pronounced the stronger the acceptor ability of the substituent). Upon monosubstitution of **DTT** with a 4-(*N,N*-dibutylamino)styryl donor group, both the HOMO and LUMO increase in energy, by 0.037 and 0.014 eV, respectively, thus giving rise to a slight bandgap narrowing. Finally, substitution of the two end α -positions of **DTT** with donor and acceptor end groups stabilizes the LUMO (by 0.039 eV in **D₁-DTT-A₁**, 0.063 eV in **D₁-DTT-A₂**, and 0.062 eV in **D₁-DTT-A₃**) and concomitantly destabilizes the HOMO (by 0.027 eV in **D₁-DTT-A₁**, 0.020 eV in **D₁-DTT-A₂**, and 0.022 eV in **D₁-DTT-A₃**), leading to an overall larger bandgap reduction than in the compounds **D₁-DTT**, **DTT-A₁**, and **DTT-A₂** (see Figure 6).

Experimental and theoretical IR and Raman spectra: In Figure 7, the IR and Raman spectral profiles of **D₁-DTT-A₂**, as a prototypical example of a push–pull chromophore, are compared with those of unsubstituted **DTT**, representing a nonpolar π -conjugated material. Some vibrational spectroscopic observations of general validity, which differentiate

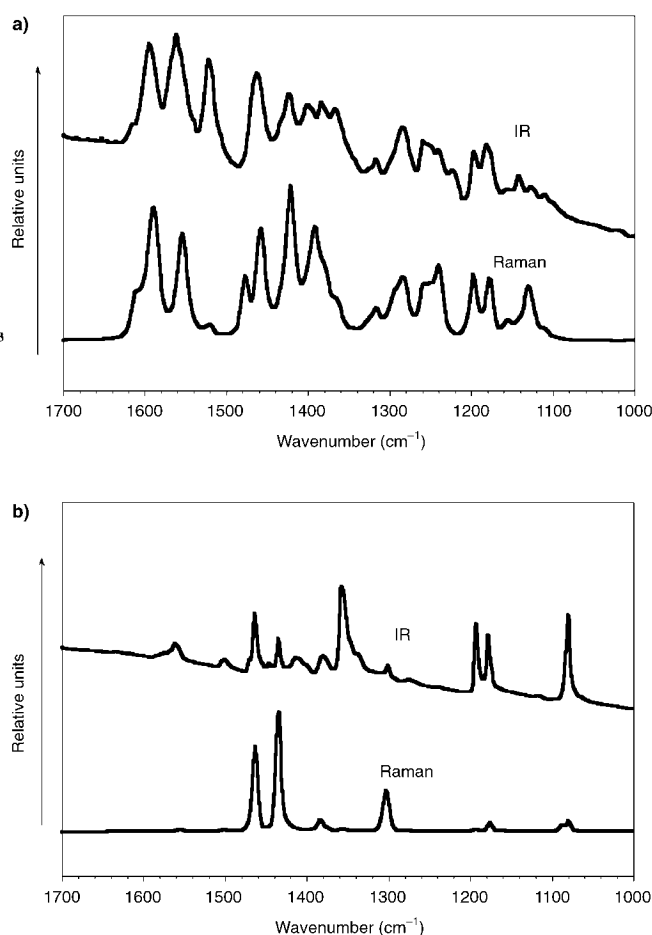


Figure 7. Comparisons of the IR and Raman spectra of: a) **D₁-DTT-A₂** as the prototypical example of a push–pull molecular material, and b) unsubstituted **DTT** as the prototypical example of the class of nonpolar π -conjugated materials.

the two classes of π -conjugated systems (i.e., push–pull and nonpolar), can be summarized as follows:

- 1) As mentioned in the introduction, the Raman spectra of the nonpolar π -conjugated oligomers are surprisingly simple. Only three or four overwhelmingly intense lines are observed in the 1600–1000 cm⁻¹ region, attributable to specific symmetrical skeletal C–C vibrations. This is due to strong electron–phonon coupling, which occurs in these systems due to their quasi one-dimensional structures (see the FT-Raman spectrum of **DTT** in Figure 7).^[11–17]
- 2) On the contrary, more than three or four strong scatterings are observed in the Raman spectra of the push–pull chromophores due to their low molecular symmetry. In general, the additional lines arise from vibrational coupling of the π -conjugating electron relay with stretching vibrations of the end groups (compare the FT-IR and FT-Raman spectra of **D₁-DTT-A₂** in Figure 7).^[15,16] The large molecular dipole moment directed from the acceptor to the donor imparts those vibrational normal modes of the π -conjugated backbone giving rise to the experimentally observed Raman bands with an extra-

large IR activity, due to the sizeable fluxes of charge induced along the strongly polarized alternating sequence of double/single C–C bonds. This is not the situation for the centrosymmetric nonpolar oligothiophenes; in these, the mutual exclusion principle holds due to the existence of an inversion center in the middle of the molecule, as a result of which Raman-active vibrations become almost undetectable in the IR spectrum, and vice versa. Furthermore, the out-of-plane $\gamma(\text{C–H})$ bending vibrations, appearing near 800 cm^{-1} , are usually by far the strongest infrared absorptions for the nonpolar oligothiophenes (see the FT-IR spectrum of **DTT** in Figure 7). Thus, for the push–pull materials, the resemblance between the IR and Raman spectral profiles can be considered as proof that an effective ICT takes place.^[15–16]

Let us now consider the vibrational spectroscopic analysis of the compounds studied in this work. Figure 8 shows the IR and Raman spectra of **DTT–A₁** and **DTT–A₂**, while those of the π -conjugated **DTT** moiety are depicted in Figure 7. The Raman spectrum of **DTT** displays three strong scatterings at 1464 , 1436 , and 1303 cm^{-1} ; of these, the former arises from a totally asymmetric $\nu_{\text{asym}}(\text{C=C})$ stretch-

ing mode of the outermost thienyl units and is related to the commonly termed “line A” in α -linked oligothiophenes,^[11–13] while the second is due to a *collective oscillation of the whole alternating sequence of C=C/C–C bonds*, during which all π -conjugated C=C bonds lengthen in-phase while all π -conjugated C–C bonds shrink in-phase, which is denoted as the “ECC mode” or “line B” for linear oligothiophenes^[11–13] (the corresponding eigenvectors are plotted in Figure 9).

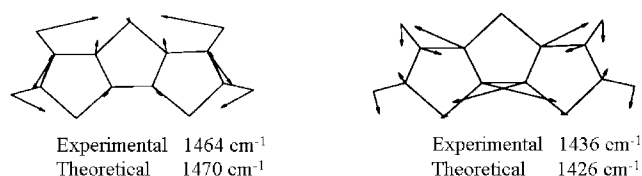


Figure 9. Schematic B3LYP/6-31 G** atomic vibrational displacements associated with the two strongest Raman lines of **DTT** experimentally measured at 1464 and 1436 cm^{-1} (quoted frequency values correspond to the theoretical ones scaled down by a factor of 0.96).

The *collective skeletal mode*, which gives rise to the strong Raman line B, mimics the change of the nuclear configuration of the π -conjugated system on going from a *heteroaromatic-like* pattern to a *heteroquinonoid-like* one, and its frequency allows analysis of the “softening” of the π -conjugated backbone, along a bunch of related NLO-phores, induced by the ICT.^[15,16]

Figure 8 shows the IR and Raman spectral profiles of **DTT–A₁** and **DTT–A₂**. The strong IR and Raman features of **DTT–A₁** at 1650 cm^{-1} , due to the aldehyde $\nu(\text{C=O})$ stretching, are no longer seen after replacing the **A₁** acceptor by the dicyanoethylene group **A₂**. On the other hand, new IR and Raman bands measured for **DTT–A₂** at 2218 and 1570 cm^{-1} can be attributed to the $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ stretchings and the vinylenic $\nu(\text{C=C})$ stretching, respectively, of the $\text{C}(\text{CN})_2$ moiety connected to the **DTT**. In full accordance with the predictions of the ECC model, we also observe that the peak position of the strongest Raman line B, measured at 1436 cm^{-1} for **DTT**, is red-shifted as the π -conjugated path is extended, appearing at 1429 cm^{-1} for **DTT–A₁** and at 1431 cm^{-1} for **DTT–A₂**, as a consequence of the “softening” of the molecular backbone caused by the attachment of the acceptor to the **DTT** spine. On the other hand, line B appears at nearly the same position for **D₁–DTT** (1435 cm^{-1}) and unsubstituted **DTT** (1436 cm^{-1}), indicating that the attachment of a single 4-(*N,N*-dibutylamino)styryl donor group does not significantly improve the overall π -conjugation.

The Raman spectra of the various NLO-phores (obtained in the form of pure powders) are compared with the corresponding B3LYP/6-31 G** model spectra in Figure 10. The agreement between theory and experiment is remarkably satisfactory for all the compounds. Nonetheless, a complete assignment of the IR and Raman bands of each NLO-phore to particular vibrations is beyond the scope of our analysis. We will restrict our discussion only to the most relevant observations.

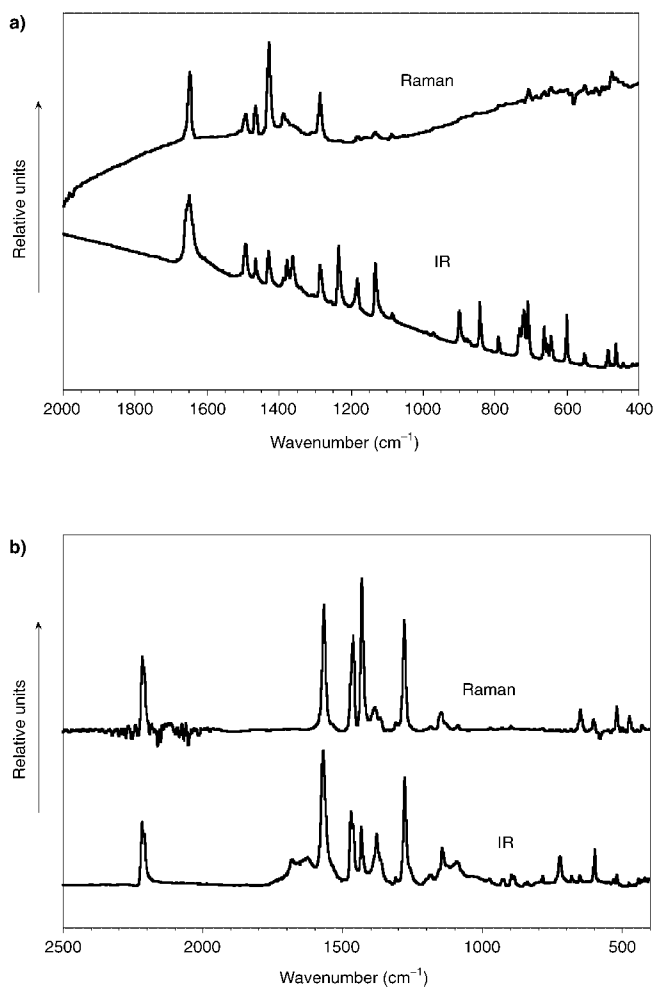


Figure 8. IR and Raman spectral profiles of: a) **DTT–A₁** and b) **DTT–A₂**.

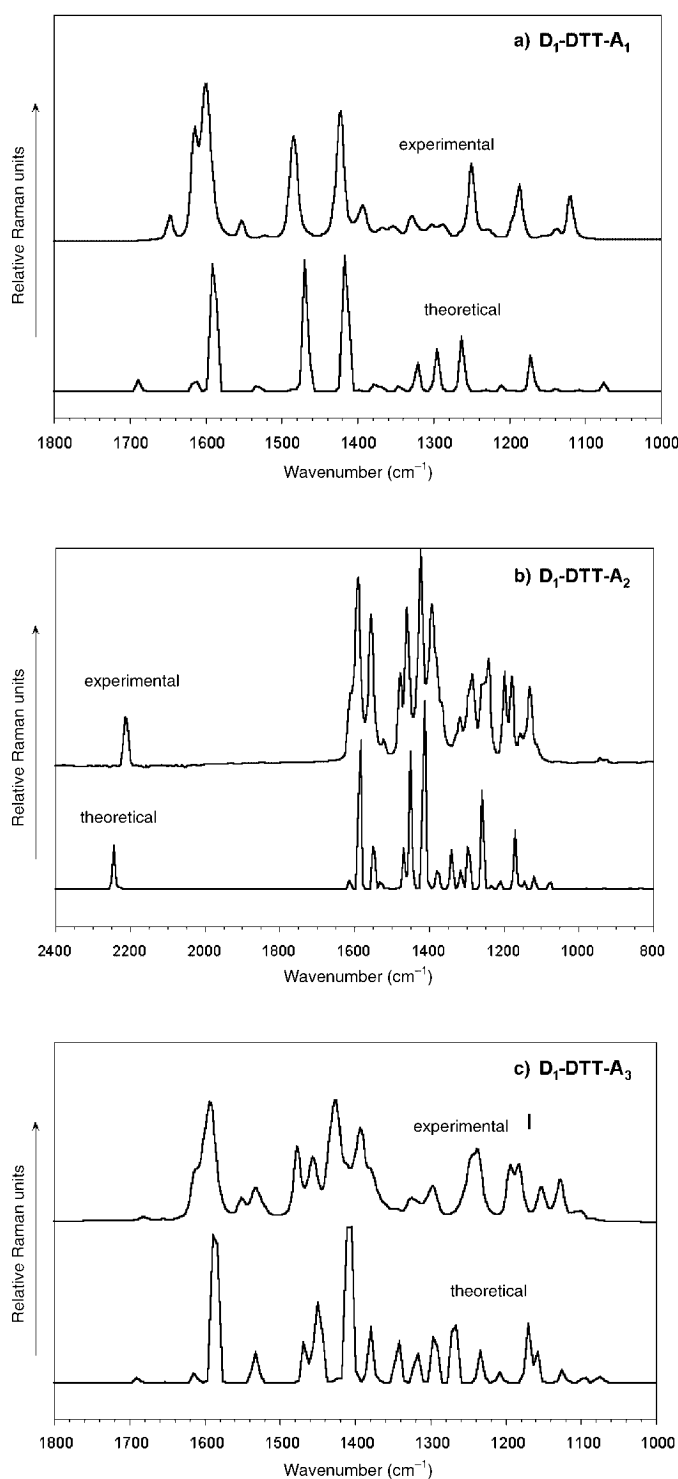


Figure 10. Comparison between the experimental and DFT//B3LYP/6-31 G** theoretical Raman spectra of a) **D₁-DTT-A₁**, b) **D₁-DTT-A₂**, and c) **D₁-DTT-A₃**.

The strong Raman line at 1600 cm⁻¹ (**D₁-DTT-A₁**), 1590 cm⁻¹ (**D₁-DTT-A₂**), and 1592 cm⁻¹ (**D₁-DTT-A₃**) is due to a $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ring}}$ stretching of the 4-*N,N*-dibutylaniline group extensively mixed with the $\nu(\text{C}=\text{C})$ stretching of the vinylene bond between the donor and the **DTT** relay. The high intensity of this Raman scattering proves the sizeable

contribution of the 4-*(N,N*-dibutylamino)styryl group to the ICT, while its 8–10 cm⁻¹ red-shift on going from **D₁-DTT-A₁** to **D₁-DTT-A₂** and **D₁-DTT-A₃** is due to the increasing acceptor strengths of the **A₂** and **A₃** substituents.

The B3LYP/6-31 G** eigenvectors reveal that the strong Raman lines measured at 1422 cm⁻¹ for **D₁-DTT-A₁**, 1422 cm⁻¹ for **D₁-DTT-A₂**, and 1426 cm⁻¹ for **D₁-DTT-A₃** (computed at 1415, 1413, and 1408 cm⁻¹, respectively) arise from the same collective $\nu(\text{C}=\text{C})$ stretching vibration that gives rise to *line B*. The red-shift of the “ECC mode” upon attaching the electron-donating 4-*(N,N*-dibutylamino)styryl group and the electron-withdrawing end groups of various strengths (i.e., aldehyde, dicyanovinylene, and thiobarbituric acid) to the **DTT** relay is in full agreement with the predictions of the ECC model,^[17] and with what is found experimentally for neutral and doped oligothiophenes.^[13,14] Thus, for the neutral (non-polar) forms of a homologous series of α,α' -dimethyl end-capped oligothiophenes, the strongest Raman scattering was found at around 1480 cm⁻¹ (a characteristic Raman marker of a *heteroaromatic*-like pattern of the π -conjugated backbone), and upon oxidation of the oligomers this was markedly down-shifted and split into two components at around 1440 and 1420 cm⁻¹ (typical markers of the attainment of a *heteroquinonoid*-like pattern of the π -conjugated path). The relative intensities of these two doping-induced Raman scatterings depend on the degree of quinoidization of the π -conjugated backbone: that near 1440 cm⁻¹ is stronger for the radical cationic species (for which the quinoidization mainly affects the inner units of the oligomer),^[14a] while that near 1420 cm⁻¹ becomes stronger for the dicationic species (for which the quinoidization nearly extends over the whole chain due to the repulsion between the two positive charges).^[14b] Such a simple Raman spectral profile has also been found for a novel class of oligothiophenes bearing a pure heteroquinonoid structure in their electronic ground states.^[13e,14g] The softening of the ECC mode for the three NLO-phores by around 12 cm⁻¹ with respect to its peak position in unsubstituted **DTT** is consistent with the net BLA value calculated for each fused-oligothienyl spacer as a whole: 0.0442 (**DTT**), 0.0186 (**D₁-DTT-A₁**), 0.0069 (**D₁-DTT-A₂**), and 0.0032 Å (**D₁-DTT-A₃**), indicative of the sizeable degree of quinoidization in the push-pull chromophores.

We also observe that *line B* appears at a lower frequency in **D₁-DTT-A₂** (1422 cm⁻¹) than in a parent NLO-phore bearing the same D–A pair but attached to a bithienyl spacer (1428 cm⁻¹).^[16a] Recall that the second NLO-phore displays an *anti*-arrangement of the two thienyl units (i.e., a coplanar structure favoring overlap between the 2p_z orbitals of the C atoms at the innermost α -positions of the electron relay, thus allowing for a more effective ICT). On the contrary, the outermost thienyl units in **D₁-DTT-A₂** display a *syn*-configuration, which is less favorable for π -conjugation, and thus it follows that the bridging of the innermost β -positions by a sulfur atom leads to a significant improvement in the properties of the relay as compared to the case of bi-thienyl, as shown by the more pronounced softening of the π -conjugated backbone upon attachment of the same D–A pair.

The large involvement of the two nitrile groups of the **A**₂ acceptor group in the overall ICT is clearly evidenced by the sizeable displacement towards lower frequencies, by around 50 cm⁻¹, of the Raman-active ν(CN) stretching vibrations of **D**₁-**DTT**-**A**₂ (2211 cm⁻¹) and **DTT**-**A**₂ (2217 cm⁻¹), as compared with the value of 2265 cm⁻¹ measured for a nonconjugated dicyanomethane model system (see Figure 11).

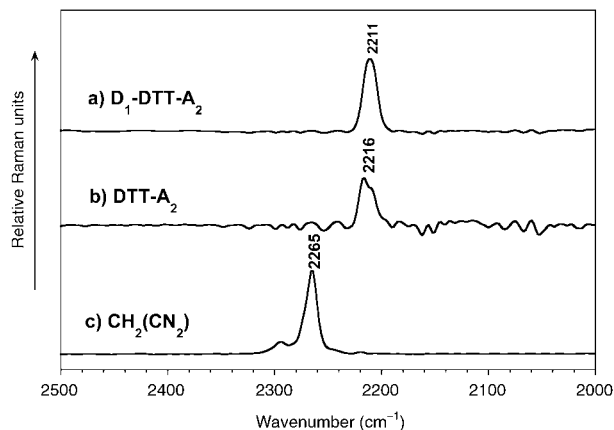


Figure 11. Raman bands due to the ν(CN) stretching modes of a) **D**₁-**DTT**-**A**₂, b) **DTT**-**A**₂, and c) **CH**₂(**CN**)₂ as pure solid samples.

IR and Raman spectra of the NLO-phores as solutes in dilute solutions: Figure 12 shows a comparison of the Raman spectra of **D**₁-**DTT**-**A**₁ obtained from a pure solid sample and from dilute solutions in CH₂Cl₂ and DMF (after subtracting the Raman scatterings of the corresponding solvent as appropriate). It can be noted that the vibrational spectral fingerprints of the two solutes are nearly superimposable on that recorded for the solid. In this regard, the main differences in peak positions of the Raman features do not exceed a 6 cm⁻¹ blue-shift (see Table 2). It can also be noted that the relative intensities of the most prominent features remain almost unaffected in the three different environments. These spectroscopic data reveal that there is not a substantial loss of ICT for these **DTT**-containing chromophores on going from solids to solution. Nonetheless, the polar donor and acceptor end groups are expected to under-

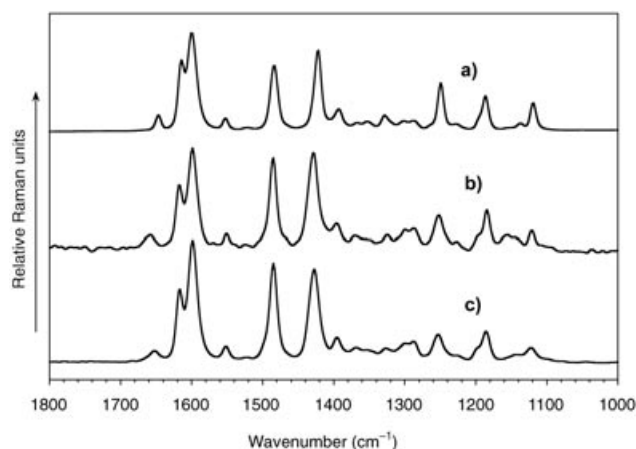


Figure 12. Raman spectral profiles of **D**₁-**DTT**-**A**₁ a) as a pure solid sample, b) in dilute CH₂Cl₂ solution, and c) in dilute DMF solution.

Table 2. Comparison between the frequencies (in cm⁻¹) of the Raman bands measured for **D**₁-**DTT**-**A**₁ in the solid state and in dilute CH₂Cl₂ and DMF solutions in the 1700–1000 cm⁻¹ range.

Solid-state	Dilute CH ₂ Cl ₂ solution	Dilute DMF solution
1647	1658	1653
1614	1617	1617
1600	1599	1599
1553	1551	1552
1522	1525	1522
1484	1485	1485
1422	1429	1428
1393	1396	1396
1367	1371	1369
1353	1356	1354
1329	1325	1327
1302	1300	1299
1288	1287	1288
1250	1252	1253
1228	1227	1227
1187	1185	1186
1137	1146	1142
1119	1121	1122

go some conformational distortions upon dissolution due to interactions with the solvents.

The Raman analysis of **D**₁-**DTT**-**A**₂ in solution (the results for which are similar to those reported above for **D**₁-**DTT**-**A**₁) is, however, in contrast to previous findings for two related push–pull chromophores with the same D–A pair but bearing either a bis(3,4-ethylenedioxythienyl) (BEDOT) or a bithienyl (BT) π-conjugated spacer instead of the **DTT** electron relay.^[16a] In that previous study, we observed that all Raman-active vibrations appearing between 1700 and 1250 cm⁻¹, among them those strongly related to the π-conjugated path, underwent a sizeable blue-shift (in some cases by more than 25 cm⁻¹) upon removing the solid-state packing forces and when solute–solvent interactions came into play (spectral differences were particularly significant for the BT-containing NLO-phore, due to the lack of rigidifying noncovalent S⋯O intramolecular interactions that exist between the adjacent rings of the BEDOT spacer). Following the same reasoning as in the above section on the Raman analysis of the NLO-phores as solids, the large up-shifts of the skeletal Raman vibrations upon dissolution observed for the BT- and BEDOT-containing chromophores were ascribed to a partial loss of overall π-conjugation of the system due to sizeable conformational distortions from coplanarity, not only of the electron-donating and electron-withdrawing end groups (as occurs for **D**₁-**DTT**-**A**₁, **D**₁-**DTT**-**A**₂, and **D**₁-**DTT**-**A**₃), but also of the two thienyl or EDOT subunits of the π-conjugated spacer.^[16a]

In conclusion, comparison of the Raman data obtained for the three **DTT**-containing NLO-phores studied here as solutes and as pure solids shows that their degree of ICT is almost unaffected by the solvent polarity. This must be ascribed not only to their rigid structures and to the effectiveness of **DTT** as an electron relay, but also to the large ground-state polarization through zwitterionic contributions.

Evolution of the FT-IR spectra with temperature: Figure 13 displays the evolution of the FT-IR spectrum of **D**₁-**DTT**-

A₁ with increasing temperature from -170°C to 150°C (103 K to 423 K); intermediate points at 90°C , 0°C , -60°C , -100°C , and room temperature ($\approx 20^{\circ}\text{C}$) were also analyzed.

The selected spectra shown in Figure 13 exhibit rather systematic trends, which are common to all the NLO-phores studied. No drastic spectral changes are seen for any of the

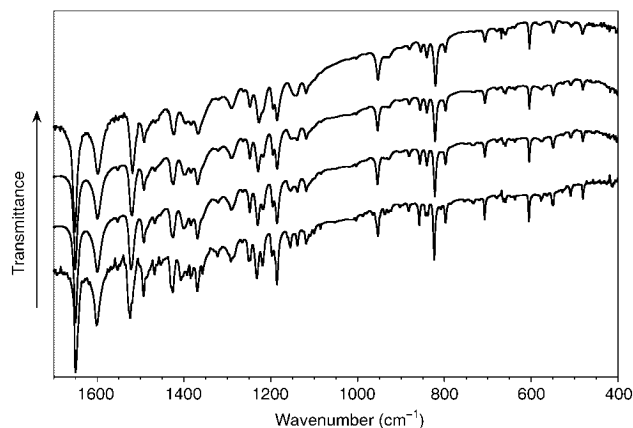


Figure 13. FT-IR spectra of **D**₁-**DTT**-**A**₁ measured at various temperatures; from bottom to top: -170°C , 0°C , RT, 150°C .

compounds before the maximum temperature is reached, and the FT-IR spectra reversibly recover their profiles throughout the whole temperature range examined. We also observe that at low temperatures the widths of the infrared bands neither substantially narrow nor split into well-resolved components, as would be expected for highly crystalline systems.

An opposite spectroscopic/thermal behavior was previously found for the series of crystalline α,α' -dimethyl end-capped oligothiophenes: i) the infrared absorptions of the dimer and trimer became substantially broader in the proximity of their respective melting points due to crystal disorder and subsequent loss of molecular symmetry in the melt caused by the rotations of the thiophene rings around the different inter-ring C–C bonds; ii) at low temperatures, some of the infrared bands were clearly resolved into sharp peaks due to the hindered internal rotation and the well-ordered intermolecular interactions induced by the close molecular packing.^[20]

Finally, the thermo-spectroscopic infrared absorption study of these **DTT**-containing NLO-phores indicates that, at least at the molecular scale, they could be used as active components for nonlinear optical (NLO) devices, which must be thermally stable at continuous working temperatures of about 80°C .^[21,22]

Summary and Conclusions

In summary, we have described the synthesis of some π -conjugated molecular materials containing a dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]thiophene backbone with either an electron-donating 4-(*N,N*-dibutylamino)styryl group or an electron-withdrawing carbaldehyde or 2,2-dicyanoethen-1-yl group covalently attached to one of its end α -positions. These materials com-

plete a previously reported series of push–pull chromophores built around a rigid **DTT** (i.e., fused terthienyl) electron relay and bearing the same donor and acceptors of various strengths. Molecular geometry optimizations performed at the DFT//B3LYP/6-31 G** level reveal an interesting result, which is in contrast with the classical view of push–pull molecules of this type in terms of resonance structures: the thienyl ring linked to the electron acceptor displays a partial quinonoid-like structure, while that directly connected to the electron donor retains a partial aromatic-like structure. Moreover, the equilibrium charge distributions derived from natural bond order (NBO) analysis of their optimized DFT//B3LYP/6-31 G** molecular geometries indicate that the net negative charge on the acceptor is around twice as high as the positive charge on the 4-(*N,N*-dibutylamino)-styryl donor, that the **DTT** electron relay is highly and asymmetrically polarized since it bears nearly 40–50 % of the net positive charge of the whole NLO-phore, and that the charge on the **DTT** subunit attached to the donor is always higher than that on the **DTT** subunit attached to the acceptor. The theoretical electrostatic picture of these NLO-phores also reveals that the central sulfur atom connecting the innermost β -positions of the fused terthienyl spine plays a minor role in the intramolecular charge transfer between the D/A end groups since it bears nearly the same NBO atomic charge in all of the compounds.

The three D- π -A systems studied in this work show an intramolecular charge-transfer band in the 450–600 nm spectral region, which is essentially unaffected by the solvent polarity. The topologies and relative energies of the molecular orbitals have been studied by means of TDDFT//B3LYP/6-31 G** calculations, which revealed that the HOMO–LUMO energy gaps account for the observed ICT electronic absorptions, from the donor group, including its nearest thienyl ring, to the acceptor and the thienyl unit to which it is linked.

The compounds have also been analyzed by means of IR and Raman spectroscopies in the solid state as well as in dilute solutions. As a first result, the close resemblance between the IR and Raman spectral profiles of the D- π -A systems constitutes proof of a very effective intramolecular charge transfer. The π -conjugated **DTT** spacer gives rise to some characteristic collective vibrational normal modes (usually termed *ECC modes* in effective conjugation coordinate theory),^[17] during which changes in the molecular polarizability are quite significant. In the case of push–pull molecules, these Raman-active normal modes are also seen with high intensity in the IR spectra because of the significant polarization of the π -conjugated backbone due to the presence of polar D/A end groups. The high intensities of these IR-active vibrations can be attributed to the large fluxes of charge along the alternating sequence of C=C/C–C bonds during the *collective ECC skeletal oscillations*, which give rise to very large molecular dipole moment variations directed along the chain axis. The Raman spectroscopic data demonstrate that the rigidification of the innermost β -positions of the **DTT** electron relay through covalent bonds with a central sulfur atom improves the effectiveness of the intramolecular charge transfer with respect to related chromo-

phores built up around either bis(3,4-ethylenedioxythienyl) (BEDOT) or bithienyl (BT) spacers and bearing similar end D/A pairs.

Only very subtle differences in the Raman spectra of these DTT-containing NLO-phores as solutes and as pure solids were noted, which can be taken as an indication that the strong π -conjugation renders conformational distortions from coplanarity upon dissolution almost negligible. Finally, the FT-IR spectral profiles of the D- π -A systems recorded for solid samples at various intermediate temperatures between -170 and 150°C did not show any substantial changes. This indicates that, at least on the molecular scale, the materials have good thermal stability, which is of significance for their use as active components in practical optoelectronic devices.

Experimental and Theoretical Details

^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded from samples in CDCl_3 solution on a Bruker WP-200 SY spectrometer operating at 200 and 50 MHz, respectively, using the solvent residual signal as a reference standard. EI mass spectra were recorded on a Hewlett Packard 5988 A mass spectrometer operating at 70 eV. UV/VIS/NIR absorption spectra were recorded on a Perkin-Elmer Lambda 19 spectrometer.

Fourier transform infrared absorption (FT-IR) spectra were recorded on a Bruker Equinox 55 spectrometer. Compounds were ground to a powder and pressed into KBr pellets. Spectra were collected with a spectral resolution of 2 cm^{-1} , and the mean of 50 scans was obtained. Interference from atmospheric water vapor and CO_2 was minimized by purging the instrument with dry argon prior to the data collection. FT-Raman spectra were collected in a back-scattering configuration on a Bruker FRA106/S apparatus coupled to an Nd:YAG laser source ($\lambda_{\text{exc}} = 1064\text{ nm}$). The operating power for the exciting laser radiation was kept to 100 mW in all the experiments. Samples were analyzed in the form of pure solids in sealed capillaries as well as in dilute CH_2Cl_2 and DMF solutions (analytical grade solvents from Aldrich). Typically, 1000 scans with 2 cm^{-1} spectral resolution were averaged to optimize the signal-to-noise ratio.

A variable-temperature Specac P/N 21525 cell, with interchangeable pairs of NaCl or quartz windows for transmission spectroscopic studies, was used to record FT-IR spectra at different temperatures. The variable-temperature cell consists of a surrounding vacuum jacket (0.5 Torr), and combines a refrigerant Dewar and a heating block as the sample holder. It is also equipped with a copper-constantan thermocouple for temperature monitoring purposes, and any temperature from -190°C to 250°C (83 – 523 K) can be achieved. Samples were inserted into the heating block part or the Dewar/cell holder assembly in the form of KBr pellets, and infrared spectra were recorded after waiting for thermal equilibration of the sample, which required 20 min for every increment of 10°C . Density functional theory (DFT) calculations were carried out by means of the Gaussian 98 program^[23] running on an SGI Origin 2000 supercomputer. We used Becke's three-parameter exchange functional combined with the LYP correlation functional (B3LYP).^[24] It has previously been shown that for medium-sized molecules the B3LYP functional yields similar geometries as MP2 calculations with the same basis sets.^[25,26] Moreover, the DFT force fields calculated using the B3LYP functional yield infrared spectra in very good agreement with those obtained experimentally.^[27,28] We made use of the 6-31 G** basis set.^[29] Molecular geometries were optimized for isolated entities in vacuo. All geometrical parameters were allowed to vary independently, apart from the planarity of the rings. Harmonic vibrational frequencies and infrared and Raman intensities were also calculated analytically for the resulting ground-state optimized geometries with the B3LYP functional.

We applied the often-practiced adjustment of the theoretical force fields in which frequencies are uniformly scaled down by a factor of 0.96, as

recommended by Scott and Radom.^[27] This scaling procedure is often accurate enough to disentangle serious experimental misassignments. All vibrational frequencies quoted herein are thus scaled values. The theoretical spectra were obtained by convoluting the scaled frequencies with Gaussian functions (width-at-half-height 10 cm^{-1}). The relative heights of the Gaussians were determined from the theoretical Raman scattering activities.

Vertical electronic excitation energies were computed by using the time-dependent DFT (TDDFT) approach.^[30,31] At least twelve lowest energy electronic excited states were computed for all the molecules. Previously reported numerical applications have indicated that TDDFT employing current exchange-correlation functionals performs significantly better than HF-based single excitation theories for the low-lying valence excited states of both closed-shell and open-shell molecules.^[32] TDDFT calculations were carried out using the B3LYP functional and the 6-31 G** basis set on the previously optimized molecular geometries obtained at the same level of calculation.

Dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]thiophene-2-carbaldehyde (DTT-A₁): Phosphoryl chloride (1.53 g , $1.0 \times 10^{-2}\text{ mol}$) was added dropwise to a stirred solution of DTT^[33] (0.98 g , $5.0 \times 10^{-3}\text{ mol}$) in DMF (15 mL) at 0°C , during which the color changed from pale yellow to yellow with a green tint. Stirring was continued for a further 1 h at 0°C and then the mixture was allowed to warm to room temperature, whereupon yellow crystals precipitated. The resulting suspension was heated to 50°C for 40 min with stirring, and then cooled to room temperature once more. The reaction mixture was poured into ice-chilled water, and saturated sodium acetate solution was added until a pH of around 5 was reached. After storing the mixture in a refrigerator overnight, a dark yellow suspension was obtained, which was filtered. The filtered solid was washed thoroughly with water and then dried, yielding 0.9 g (88%) of the product. The dried product was treated with *n*-hexane, in which the unreacted starting material is completely soluble but not the product. The final yield of the DTT-A₁ product (spectroscopic data were in accord with those previously described)^[34] was 0.85 g (83%). ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 7.29$ (d, 1H, $J = 4.3\text{ Hz}$), 7.57 (d, 1H, $J = 4.3\text{ Hz}$), 7.97 (s, 1H), 9.96 ppm (s, 1H); EI-MS: m/z (%): 224 ($[M^+]$, 52), 195 (19), 151 (47), 93 (52), 69 (100).

2-[4-(*N,N*-Dibutylamino)styr-1-yl]dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]thiophene (D₁-DTT): DTT-A₁ (0.225 g , $1.0 \times 10^{-3}\text{ mol}$) and a catalytic amount of [18]crown-6 were added to a stirred suspension of [4-(*N,N*-dibutylamino)-benzyl]triphenylphosphonium iodide^[35] (0.607 g , $1.0 \times 10^{-3}\text{ mol}$) and potassium *tert*-butoxide (0.224 g , $2.0 \times 10^{-3}\text{ mol}$) in dichloromethane (30 mL) at room temperature. The orange suspension changed first to green-orange and then to yellow-green as the solids dissolved. The reaction was nearly complete within 2 h. The reaction mixture was treated with Celite to remove the crown ether, then filtered, and the Celite was washed with fresh solvent. The combined filtrate and washings were concentrated to dryness to leave a greenish-brown residue. The solid mixture was then chromatographed on a silica gel column using dichloromethane as the eluent. A fraction of an orange solution with a green fluorescence was collected, evaporation of the solvent from which left a semi-solid film, which gradually crystallized under ambient conditions. The crystalline solid could be separated by washing away the noncrystalline material with *n*-pentane. The product was obtained as a dark orange solid, 0.179 g (42% yield). ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 0.96$ (t, 6H, $J = 7.3\text{ Hz}$), 1.34 (m, 4H), 1.57 (m, 4H), 3.27 (t, 4H, $J = 7.3\text{ Hz}$), 6.61 (d, 2H, $J = 8.6\text{ Hz}$), 6.83 (d, 1H, $J = 15.8\text{ Hz}$), 7.00 (d, 1H, $J = 15.8\text{ Hz}$), 7.12 (s, 1H), 7.26 – 7.34 (m, 4H); ^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 14.0$, 20.3 , 29.5 , 50.8 , 111.6 , 117.2 , 117.6 , 120.7 , 123.7 , 125.5 , 127.7 , 129.0 , 140.8 , 141.7 , 145.3 , 148.0 ; EI-MS: m/z (%): 425 ($[M^+]$, 100), 382 (70), 340 (70), 325 (50), 296 (50).

2-(Dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]thiophen-2-ylmethylene)malononitrile (DTT-A₂): In a flask fitted with a Dean-Stark trap, a solution of DTT-A₁ (8.3 mg , $0.037 \times 10^{-3}\text{ mol}$) and malononitrile (4.9 mg , $0.074 \times 10^{-3}\text{ mol}$) in toluene (25 mL) was heated to reflux for 24 h. A solution of NH_4OAc (1.0 g , $13 \times 10^{-3}\text{ mol}$) in AcOH (3 mL) was then added in portions. After cooling to room temperature, the mixture was diluted with CH_2Cl_2 (50 mL) and washed with water ($3 \times 25\text{ mL}$). The organic layer was dried over MgSO_4 , the solvent was removed to leave a red solid, and this was washed with hexane to obtain the desired product as an orange solid in 90% yield. ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 7.35$ (d, 1H, $J = 5.2\text{ Hz}$), 7.63 (d, 1H, $J = 5.2\text{ Hz}$), 7.84 (s, 1H), 7.94 ppm (s, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta =$

60.3, 72.3, 114.1, 114.8, 121.9, 133.5, 134.9, 135.3, 138.9, 142.1, 148.1, 153.6 ppm; EI-MS: m/z (%): 272 ($[M^+]$, 19), 84 (42), 69 (32), 66 (100).

Acknowledgements

S.D.L., R.P.O., M.C.R.D., Y.V., E.P.I., V.H., and J.T.L.N. acknowledge the Dirección General de Enseñanza Superior (DGES, MEC, Spain) and the Junta de Andalucía (Spain) for financial support of the part of this research performed at the University of Málaga through projects BQU2000–1156, BQU2001–1890, and BQU2003–3194, and grants FQM-0159 and FQM-0209. J.C. thanks the Ministerio de Ciencia y Tecnología (MCyT) of Spain for a “Ramón y Cajal” position of chemistry at the University of Málaga. M.C.R.D. and Y.V. are also indebted to the MCyT for their personal fellowships.

- [1] a) A. Slama-Schwok, M. Blanchard-Desce, J.-M. Lehn, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 3894; b) M. Barzoukas, M. Blanchard-Desce, D. Josse, J.-M. Lehn, J. Zyss, *Chem. Phys.* **1989**, *133*, 323; c) M. Blanchard-Desce, R. Wortmann, S. Lebus, J.-M. Lehn, P. Krämer, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *243*, 526; d) M. Blanchard-Desce, C. Runser, A. Fort, M. Barzoukas, J.-M. Lehn, V. Bloy, V. Alain, *Chem. Phys.* **1995**, *199*, 253; e) T. Verbiest, S. Houbrechts, M. Kauranen, K. Clays, A. Persoons, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 2175.
- [2] F. Würthner, F. Effenberger, R. Wortmann, P. Krämer, *Chem. Phys.* **1993**, *173*, 305.
- [3] I. Cabrera, O. Althoff, H.-T. Man, H. N. Yoon, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 43.
- [4] S. R. Marder, J. W. Perry, B. G. Tiemann, C. G. Gorman, S. Gilmour, S. L. Biddle, G. Bourhill, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2524.
- [5] M. Blanchard-Desce, V. Alain, P. V. Bedworth, S. R. Marder, A. Fort, C. Runser, M. Barzoukas, S. Lebus, R. Wortmann, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1091.
- [6] H. Brisset, C. Thobie-Gautier, M. Jubault, A. Gorgues, J. Roncali, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1305.
- [7] J. Roncali, C. Thobie-Gautier, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 846.
- [8] S. L. Gilat, S. H. Kawai, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1439; S. L. Gilat, S. H. Kawai, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 275; U. Lawrentz, W. Grahn, K. Lukaszuk, C. Klein, R. Wortmann, A. Feldner, D. Scherer, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1573.
- [9] Y. Mazaki, K. Kobayashi, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 3315.
- [10] O.-K. Kim, A. Fort, M. Barzoukas, M. Blanchard-Desce, J.-M. Lehn, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2227.
- [11] A. Sakamoto, Y. Furukawa, M. Tasumi, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4635.
- [12] N. Yokonuma, Y. Furukawa, M. Tasumi, M. Kuroda, J. Nakayama, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *255*, 431.
- [13] a) J. Casado, V. Hernandez, S. Hotta, J. T. Lopez Navarrete, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 10419; b) C. Moreno Castro, M. C. Ruiz Delgado, V. Hernandez, S. Hotta, J. Casado, J. T. Lopez Navarrete, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 10419; c) C. Moreno Castro, M. C. Ruiz Delgado, V. Hernandez, Y. Shirota, J. Casado, J. T. Lopez Navarrete, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7163; d) J. Casado, R. G. Hicks, V. Hernandez, D. J. T. Myles, M. C. Ruiz Delgado, J. T. Lopez Navarrete, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 1912; e) V. Hernandez, S. Hotta, J. T. Lopez Navarrete, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 2543.
- [14] a) J. Casado, T. F. Otero, S. Hotta, V. Hernandez, F. J. Ramirez, J. T. Lopez Navarrete, *Opt. Mater. Opt.* **1998**, *9*, 82; b) J. Casado, V. Hernandez, S. Hotta, J. T. Lopez Navarrete, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1258; c) J. Casado, H. E. Katz, V. Hernandez, J. T. Lopez Navarrete, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2488; d) J. Casado, L. L. Miller, K. R. Mann, T. M. Pappenfus, V. Hernandez, J. T. Lopez Navarrete, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3597; e) J. Casado, L. L. Miller, K. R. Mann, T. M. Pappenfus, Y. Kanemitsu, E. Orti, P. M. Viruela, R. Pou-Amerigo, V. Hernandez, J. T. Lopez Navarrete, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3872; f) J. Casado, M. C. Ruiz Delgado, Y. Shirota, V. Hernandez, J. T. Lopez Navarrete, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 2637; g) J. Casado, L. L. Miller, K. R. Mann, T. M. Pappenfus, H. Higuchi, E. Orti, B. Milian, R. Pou-Amerigo, V. Hernandez, J. T. Lopez Navarrete, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12380.
- [15] a) V. Hernandez, J. Casado, F. Effenberger, J. T. Lopez Navarrete, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 5105; b) M. Gonzalez, J. L. Segura, C. Seoane, N. Martin, J. Garin, J. Orduna, R. Alcalá, B. Villacampa, V. Hernandez, J. T. Lopez Navarrete, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8872.
- [16] a) M. C. Ruiz Delgado, V. Hernandez, J. Casado, J. T. Lopez Navarrete, J.-M. Raimundo, P. Blanchard, J. Roncali, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3670; b) J. Casado, T. M. Pappenfus, L. L. Miller, K. R. Mann, T. M. Pappenfus, E. Orti, P. M. Viruela, R. Pou-Amerigo, V. Hernandez, J. T. Lopez Navarrete, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2534; A. Abbotto, L. Beverina, S. Bradamante, A. Facchetti, C. Klein, G. A. Pagani, M. Redi-Abshiro, R. Wortmann, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1991.
- [17] a) G. Zerbi, C. Castiglioni, M. Del Zoppo, *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, p. 345; b) C. Castiglioni, M. Gussoni, J. T. Lopez Navarrete, G. Zerbi, *Solid State Commun.* **1988**, *65*, 625; c) J. T. Lopez Navarrete, G. Zerbi, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 957 and 965; d) V. Hernandez, C. Castiglioni, M. Del Zoppo, G. Zerbi, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 9815; e) E. Agosti, M. Rivola, V. Hernandez, M. Del Zoppo, G. Zerbi, *Synth. Met.* **1999**, *100*, 101.
- [18] a) Ch. Ehrendorfer, A. Karpfen, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 7492; b) Ch. Ehrendorfer, A. Karpfen, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 5341.
- [19] F. Effenberger, F. Würthner, F. Steybe, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2082.
- [20] F. J. Ramirez, M. A. G. Aranda, V. Hernandez, J. Casado, S. Hotta, J. T. Lopez Navarrete, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 1920.
- [21] Y. Shirota, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1.
- [22] U. Mitschke, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1471.
- [23] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratman, S. Burant, J. M. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, G. Ochterski, A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, I. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian 98, Revision A.7*, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- [24] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372.
- [25] P. J. Stephens, F. J. Devlin, F. C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
- [26] J. J. Novoa, C. Sosa, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 15837.
- [27] A. P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502.
- [28] G. Rauhut, P. Pulay, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3093.
- [29] M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. Defrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654.
- [30] a) E. Runge, E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 997; b) E. K. U. Gross, W. Kohn, *Adv. Quantum Chem.* **1990**, *21*, 255; c) *Density Functional Theory: Proceedings of the NATO Advanced Study Institute* (Eds.: E. K. U. Gross, R. M. Dreizler), Plenum Press, New York, **1995**, p. 149.
- [31] M. E. Casida, in *Recent Advances in Density Functional Methods, Part I* (Ed.: D. P. Chong), World Scientific, Singapore, **1995**, p. 115.
- [32] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [33] F. De Jong, M. J. Janssen, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1645.
- [34] G. Kossmehl, P. Beimling, G. Manecke, *Makromol. Chem.* **1982**, *183*, 2771–2786.
- [35] H. Bredereck, G. Simchen, W. Griebenow, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 3732.

Received: November 27, 2003

Revised: February 16, 2004

Published online: June 21, 2004

ARTÍCULO V

“Electronic Modulation of Dithienothiophene (DTT) as π -Center of D- π -D Chromophores on Optical and Redox Properties: Analysis by UV-Vis-NIR and Raman Spectroscopies Combined with Electrochemistry and Quantum Chemical DFT Calculations”.

R. Ponce Ortiz, M.C. Ruiz Delgado, J. Casado, V. Hernández,
O.-K. Kim, H.Y. Woo and J.T. López Navarrete.

J. Am. Chem. Soc., 126 (2004) 13363.

J|A|C|S

A R T I C L E S

Published on Web 09/25/2004

Electronic Modulation of Dithienothiophene (DTT) as π -Center of D- π -D Chromophores on Optical and Redox Properties: Analysis by UV–Vis–NIR and Raman Spectroscopies Combined with Electrochemistry and Quantum Chemical DFT Calculations

Rocío Ponce Ortiz,[†] Mari Carmen Ruiz Delgado,[†] Juan Casado,[†] Víctor Hernández,[†] Oh-Kil Kim,[‡] Han Young Woo,[‡] and Juan T. López Navarrete^{*,†}

Contribution from the Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, 29071-Málaga (Spain) and Chemistry Division, Naval Research Laboratory, Washington, DC, 20375-5342

Received May 19, 2004; E-mail: teodomiro@uma.es

Abstract: In this paper, we study three symmetrical D- π -D chromophores containing dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]thiophene (DTT) as the π -center and various donor end moieties, by means of UV–vis–NIR and FT-Raman spectroscopy and in situ spectroelectrochemistry. The compounds display dual redox properties: all exhibited two oxidations and single stable reduction peaks contrarily to the one or two oxidations and none reduction which could be anticipated in view of their chemical structures. We analyze the possible electronic modulation by the π -conjugated DTT relay in the redox process and electronic coupling between the two electron donor (D) units attached through conjugation to opposite sides of the π -linker. To this end, the UV–vis–NIR and FT-Raman spectra of the neutral compounds and of the charged species generated upon in situ p- or n-doping have been recorded and interpreted with the help of Density Functional Theory (DFT) calculations. The analysis of the peculiar Raman features of these π -conjugated chromophores is guided by the formalism of the Effective Conjugation Coordinate (ECC) theory. This research shows that the Raman spectroscopic characterization of this type of D- π -D structures is a powerful tool to derive information about their π -conjugational properties in the pristine and doped states.

I. Introduction

Oligothiophenes are ideal models for π -conjugated electrically conducting polymers,^{1,2} and novel molecular materials for all-organic field-effect transistors^{3,4} and light-emitting devices.^{5,6} Oligothiophenes are therefore particularly appealing building blocks for using as electron relay (π -center) or mediator to enhance or modulate the electronic properties of π -conjugated molecules. As a model approach toward electronic property modulation, chromophore sequences are arranged in such a way that electron-donor (D) and/or acceptor (A) units are linked through π -conjugation to a central electron relay at the ends.⁷ The study of the electronic properties of such structures provide

valuable information for understanding of relay role of the π -center and for developing functional tuning and enhancing the efficiency of electronic/photonic materials. The well-recognized efficiency of oligothiophenes as property modulator is associated to the lower resonance energy as compared to benzene (and to the ability of sulfur d orbitals to mix well with aromatic π -orbitals),^{8,9} such that electron-transfer through the π -center between the end moieties is facilitated, thereby anticipating a pronounced alteration in electronic/photonic properties. The conjugational interactions between the end chromophores could be even enhanced if rigid π -centers are used. This is noticeable when the end groups are redox-active moieties.¹⁰ A fact that evidences the effective role of fused thiophenes as relays is that their longest wavelength absorptions exhibit and excellent linear correlation with the number of thiophene rings up to five.¹¹

Vis-NIR electronic absorption and infrared and Raman spectroscopies have been used from the discovery of the electrically conducting polymers to characterize many different

[†] Universidad de Málaga.

[‡] Naval Research Laboratory.

- (1) Tourillon, G. *Handbook of Conducting Polymers*; Dekker: New York, 1986; p 293.
- (2) Bäuerle, P. *Electronic Materials: The Oligomeric Approach*; Wiley-VCH: Weinheim, 1998; p 105.
- (3) Garnier, F.; Horowitz, G.; Fichou, D.; Yassar, A. *Synth. Met.* **1996**, *81*, 163.
- (4) Li, X.-C.; Sirringhaus, H.; Garnier, F.; Holmes, A. B.; Moratti, S. C.; Feeder, N.; Clegg, W.; Teat, S. M.; Friend, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2206.
- (5) Geiger, F.; Stoldt, M.; Baeuerle, P.; Scheizer, H.; Umbach, E. *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 922.
- (6) Gill, R. E.; Malliaras, G. G.; Wildeman, J.; Hadzioannou, G. *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 132.
- (7) Kim, O.-K.; Fort, A.; Bazoukas, M.; Blanchard-Desce, M.; Lehn, J.-M. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2227.

- (8) Moreira, I. S.; Franco, D. W. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 450.
- (9) Takahashi, K.; Nihira, T.; Akiyama, K.; Ikegami, Y.; Fukuyo, E. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 620.
- (10) (a) Kim, O.-K.; Woo, H. Y.; Kim, J. K.; Heuer, W. B.; Lee, K.-S.; Kim, C. Y. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *364*, 432. (b) Kim, O.-K.; Lee, K.-S.; Woo, H. Y.; Kim, K.-S.; He, G. S.; Swiatkiewicz, J.; Prasad, P. N. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 284.
- (11) Mazaki, Y.; Kobayashi, K. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 3315.

classes of π -conjugated oligomers and polymers; and among them Raman spectroscopy has been shown to be of great help in the following: (i) estimating the degree of π -conjugation in neutral state,^{12–14} (ii) characterizing different types of conjugational defects in doped materials,¹⁵ and (iii) analyzing the efficiency of the intramolecular charge transfer in push–pull π -conjugated systems.^{16,17} The appearance of only a few and overwhelmingly strong Raman bands, even for systems with complex chemical structures, is a direct consequence, on the basis of the Effective Conjugation Coordinate (ECC) theory,¹⁸ of the existence of a rather effective electron–phonon coupling over the whole quasi one-dimensional π -backbone. In aromatic and heteroaromatic polyconjugated systems, the so-termed as *collective ECC vibrational coordinate* has the analytic form of a linear combination of ring C=C/C–C stretchings which points in the direction from the benzenoid structure (usually that of the ground state) to the quinonoid structure (that corresponding to the electronically excited state or the charged species). ECC theory states that upon increasing conjugation length (CL), the totally symmetric vibrational normal modes of the neutral system mostly involved in the lattice dynamics of the ECC coordinate (namely, those which give rise to the few and rather strong Raman bands experimentally observed) undergo sizable dispersions both in frequency and intensity. Thus, changes in the peak positions and relative intensities of the Raman features with increasing chain length are particularly useful in evaluating the *mean conjugation length* for the members of a given series of neutral oligomers. On the other hand, when π -conjugated oligomers and, in particular, aromatic oligothiophenes become oxidized (either chemically or electrochemically), various types of quinonoid-like charged defects are created.¹⁹ These structural modifications also induce a significant redshift of the Raman lines associated to the π -conjugated path (due the softening of

the C=C bonds). The Raman spectral differences between the neutral and doped forms of a π -conjugated compound are an useful tool for elucidating the type of charged carriers created upon oxidation.^{12–15}

Here, we analyze, by means of FT-Raman and vis-NIR spectroscopies aided by Density Functional Theory (DFT) model chemistry, the electrochemical modulation of dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]thiophene (DTT) as relay in some D- π -D structures bearing three different types of donor end moieties.^{20,10} The comparison between the optical absorptions and vibrational features of the neutral and doped forms of each chromophore sequence should provide useful information about the role of the DTT π -bridge in the redox process and electronic coupling of the end D/D pairs. DFT calculations are performed as a guide for the analysis of the electrochemical and spectroscopic data, both in neutral and doped states, and to derive relevant molecular parameters such as bond lengths and angles, Molecular Orbital (MO) topologies, and atomic charge distributions.

II. Results and Discussion

A. UV–Vis Absorption Data. The chemical structures and abbreviate notation of the various compounds studied in this article are depicted in Figure 1 and their absorption and emission spectra are displayed in Figure 2. The chromophores show high solubility, and their spectral features are concentration independent in the range examined, suggesting that the molecules are not in an aggregated phase.

All of the chromophores have the strongest absorption band around 450 nm, which display a well-resolved vibronic structure at room temperature (i.e., which is particularly evident in the case of the symmetric D- π -D systems). The absorption maxima, λ_{max} , of the compounds with various components are summarized in Table 1. This result suggests that there exists a high degree of intramolecular conformational order (even under solution), in this type of D- π -D systems; more specifically, a large correspondence between the ground and excited state's geometries, which should result in a nearly flat arrangement or full coplanarization of the three constituting moieties, and hence in an enhanced π -electron delocalization.

B. Optimized Geometries and Electronic Spectra of Neutral Compounds. To gain a deeper insight into the changes on the molecular structure and equilibrium charge distribution induced by the attachment of various D/D pairs at the end α,ω -positions of the DTT π -center, we have performed geometry optimizations, within the framework of the Density Functional Theory, for DTT, D₁-DTT-D₁, D₂-DTT-D₂, D₃-DTT-D₃, and D₃-DTT by using ab initio B3LYP/3-21G* model chemistry (the main skeletal bond lengths for the neutral forms of all these compounds are summarized in Table 2). Prior to the optimization geometries, we performed a ¹H NMR study of the chromophores in CDCl₃ to assess information about the preferred molecular conformation. The coupling constant (~14 Hz) between the two hydrogens of the vinylenic bridges confirms the all-anti arrangement of the π -center and the D/D pair to be the most stable conformer both for both the neutral and dicationic species (i.e., this structure was assumed in all calculations).

- (12) Sakamoto, A.; Furukawa, Y.; Tasumi, M. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4635.
- (13) (a) Yokonuma, N.; Furukawa, Y.; Tasumi, M.; Kuroda, M.; Nakayama, J. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *255*, 431. (b) Harada, I.; Furukawa, Y. *Vibrational Spectra and Structure*; Durig, J., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 1991; Vol. 19, p 369.
- (14) (a) Hernandez, V.; Casado, J.; Ramirez, F. J.; Zotti, G.; Hotta, S.; Lopez Navarrete, J. T. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 9271. (b) Casado, J.; Hernandez, V.; Hotta, S.; Lopez Navarrete, J. T. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 10419. (c) Moreno Castro, C.; Ruiz Delgado, M. C.; Hernandez, V.; Hotta, S.; Casado, J.; Lopez Navarrete, J. T. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 10419. (d) Moreno Castro, C.; Ruiz Delgado, M. C.; Hernandez, V.; Shiota, Y.; Casado, J.; Lopez Navarrete, J. T. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7163.
- (15) (a) Casado, J.; Hernandez, V.; Hotta, S.; Lopez Navarrete, J. T. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 10419. (b) Casado, J.; Hernandez, V.; Hotta, S.; Lopez Navarrete, J. T. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1258. (c) Casado, J.; Miller, L. L.; Mann, K. R.; Pappenfus, T. M.; Kanemitsu, Y.; Orti, E.; Viruela, P. M.; Pou-Amerigo, P.; Hernandez, V.; Lopez Navarrete, J. T. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3872. (d) Casado, J.; Miller, L. L.; Mann, K. R.; Pappenfus, T. M.; Hernandez, V.; Lopez Navarrete, J. T. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3597. (e) Casado, J.; Ruiz Delgado, M. C.; Shiota, Y.; Hernandez, V.; Lopez Navarrete, J. T. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 2637.
- (16) (a) Hernández, V.; Casado, J.; Effenberger, F.; López Navarrete, J. T. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 5105. (b) Casado, J.; Hernández, V.; Kim, O.-K.; Lehn, J.-M.; López Navarrete, J. T.; Delgado Ledesma, S.; Ponce Ortiz, R.; Ruiz Delgado, M. C.; Vida, Y.; Perez-Inestrosa, E. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3805.
- (17) (a) Gonzalez, M.; Segura, J. L.; Seoane, C.; Martin, N.; Garin, J.; Orduna, J.; Alcalá, R.; Villacampa, B.; Hernandez, V.; Lopez Navarrete, J. T. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8872. (b) Casado, J.; Pappenfus, T. M.; Miller, L. L.; Mann, K. R.; Orti, E.; Viruela, P. M.; Pou-Amerigo, P.; Hernandez, V.; Lopez Navarrete, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2534.
- (18) (a) Zerbi, G.; Castiglioni, C.; Del Zoppo, M. *Electronic Materials: The Oligomer Approach*; Wiley-VCH: Weinheim, 1998; p 345. (b) Castiglioni, C.; Gussoni, M.; Lopez Navarrete, J. T.; Zerbi, G. *Solid State Commun.* **1988**, *65*, 625. (c) Lopez Navarrete, J. T.; Zerbi, G. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 957 and 965. (d) Hernandez, V.; Castiglioni, C.; Del Zoppo, M.; Zerbi, G. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 9815. (e) Agosti, E.; Rivola, M.; Hernandez, V.; Del Zoppo, M.; Zerbi, G. *Synth. Met.* **1999**, *100*, 101. (f) Zerbi, G. *Handbook of Conducting Polymers*; Marcel Dekker: New York, 1998.
- (19) (a) Ehrendorfer, Ch.; Karpfen, A. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 7492. (b) Ehrendorfer, Ch.; Karpfen, A. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 5341.

- (20) (a) Kim, O.-K.; Lee, K.-S.; Huang, Z.; Heuer, W. B.; Paik-Sung, C. S. *Opt. Mater.* **2002**, *21*, 559. (b) Kim, O.-K.; Woo, H. Y.; Lee, K.-S.; Kim, J. K.; Kim, D. Y.; Shim, H.-K.; Kim, C. Y. *Synth. Met.* **2001**, *121*, 1607.

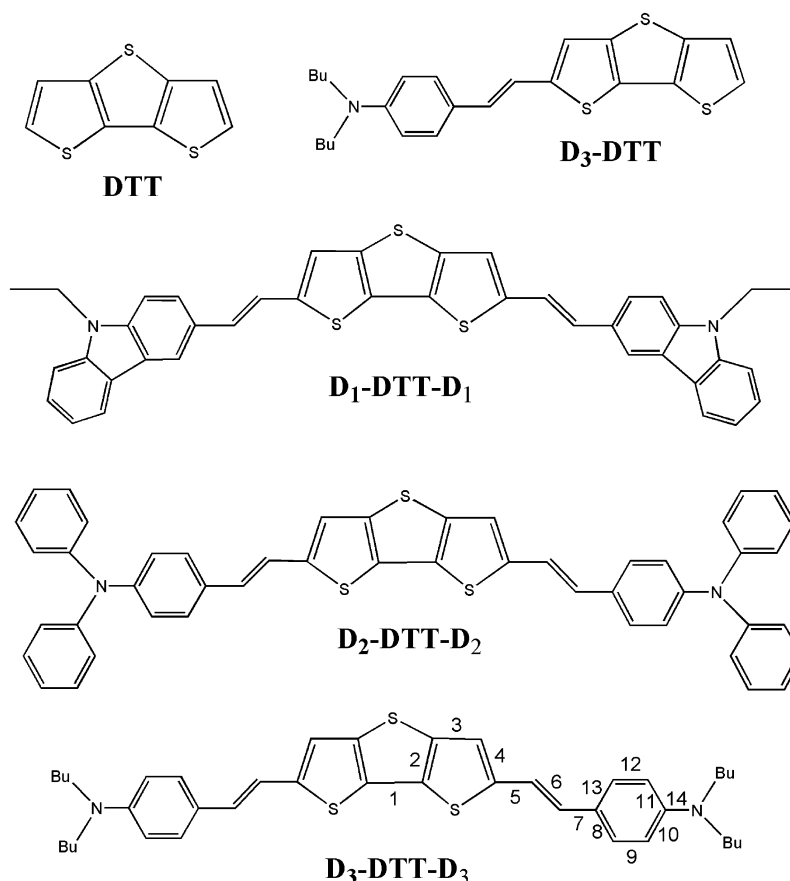


Figure 1. Chemical structures of the compounds and abbreviate notation to be used throughout the text (bond numbering is to be used for Table 2).

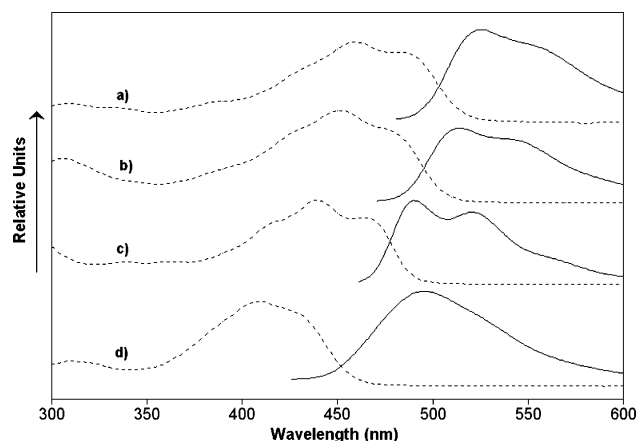


Figure 2. Normalized absorption (dashed lines) and emission (solid lines) spectra of (a) **D₃-DTT-D₃**, (b) **D₂-DTT-D₂**, (c) **D₁-DTT-D₁**, and (d) **D₃-DTT** in CH₂Cl₂ solution. The emission spectra are obtained by exciting at the maximum of the absorption spectrum.

Table 1. UV-Vis Absorption Maxima (λ_{max}) of the Compounds in CH₂Cl₂ Solution

compd	λ_{max} (nm) (in CH ₂ Cl ₂)
D₁-DTT-D₁	391, 419, 439, and 464
D₂-DTT-D₂	393, 429, 450, and 474
D₃-DTT-D₃	386, 430, 459, and 484
D₃-DTT	408 and 429

In view of the theoretical data, one observes that the skeletal bonds at the central part of each **D_n-DTT-D_n** ($n = 1, 2$, or 3) chromophore display nearly the same length than their coun-

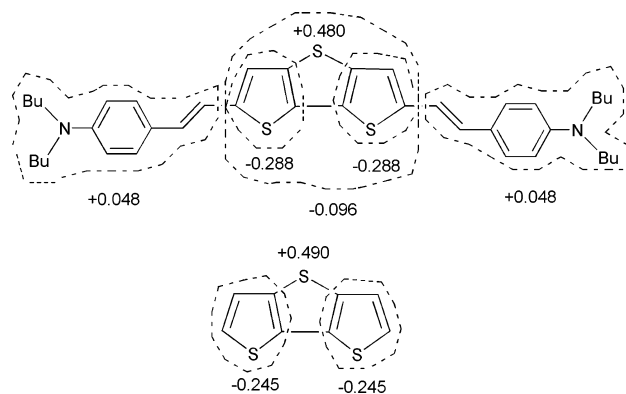


Figure 3. Overall summation (in e) of the B3LYP/3-21G* natural population analysis (NPA) atomic charges on different molecular domains for **DTT** and **D₃-DTT-D₃**.

terparts in the other two symmetrically disubstituted systems, so that the structure of the conjugated C=C/C–C path between the two nitrogen atoms of each chromophore is almost identical in the three cases. We also observe, from the comparison of the B3LYP/3-21G* optimized geometries of **D₃-DTT-D₃** and **D₃-DTT**, that the structural changes induced by the attachment of a single donor group to the **DTT** π -center are quite similar to those taking place upon the symmetric disubstitution, but for the most remote thienyl ring (i.e., the unsubstituted end thienyl ring), whose geometry little changes with respect to **DTT**.

For **D₁-DTT-D₁**, the mean single-double CC bond length alternation pattern (BLA) of the thienyl rings covalently attached

Table 2. Selected DFT//B3LYP/3-21G* Skeletal Bond Lengths (in Å) for the Neutral Forms of **DTT**, **D₁-DTT-D₁**, **D₂-DTT-D₂**, and **D₃-DTT-D₃**

bond	DTT	D ₁ -DTT-D ₁	D ₂ -DTT-D ₂	D ₃ -DTT-D ₃	D ₃ -DTT
1	1.422	1.414	1.414	1.414	1.419
2	1.399	1.403	1.404	1.403	1.402
3	1.427	1.416	1.415	1.416	1.417
4	1.369	1.385	1.386	1.386	1.385
5		1.441	1.440	1.440	1.447
6		1.352	1.353	1.354	1.353
7		1.462	1.459	1.456	1.458
8		1.419	1.410	1.408	1.411
9		1.389	1.388	1.386	1.384
10		1.397	1.406	1.417	1.419
11		1.428	1.409	1.419	1.416
12		1.390	1.386	1.383	1.386
13		1.408	1.411	1.411	1.410
14		1.394	1.421	1.382	1.380

through the vinylene bridges to the donor end groups amount to 0.022 Å; whereas the corresponding values for the other chromophores are as follows: 0.020 Å (**D₂-DTT-D₂**), 0.022 Å (**D₃-DTT-D₃**), and 0.024 and 0.041 Å for the “substituted” and “free” end thienyl rings, respectively, of **D₃-DTT** (or 0.031 Å for the whole π -center, if the CC bond labeled as 1 connecting the two innermost α -positions is also taken into the overall summation). These BLA values, related to the difference between the average length of single and double conjugated CC bonds, can be compared with that of 0.043 Å obtained for **DTT**. Thus, DFT model chemistry evidences that any of the donor end-capping groups studied here gives rise to a similar degree of quinoidization of the **DTT** backbone, being the structural modifications induced by the polarization of the π -electrons cloud quite comparable in the three cases.

A lateral view of the optimized molecular geometry of **D₃-DTT-D₃** shows us that the compound displays a flat structure, what is in agreement with a “sp² hybridization” of the nitrogen atoms and the full involvement of their lone pairs in the π -conjugated system.

Figure 3 reports the overall summations of the natural population analysis (NPA) atomic charges on different molecular domains which can be hypothesized within the **DTT** and **D₃-DTT-D₃** systems. B3LYP/3-21G* calculations reveals an interesting feature regarding the “electrostatic picture” of the D- π -D chromophores (as derived from the equilibrium charge distributions of their respective neutral forms): even in the pristine state, the two donor end moieties are slightly charged positively, while the relay is charged negatively twice the amount, as if a weak intramolecular charge transfer (ICT) should take place between the end and central building blocks. On the other hand, we also observe that the outermost thienyl units of the relay are always charged negatively (namely, excluding from the summation in each case the NPA charge on either the C or H atom attached at the end α -positions), whereas the central sulfur is positively charged to a similar amount for all the systems. It follows that the sulfur atom bridging the innermost β -positions of **DTT** plays a main role in rigidifying the π -center (thus favoring the π -conjugation), but contributes very little to the ICT; this seems to occur in the neutral forms of these D- π -D structures.

To provide insight into the UV–vis absorption spectra of the chromophores in neutral state, TDDFT calculations at the B3LYP/3-21G* level were performed for all the systems.

Table 3. TDDFT//B3LYP/3-21G* Vertical One-Electron Excitations (values in eV) Related to the Strongest Visible Electronic Absorption of **D₁-DTT-D₁**, **D₂-DTT-D₂**, **D₃-DTT-D₃** and **D₃-DTT**

compd	ΔE_{exp} (eV)	$\Delta E_{\text{B3LYP/3-21G*}}$ (eV)	$\Delta E_{\text{H-L}}$ (eV)	description
D₁-DTT-D₁	2.82	2.59 ($f = 2.49$)	2.82	H $\rightarrow$ L
D₂-DTT-D₂	2.74	2.39 ($f = 2.45$)	2.65	H $\rightarrow$ L
D₃-DTT-D₃	2.69	2.52 ($f = 2.22$)	2.71	H $\rightarrow$ L
D₃-DTT	3.04	3.03 ($f = 1.49$)	3.17	H $\rightarrow$ L

Transition energies, oscillators strengths, and HOMO–LUMO gaps are listed in Table 3 along with the description of the experimental absorptions in terms of the main one-electron vertical excitations; Figure 4 sketches a diagram with the energies of the molecular orbitals around the gap within the series of compounds, whereas Figure 5 shows the topologies of the frontier MO of **DTT** and **D₃-DTT-D₃**.

As reported in Table 3, the predictions of the TDDFT calculations are in good agreement with the experimental data, and deviations between the measured and calculated excitation energies for the various electronic absorption bands recorded in the visible region (not shown) were of the order 0.1–0.3 eV. As expected, the strongest absorption at around 450 nm is predominantly built up from the HOMO $\rightarrow$ LUMO excitation. Figure 5 shows that both frontier orbitals spread over the whole π -conjugated backbone, although the largest contributions come from the central part of the chromophores. Regarding the phases of the atomic contributions at the double bonds to both frontier orbitals: in the HOMO the C=C units are π bonding and have an alternating phase with respect to their neighboring C=C units, whereas in the LUMO the “C=C” units are π antibonding and have the same phase as their neighbors. From these calculations, it also becomes apparent that the HOMO and LUMO topologies and sizes are almost identical for the three symmetric **D_n-DTT-D_n** ($n = 1, 2$, or 3) compounds.

From the schematic diagram of the DFT//B3LYP/3-21G* energy levels around the band gap region (Figure 4), we observe that the HOMO and LUMO are stabilized by 0.001 and 0.166 eV, respectively, in going from **D₁-DTT-D₁** to **D₂-DTT-D₂**; whereas their respective energies increase by 0.355 and 0.245 eV, from **D₁-DTT-D₁** to **D₃-DTT-D₃**. Nonetheless, the HOMO–LUMO gap (denoted as $\Delta E_{\text{H-L}}$ in Table 3) amounts to a similar value for the three systems.

It is noteworthy that the energy of the vertical electronic transition from a doubly occupied MO to a vacant MO is predicted to be smaller than their energy gap, what must be ascribed to the reduced interelectronic interaction upon the single one-electron excitation (i.e., the interaction can be conceptually interpreted in a simple way as the balance between coulomb and exchange terms, and expectedly it should decrease progressively with increasing size of the π -conjugated system). Indeed, the B3LYP/3-21G* HOMO–LUMO energy gaps for the chromophores ($\Delta E_{\text{H-L}}$ in Table 3) are found to be slightly higher than the TDDFT//B3LYP/3-21G* energies of the corresponding HOMO–LUMO transitions. The fact that the difference between the $\Delta E_{\text{H-L}}$ and $\Delta E_{\text{B3LYP/3-21G*}}$ values is nearly the same (namely, ~ 0.2 eV) for the three symmetrically disubstituted chromophores can be attributed to the great resemblance between the HOMO and LUMO topologies and sizes for these D- π -D structures. It follows that the lowering of the HOMO–LUMO transition energy upon changing the donor D/D pair is

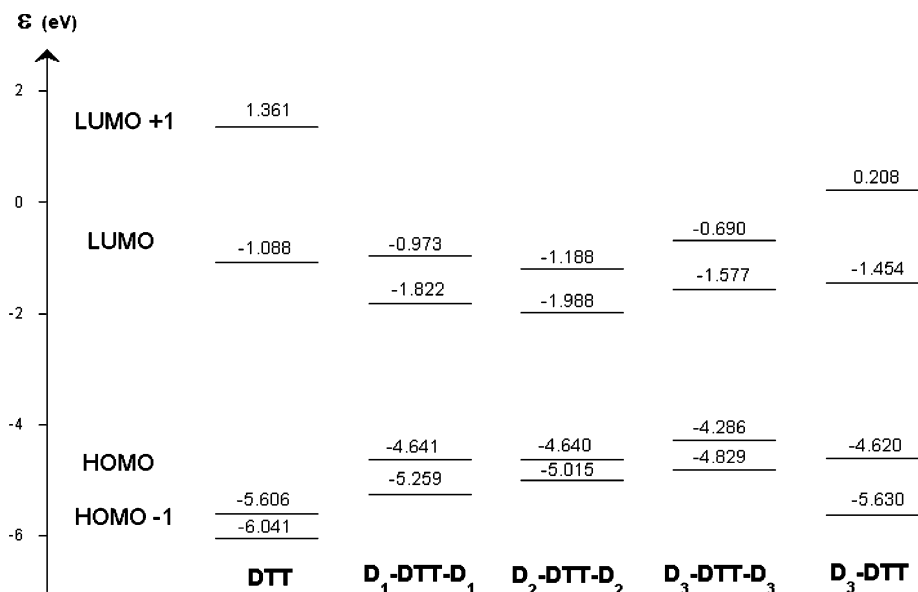


Figure 4. B3LYP/3-21G* one-electron energies (ϵ_i) diagram of the band gap region around the frontiers molecular orbitals of **DTT**, **D₁-DTT-D₁**, **D₂-DTT-D₂**, **D₃-DTT-D₃**, and **D₃-DTT**.

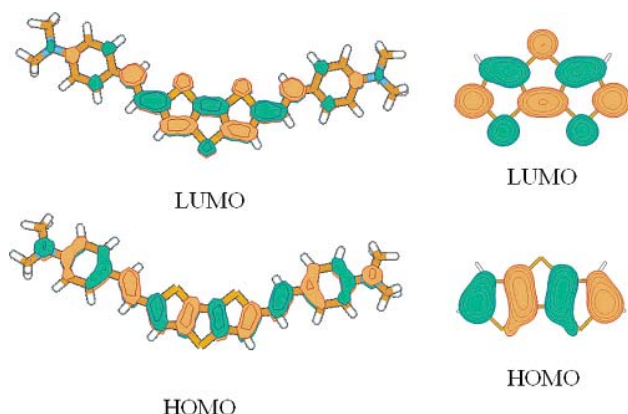


Figure 5. B3LYP/3-21G* electronic density contours (0.03 e/bohr^3) for selected molecular orbitals around the energy gap for the neutral forms of **DTT** and **D₃-DTT-D₃**.

primarily determined by the narrowing of the HOMO–LUMO gap, more than to a significant difference in the energetic balance between the interelectronic interaction terms from one compound to another.

The situation outlined in the preceding paragraphs must be stressed. First, despite being very frequently applied as a direct measure of the HOMO–LUMO gap and the extent of conjugation of a system, UV–vis absorption spectra are not unambiguous in this use. This should also hold when analyzing a homologous series of linear π -conjugated oligomers. It is not infrequent that the optical properties reach saturation already for quite short chain lengths, whereas the orbital energies still continue to change for longer oligomers. As mentioned above, the Coulomb and exchange integrals must decrease with increasing chain length (this trend of variation is in line with the expectation that in more extended systems the electronic repulsion is smaller). However, the narrowing of the HOMO–LUMO gap with increasing number of units in the π -conjugated chain is usually more pronounced, so that the Coulomb and exchange terms play a minor role in determining the energy of the singlet excited-state associated to the HOMO–LUMO

transition. As a result, it is desirable that the analysis of the experimental UV–vis data is not based on the spectroscopic intuition only but guided by some type of quantum-chemical calculation about the energies and topologies of the molecular orbitals involved and of the multiconfigurational character of the different absorptions.

As in the case of the absorption spectra, the fluorescence spectra of these chromophores also exhibit a distinct vibronic structure, which becomes more prominent in the symmetrically end-capped D- π -D compounds (see Figure 2). From the approximate spacing of 1200 cm^{-1} it appears that the electronic transition is coupled to a $\nu(\text{CC})$ stretching mode; what seems to be in line with the large contribution of the CC bonds at the middle part of the chromophore to the HOMO and LUMO orbitals (Figure 5). In addition, these D- π -D structures display a relatively small Stokes' shift (namely, 1144 cm^{-1} in **D₁-DTT-D₁**; 1642 cm^{-1} in **D₂-DTT-D₂**; and 1613 cm^{-1} in **D₃-DTT-D₃**), revealing that the geometric relaxation upon HOMO–LUMO excitation is rather small.

C. Cyclic Voltammetry. Some electrochemical features of the compounds under study were previously addressed by some of us. However, during the course of the current investigation new interesting and promising electrochemical features have been found, and this section is devoted to their full interpretation in the light of the molecular point of view provided by theoretical calculations.

Figure 6 displays the CV of **D₃-DTT**, **D₃-DTT-D₃**, and **D₂-DTT-D₂**, and Table 4 sums up the potential values recorded in the CV experiments. The monosubstitution of **DTT** with one **D₃** group significantly lowers the potential of the single irreversible oxidation process of **DTT** (0.93 V) and leads the appearance of a second and stable process at 0.43 V. Both oxidations are associated to the successive generation of the radical cationic and dicationic species.

The first oxidation in **D₃-DTT-D₃** is negatively shifted by 0.16 V with respect to **D₃-DTT**, which is an additional proof of the effective extension of the π -conjugation (i.e., as already revealed by the optical data of the two compounds). Further-

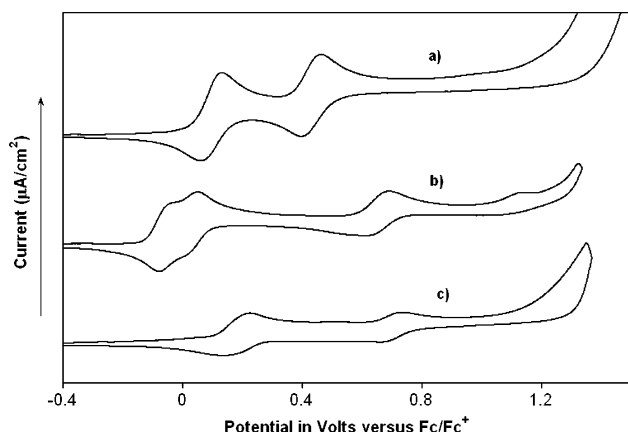


Figure 6. Cyclic voltammograms of (a) **D₃-DTT**, (b) **D₃-DTT-D₃**, and (c) **D₂-DTT-D₂** (in 0.1 mol L⁻¹ Bu₄NPF₆/CH₂Cl₂, scan rate 100 mV s⁻¹).

Table 4. Electrochemical Data^a of D-DTT-D Chromophores with Various D Units

compd	$E_{pa}^1(V)^b$	$E_{pa}^2(V)^b$	$E_{pa}^3(V)^b$	$E_{pa}^4(V)^b$	$E_{pr}^1(V)^b$
D₁-DTT-D₁ ^[a]	0.22	0.91			-2.30
D₂-DTT-D₂ ^[a]	0.18 (2e)	0.71	1.2 (i)		-2.20
D₃-DTT-D₃ ^[a]	-0.06	0.04	0.66	1.15 (i)	-2.35
D₃-DTT	0.10	0.43	1.37 (i)		-2.46

^a Cyclic voltammetry was carried out in 0.1M n-Bu₄NPF₆ in CH₂Cl₂, scan rate 100 mV s⁻¹, glassy carbon as working electrode and a Pt foil as counter-electrode and Ag/Ag⁺ electrode as pseudoreference. ^b Potential values in Volts (V) versus Fc/Fc⁺.

more, the potential differences (ΔE) between the first two oxidations are 0.33 V for **D₃-DTT**, 0.10 V for **D₃-DTT-D₃** and 0.00 V for **D₂-DTT-D₂**, since the first two one-electron processes seem to coalesce for **D₂-DTT-D₂** into a single two-electron process. These are clearly related to the Coulombic repulsion between positive charges in the dication. Generally, an increase in effective conjugation leads to a decrease or even cancellation of ΔE . Accordingly, from the electrochemical data alone, the **D₂-DTT-D₂** derivative could be anticipated to be more conjugated than **D₃-DTT-D₃**; but this could not be the real situation from other molecular properties. The unexpected cancellation of ΔE for **D₂-DTT-D₂** could also result from different factors affecting or determining somewhat its molecular and electronic structure. For instance, in view of its chemical structure, it could be anticipated a large tilted conformation between the outermost phenyl rings and the nitrogen atoms of each donor end group, so that the “additional” stabilization, with respect to **D₃-DTT-D₃**, of the lone electron pairs through resonance by part of the aromatic N-substituents is substantially lower than for an “ideal” fully coplanar arrangement of the molecule. This effect is even expected to be accentuated in solution, upon the removal of the solid-state packing forces.

The second oxidation step does not require for a large (or requires only for a rather small) conformational reorganization of the singly oxidized molecule, since, as predicted by the geometry optimization of the radical cation, the first one-electron extraction already induces a sizable degree of planarization and quinoidization in the middle part of the molecule (i.e., between the N atoms). As a result, the second oxidation process takes place at quite similar potential values in **D₂-DTT-D₂** and **D₃-DTT-D₃**, thus justifying for the coalescence of the observed two subsequent one-electron oxidations in **D₃-DTT-D₃** into only one two-electron process in **D₂-DTT-D₂**. For these two related

D_n-DTT-D_n homologues, additional distinct features due to the successive generation of the radical trication and tetracation appear at high potentials, being the analysis of the corresponding potentials always in agreement with the fact that the **D₃** donor group better accommodates positive charges than **D₂**.

Figure 4, in which the eigenvalues associated to the frontier molecular orbitals are shown, provides a molecular point of view to understand the evolution of the redox processes regarding our D- π -D compounds. Since the energy of the Fc/Fc⁺ can be estimated to be -4.80 eV with respect to the vacuum level (i.e., equivalent to our 0.00 V in the CV), it is possible to qualitatively compare the electrochemical potentials with the energies of the frontier orbitals for the neutral system within the Koopman's approach. DFT model chemistry well accounts for the trend of variation of the oxidation potentials. For instance, while the HOMO orbital in **D₃-DTT-D₃** is calculated at -4.29 eV (i.e., which correlates with the -4.74 eV measured for its first oxidation process), the HOMO in **D₂-DTT-D₂** is predicted at -4.64 eV (i.e., in comparison with the -4.98 eV obtained for its first two-electron oxidation). In other words, the HOMO level in **D₃-DTT-D₃** is higher in energy by 0.35 eV than that of **D₂-DTT-D₂**, thus justifying for the anodic shift of the first oxidation of **D₂-DTT-D₂** by 0.24 V regarding its **D₃-DTT-D₃** parent chromophore.

As judging from the high electron-releasing ability of these compounds, as shown by their low or quite low oxidation potentials, one cannot expect these samples to undergo also quasi reversible reduction processes. This finding is rather surprising for this class of chromophores, which are usually regarded as electron-rich π -conjugated systems. It was previously reported the presence of a quasi reversible cathodic process, at -1.50 V, for the dimeric species of DTT, namely α,α' -bis(dithieno-[3,2-*b*:2',3'-*d*]thiophene).²¹ It has also been recently addressed the appearance of reductions for a β -butylsulfanyl substituted sexithiophene.²² One must therefore ascribe the existence of stable reductions to the electronic modulation by the DTT π -center, although it does not show by itself any redox process at negative potential values. Turning again to the Koopman's approach, the energy of the LUMO orbital for a neutral π -conjugated system can be related with the potential values needed for its reduction. In this regard, our DFT calculations about the energies of frontier OMs give further support for the reasoning of this unexpected electrochemical behavior. As seen in Figure 4, theory qualitatively accounts for the experiments since, for instance, the more stable LUMO term in the series is found for **D₂-DTT-D₂**, which is related with the lowest energetic reduction at -2.20 V for this molecule along the whole series of chemicals.

The ability of oligothienyl materials to stabilize oxidation states is well-known and explained in terms of the generation of a variety of charged defects able to efficiently delocalize or share the added electrons along the full molecular domain. This requisite is mostly attained in “synthetic metals” through the presence in these systems of long alternating C=C/C-C sequences consisting of quinoid or aromatic structures. Hence, the suitable balance between the two extreme forms leads to

- (21) Li, X.-C.; Sirringhaus, H.; Garnier, F.; Holmes, A. B.; Moratti, S. C.; Feeder, N.; Clegg, W.; Teat, S. J.; Friend, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2206.
 (22) Alberti, A.; Ballarin, B.; Guerra, M.; Manciantelli, D.; Mucci, A.; Parenti, F.; Schenetti, L.; Seeber, R.; Zanardi, C. *Chem. Phys. Chem.* **2003**, *4*, 1216.

the stabilization (appearance), or not, of charged species in this class of conjugated compounds. The results from the DFT molecular geometry optimizations reported along the preceding section show that **D₃-DTT-D₃** displays an aromatic-like structure of the π -center in neutral state. However, the simulations performed for its radical anion, although not reported in detail, provide new insights into the role played by the DTT relay regarding the redox properties of the material:

(a) As for **D₃-DTT-D₃^{•−}**, the DTT relay is predicted to bear by itself ~60% of the injected charge, while the electron-rich **D₃** groups should be less affected upon reduction. In fact, the NPA atomic charge on the bridging S atom of the π -center varies from +0.480 *e* in **D₃-DTT-D₃** to +0.186 *e* in **D₃-DTT-D₃^{•−}**, thus becoming clear the main role of this S atom not only in rigidifying the structure of the chromophore but also as drain for the storage of the injected charge. In this regard, we also notice that, within the series of compounds, the NPA atomic charge on the central S atom computed for the neutral forms of the compounds decreases from one to another at the time that the measured potential for the cathodic process increases: +0.487 *e*/−2.20 V (**D₂-DTT-D₂**), +0.485 *e*/−2.30 V (**D₁-DTT-D₁**) and +0.480 *e*/−2.35 V (**D₃-DTT-D₃**). However, it must be stressed that the atomic charge on the central sulfur atom is not fully independent of the nature of the donor end groups.

(b) There occurs an almost full reversal of the C=C/C−C conjugated backbone of the DTT spine upon the introduction of a new electron in the π -system (i.e., its four C=C bonds lengthen by ~0.020 Å, whereas the C−C bonds shorten in a similar extent), what is indicative of the attainment of a quinoid-like pattern. Furthermore, this one-electron injection further extends the rigidification of the molecule from the DTT core toward the vinylenic bridges, since the “initially double bond” still keeps upon reduction its double bond character, whereas the “initially single bond” connecting it to the DTT shortens from 1.445 Å to 1.417 Å. These molecular geometry changes lead to an enhanced degree of coplanarity between the various π -conjugated moieties with respect to the neutral compound (particularly upon solution, due to the higher energy needed to the internal rotation around the various inter-ring bonds), which in its turn facilitates the delocalization of the new electron over a larger molecular space or domain and mitigates its electrostatic repulsions with the already present π -electrons cloud.

D. Experimental and Theoretical Vibrational Spectra of Neutral Compounds. Figure 7 compares the FT-IR and FT-Raman spectral profiles of **D₃-DTT-D₃**, as the typical example for the other D- π -D chromophores studied in this paper, while the Raman spectra of the unsubstituted relay and of a DTT-containing “push–pull” chromophore are shown in Figure 8. On the other hand, Figure 9 displays a comparison between the experimental Raman profiles for **D₃-DTT-D₃** as a pure solid and in CH₂Cl₂ solution, together with its theoretical DFT//B3LYP/3-21G* spectrum.

As aforementioned in the introductory section, Raman spectroscopy can provide information about the conjugational properties of both polar (namely, push–pull) and nonpolar π -conjugated materials. Some vibrational spectroscopic observations, of general validity, which differentiate the two classes of systems are the following:

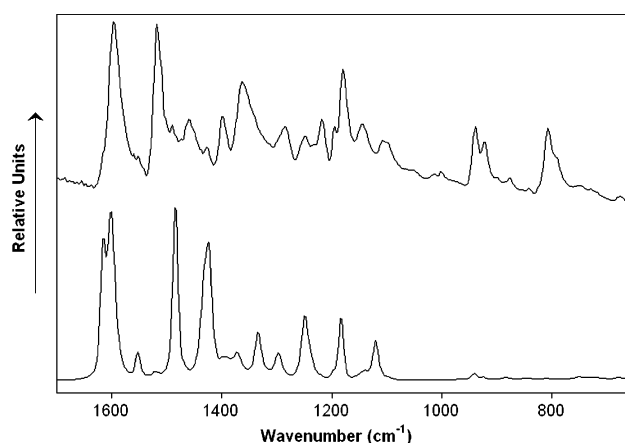


Figure 7. Comparison, over the 1700–400 cm^{−1} spectral region, between the FT-IR (upper case) and FT-Raman (lower case) spectra of **D₃-DTT-D₃**.

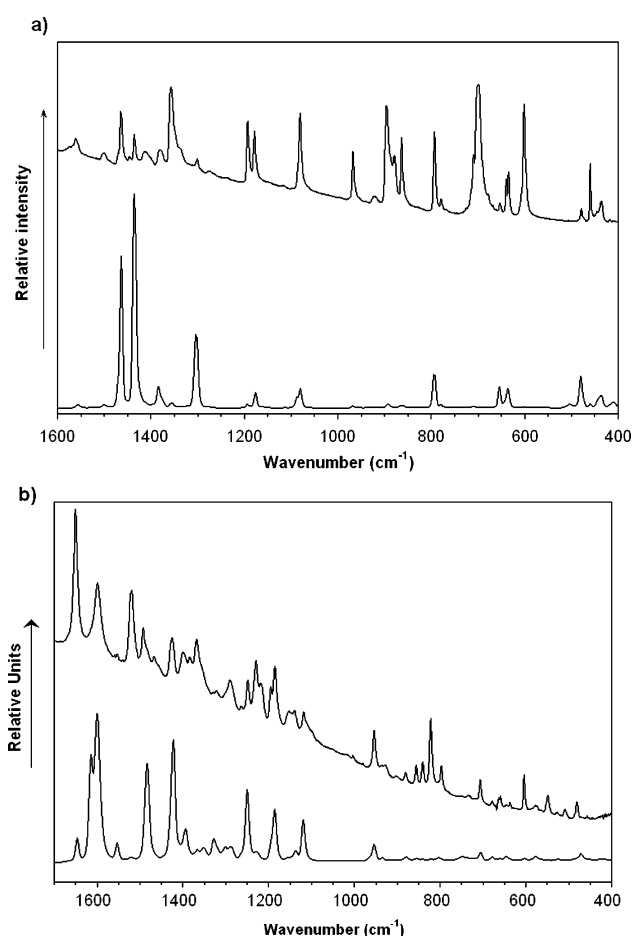


Figure 8. FT-IR (upper case) and FT-Raman (lower case) spectra in each corresponding graphic of the following: (a) unsubstituted **DTT** and (b) **D₃-DTT-CHO** as the prototypical example for a DTT-containing push–pull system.

(i) Raman spectra of nonpolar α -linked oligomers display a surprisingly simple appearance, and only three or four lines, associated to particular totally symmetric skeletal CC vibrations, are recorded with an overwhelming intensity in the 1600–1000 cm^{−1} region, as a result of the strong electron–phonon coupling, which takes place in these systems due to their quasi one-dimensional structure (see FT-Raman spectrum of **DTT** in

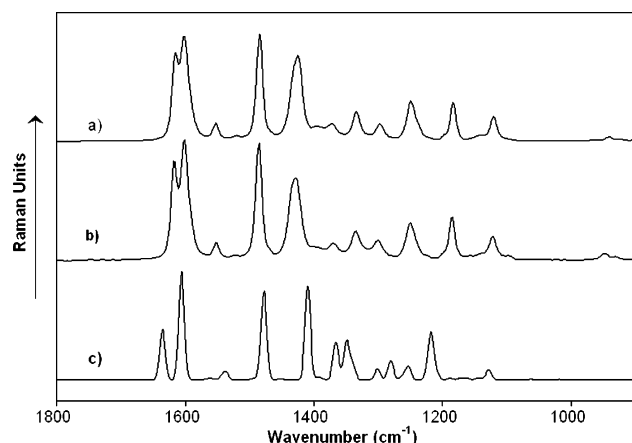


Figure 9. Comparison between the experimental FT-Raman spectral profiles of **D₃-DTT-D₃** in: (a) solid state, (b) CH₂Cl₂ solution, and (c) the theoretical DFT/B3LYP/3-21G* one.

Figure 8).^{13–19} In addition, the Raman bands undergo changes in peak positions and relative intensities with the chain length of the oligomer.

(ii) On the contrary, more than three of four strong scatterings are observed in the Raman spectra of a push–pull chromophore due to the lowering of the molecular symmetry. In general, the additional lines arise from the vibrational coupling of the π -conjugating electron relay with stretching vibrations of the donor/acceptor end groups.^{17,18}

(iii) The large molecular dipole moment directed from the acceptor to the donor makes the same vibrational normal modes of the π -conjugated backbone giving rise to the Raman scatterings experimentally observed to gain also an extra-large IR-activity due to the sizable fluxes of charge induced along the strongly polarized alternating sequence of double/single CC bonds (compare FT-IR and FT-Raman spectra of **D₃-DTT-CHO** in Figure 8). This is not the situation for the centrosymmetric nonpolar oligothiophenes, for which the mutual exclusion principle holds due to the existence of an inversion center in the middle of the molecule, so that Raman-active vibrations become almost undetectable in the IR spectrum, and viceversa. Furthermore, usually the out-of-plane γ (C–H) bending vibrations, appearing near 800 cm^{–1}, are by far the strongest infrared absorptions for the nonpolar oligothiophenes (see spectra of **DTT** in Figure 8). Thus, for the push–pull π -conjugated materials, the resemblance between the IR and Raman spectral profiles can be considered as a proof that an effective ICT takes place.^{17,18}

Let us now proceed with the vibrational spectroscopic analysis of the compounds studied in this paper. First, we observe that despite their symmetric structure the D- π -D chromophores show some spectroscopic similarities with the class of the push–pull systems. In this regard, many IR/Raman coincidences occur for all the D- π -D systems (data for **D₁-DTT-D₁** and **D₂-DTT-D₂** are available upon request to the authors), and the Raman spectrum of **D₃-DTT-D₃** is found to be almost superposable to that of **D₃-DTT-CHO** (a system with an electronwithdrawing carbaldehyde end group), except for the scattering at 1647 cm^{–1} due to the ν (C=O) stretching which is missing in the former case. These experimental observations give further support to the existence of a partial degree of ICT in the ground-state structure of these chromophores.

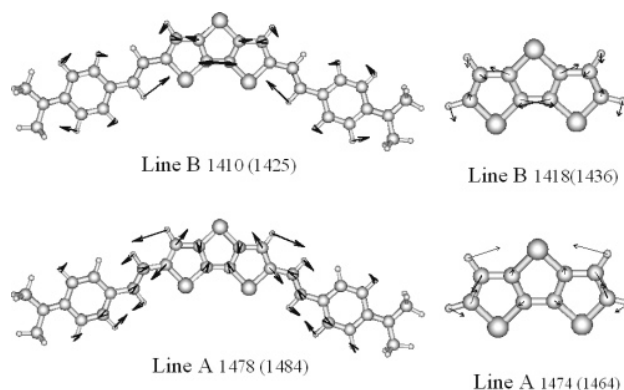


Figure 10. Selected B3LYP/3-21G* Raman-active vibrational eigenvectors for **DTT** and **D₃-DTT-D₃**. Theoretical and experimental (within parentheses) frequency values are given in cm^{–1}.

The two strongest Raman bands of **DTT** are experimentally recorded at 1464 and 1436 cm^{–1}; the former arises from a totally symmetric $\nu_{\text{asym}}(\text{C}=\text{C})$ stretching mode of the outermost thienyl units and is related to the commonly termed as *Line A* in α -linked oligothiophenes,^{12–14} whereas the second one is due to a *collective oscillation of the whole alternating sequence of C=C/C–C bonds*, along which all π -conjugated C=C bonds lengthen in-phase while all π -conjugated C–C bonds shrink in-phase, and it is denoted as the “ECC mode” or *Line B* for linear oligothiophenes^{12–14} (their corresponding eigenvectors are plotted in Figure 10). The *collective skeletal mode* which gives rise to the strong Raman *Line B* mimics the change of the nuclear configuration of the π -conjugated system in passing from a *heteroaromatic*-like pattern to a *heteroquinonoid*-like one, and its frequency enables to analyze the softening of the π -conjugated backbone, along a bunch of related NLO-phores, induced by the ICT.^{16,17}

Figure 9 shows the comparison between the experimental Raman spectrum of **D₃-DTT-D₃** with the DFT/B3LYP/3-21G* model one. The agreement between theory and experiments is quite satisfactory. Nonetheless, the assignment of the complete set of infrared and Raman bands of the chromophores to particular vibrational normal modes is beyond the scope of our analysis. We will restrict our discussion only to the more relevant observations of general validity for this type of D- π -D structures.

The strong Raman lines at 1615 and 1602 cm^{–1} are due to a $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ring}}$ stretching of the 4-*N,N*-dibutylaniline group extensively coupled, with different phases, to the $\nu(\text{C}=\text{C})$ stretching of the vinylenes bridges between the donor end groups and the **DTT** π -center. The large intensity of these scatterings proves the sizable contribution of the 4-*N,N*-dibutylaminostyryl donor groups to the overall π -conjugation of the systems.

We also observe that Raman *Line B* redshifts from 1436 cm^{–1} in unsubstituted **DTT** to 1425 cm^{–1} in **D₃-DTT-D₃**, due to the softening of the molecular backbone caused by the attachment of the donor end groups to the **DTT** spine. This frequency downshift of the “ECC mode” is in fully agreement with the predictions of the ECC model,¹⁸ and with what experimentally found for neutral and doped oligothiophenes.^{14,15} The strongest Raman scattering for the neutral (nonpolar) forms of a homologue series of α,α' -dimethyl end-capped oligothiophenes was found to appear near 1480 cm^{–1} (being a Raman marker of a *heteroaromatic*-like pattern of the π -conjugated backbone),

whereas it largely downshifted upon oxidation of the oligomers, splitting into two components at around 1440 and 1420 cm^{-1} (which are typical markers of the attainment of a *heteroquinonoid*-like pattern of the π -conjugated path). The relative intensities of these two doping-induced Raman bands were found to be dependent on the degree of quinoidization of the π -conjugated path: that around 1440 cm^{-1} is stronger for the radical cationic species (for which the quinoidization mainly affects the inner units of the oligomer),^{15a} while that near 1420 cm^{-1} becomes prominent for the dicationic species (for which the quinoidization nearly extends over the whole π -conjugated chain, due to the Coulombic repulsion between the two positive charges).^{15b} This simple Raman spectral profile has also been previously found for novel classes of oligothiophene materials bearing a pure heteroquinoid structure in their electronic ground state.²³ The softening of the ECC mode for the D- π -D systems by near 11 cm^{-1} with respect to unsubstituted DTT agrees with the partial degree of quinoidization deduced from the net BLA values calculated for the π -center as a whole: 0.041 Å (DTT), 0.021 Å ($\text{D}_1\text{-DTT-D}_1$), 0.020 Å ($\text{D}_2\text{-DTT-D}_2$), and 0.021 Å ($\text{D}_3\text{-DTT-D}_3$).

Figure 9 also compares the Raman spectra of $\text{D}_3\text{-DTT-D}_3$ recorded in the form of a pure solid and as solute in dilute $\text{CH}_2\text{-Cl}_2$ solution (after properly subtracting the Raman scatterings from the solvent). We notice that the vibrational spectral fingerprints of the solute are nearly superposable to that recorded for the solid. In this regard, the major differences in peak positions of the Raman features do not exceed from a 7 cm^{-1} blueshift. We also see that the relative intensities of the most outstanding Raman features remain almost unaffected upon solution. These spectroscopic data reveal that the conjugational properties and the partial degree of ICT from the donor groups to the π -center are very little dependent on the molecular environment, what could be attributed to the rigid structure of DTT and its effectiveness as electron-really^{20,10} and also of the vinylenic bridges in connecting the two types of π -conjugated building blocks.²⁴

E. In Situ Spectroelectrochemistry and DFT Calculations of Doped Species. Figure 11 shows the vis-NIR absorption spectra of the radical cation and dication of $\text{D}_3\text{-DTT-D}_3$ (hereafter referred to as $\text{D}_3\text{-DTT-D}_3^{+\bullet}$ and $\text{D}_3\text{-DTT-D}_3^{2+}$, respectively) recorded in situ during the slow stepwise addition of one or two equivalents of FeCl_3 in the CH_2Cl_2 solution. We observe that each of the subgap absorptions associated to the singly oxidized species (see schematic diagram of Figure 12) shows a well-resolved structure with two distinct components at $734\text{--}847\text{ nm}$ and $1312\text{--}1888\text{ nm}$ (two isosbestic points are also observed at 400 and 515 nm). On the other hand, as expected, the doubly oxidized species exhibits a structured NIR subgap absorption between those of the radical cation;²⁵ with its maximum located at 980 nm and two isosbestic points at 397 and 511 nm . Similar data were obtained by performing the

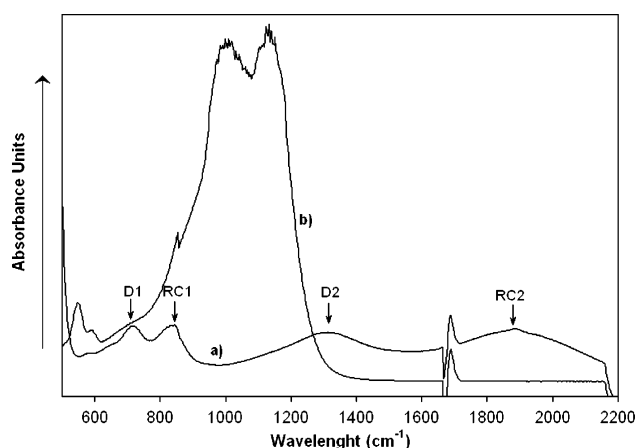


Figure 11. In situ electronic absorption spectra of the radical cation (a) and dication (b) of $\text{D}_3\text{-DTT-D}_3$ after slow stepwise addition of one and two equivalents of FeCl_3 to the CH_2Cl_2 solution, where RC1 and RC2 denote radical cations and D1 and D2 denote π -dimers.

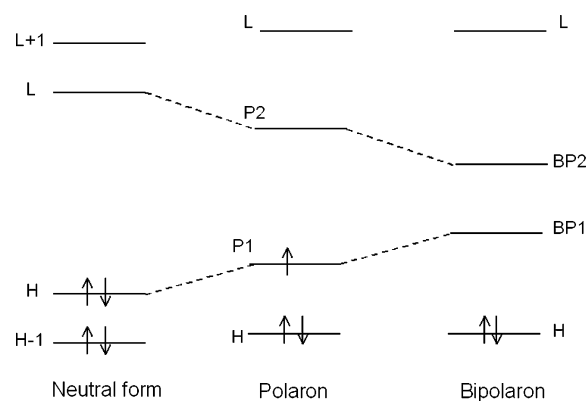


Figure 12. Schematic diagram showing the notation for the energy levels around the gap for a positively charged polaron and a positively charged bipolaron in a π -conjugated system.

oxidation process in CH_2Cl_2 solution and using iodine instead of FeCl_3 , also in a slow stepwise manner.

It has already been shown that radical cations of oligothiophenes, oligopyrroles, mixed thiophene-pyrrole oligomers, and other polyconjugated systems usually couple into π -dimers at high concentration, low temperatures, or in polar media.²⁵ To investigate the nature of the “double-peaks appearance” of the doping-induced subgap absorptions we then decided to record the vis-NIR spectrum of $\text{D}_3\text{-DTT-D}_3^{+\bullet}$ at various intermediate temperatures between 20 °C and -85 °C , and at different concentrations at room temperature. The peak at 734 nm became stronger than that at 847 nm either upon cooling or with increasing concentration of $\text{D}_3\text{-DTT-D}_3$, hence peaks denoted as RC1 and RC2 in Figure 11 correspond to (free) radical cations whereas those denoted as D1 and D2 are to be assigned to π -dimers.

We also observe that the 734 nm absorption slightly upshift upon cooling and progressively evolves into a broad feature extending to high energies, at the time that the 847 nm band becomes weaker. The evolution of the vis-NIR spectrum of $\text{D}_3\text{-DTT-D}_3^{+\bullet}$ as the temperature goes down from -60 °C to -85 °C greatly resembles the spectral changes undergone by a thin solid film of neutral $\text{D}_3\text{-DTT-D}_3$ (i.e., obtained by casting onto a quartz substrate upon solvent evaporation) during the in situ oxidation with dry iodine vapors (see Figure 13). In the latter

- (23) (a) Hernandez, V.; Hotta, S.; Lopez Navarrete, J. T. *J. Chem. Phys.*, **1998**, *109*, 2543. (b) Casado, J.; Miller, L. L.; Mann, K. R.; Pappenfus, T. M.; Higuchi, H.; Orti, E.; Milian, B.; Pou-Amerigo, R.; Hernandez, V.; Lopez Navarrete, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12380.
(24) Ruiz Delgado, M. C.; Hernandez, V.; Casado, J.; Lopez Navarrete, J. T.; Raimundo, J.-M.; Blanchard, P.; Roncali, J. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3670.
(25) (a) Hill, M. G.; Mann, K. R.; Miller, L. L.; Pennau, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2728. (b) Bäuerle, P.; Segelbacher, U.; Gaudl, K.-U.; Huttenlocher, D.; Mehring, M. *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 125. (c) Zotti, G.; Schiavon, G.; Berlin, A.; Pagani, G. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 620. (d) Van Haare, J. A. E. H.; Van Boxtel, M.; Janssen, R. A. J. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1166.

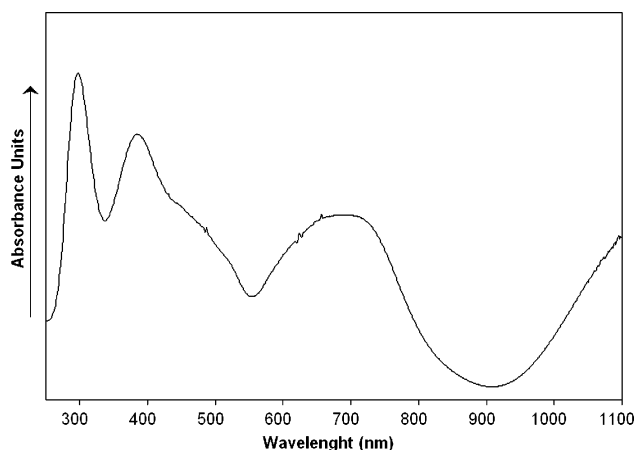


Figure 13. Solid-state vis-NIR electronic absorption spectra of the radical cation of **D₃-DTT-D₃** recorded in the form of a thin film onto a quartz substrate upon in situ exposition to dry iodine vapors.

case, a broad feature extending from 570 to 800 nm is recorded instead of the two the well-resolved double-peaks recorded in solution, being the absorbance at around 847 nm almost negligible. The onset of a second strong subgap absorption is clearly observed at around 900 nm when the oxidation is performed on the thin film, but none related doping-induced absorption is recorded below 1100 nm for the **D₃-DTT-D₃^{•+}** in solution. Interestingly, when the I₂-doped thin film is dissolved in CH₂Cl₂, the vis-NIR spectrum fully recovers the whole spectral profile obtained in situ for **D₃-DTT-D₃^{•+}** in solution (i.e., by using either I₂ or FeCl₃ as the oxidant agent and CH₂-Cl₂ or CH₃CN as solvent). Thus, the broadening in solid state toward higher energies of the NIR subgap absorption bands of the radical cation must be ascribed to the formation of staked π -dimers.

The possibility that these double-peaks could be due to the coexistence upon oxidation of different arrangements of the constituting moieties around the vinylenic bridges (i.e., *syn-anti*, *anti-anti*, and *syn-syn*) with a supposedly higher inter-conversion energy barrier than in the pristine state because of the significant quinoid character of the inter-ring bonds was also considered. However, the ¹H NMR spectrum obtained after the full oxidation of the radical cation to the dication revealed again a coupling constant value of ~ 14 Hz between the vinylenic hydrogens; result which supports the *anti-anti* conformer as the most stable one for the doped species, just like in the case of the neutral form. In addition, geometry optimizations and TDDFT calculations performed on both the *syn-syn* and *anti-anti* conformations of the radical cation and dication rendered similar changes in bond lengths and angles with respect to the neutral state and nearly the same peak positions for the doping-induced subgap absorptions (only the relative intensities of some of the vertical one-electron transitions predicted to appear in the NIR spectral region were found to slightly vary from one coplanar molecular arrangement to the another, but wavelength changes were negligible).

Calculations with the time-dependent DFT formalism were performed at the UB3LYP/3-21G* and B3LYP/3-21G* levels to assign the absorption bands observed above 400 nm for the open and closed-shell oxidized species, respectively. As reported in Table 5, there is a good agreement between theory and experiments on going from the title chromophore to the singly

Table 5. Main TDDFT//UB3LYP/3-21G* (Open-Shell Species) and TDDFT//B3LYP/3-21G* (Closed-Shell Species) Vertical One-Electron Transitions (Values in eV) to be Correlated to the Vis-NIR Absorptions Collected, Upon in Situ Stepwise Treatment With FeCl₃ in CH₂Cl₂ Solution for the Radical and Dication of **D₃-DTT-D₃**

redox species	experimental	theoretical	description
radical cation	1.69		π -dimer
	1.46	1.87 ($f = 1.87$)	P1 $\rightarrow$ P2
	0.95		π -dimer
	0.66	0.92 ($f = 0.63$)	H $\rightarrow$ P1 + P1 $\rightarrow$ P2
dication	1.26	1.64 ($f = 2.81$)	H $\rightarrow$ BP1

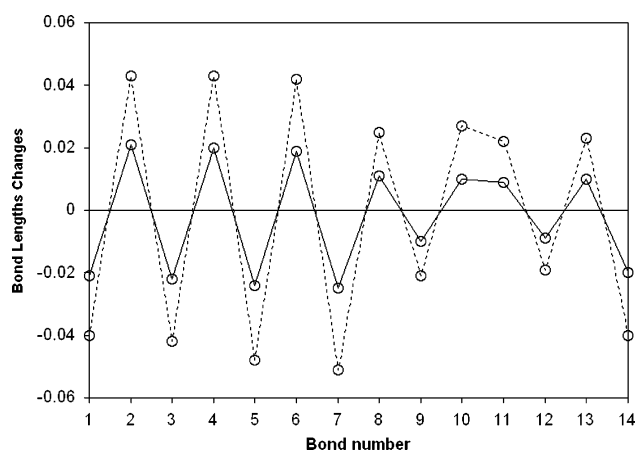


Figure 14. Theoretical changes, with respect to the neutral form, of some selected CC and CN bond lengths of **D₃-DTT-D₃** upon the generation of the radical cation (solid lines) and the dication (dashed lines). The bond numbering is the same as in Figure 1 and Table 2.

and doubly positively charged species. The assignment of the two subgap absorptions of the radical cation deserves some comments. TDDFT//UB3LYP/3-21G* calculations indicate that the mixing of the HOMO $\rightarrow$ P1 and P1 $\rightarrow$ P2 vertical one-electron excitations is moderate, the CI coefficients being 0.19 (HOMO $\rightarrow$ P1) and 0.86 (P1 $\rightarrow$ P2) for the band at higher energies; and 0.81 (HOMO $\rightarrow$ P1) and 0.45 (P1 $\rightarrow$ P2) for the second transition. Hence, the absorption at shorter wavelength is assigned as due to the excitation of the unpaired electron (α spin) from P1 to P2, whereas the band observed at longer wavelengths is due to the excitation of the β -spin from HOMO to P1. However, the mixing between excited configurations might be method-dependent since it depends on the reference wave function.

As expected, the subgap absorption band observed for the dication is to be assigned to the HOMO $\rightarrow$ BP1 excitation. Interestingly, despite the large molecular size of the chromophores there is no evidence from the DFT calculations of the formation of a “two-polaron species” in the same chain (i.e., open shell biradical dication); thus, the DFT//B3LYP/3-21G* molecular geometry of the closed shell dication (or positive bipolaron) resulted to be more stable by ~ 4.8 kcal/mol than the DFT//UB3LYP/3-21G* molecular geometry of the “spin-unrestricted broken symmetry” hypothesized species.

As usually found for many types of conjugated materials, the evolution from **D₃-DTT-D₃** to **D₃-DTT-D₃^{•+}** and **D₃-DTT-D₃²⁺** induces significant bond-length modifications, leading to the attainment of an increased quinoid character as the number of removed π -electrons grows up (see Figure 14). The degree of quinoidization can be quantified from the BLA values

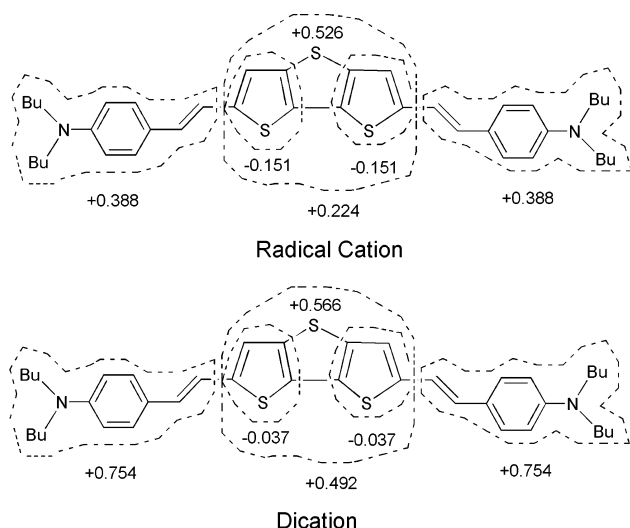


Figure 15. Overall summation (in e) of the natural bond orbital (NPA) atomic charges on different molecular domains for the radical cation and dication of **D₃-DTT-D₃**.

obtained for the outermost thienyl rings of the π -center (i.e., evaluated as the difference between the length of the $C_\beta C_\beta$ bond and the averaged value for the $C_\alpha C_\beta$ bonds): $0.022 \text{ \AA}$ (**D₃-DTT-D₃**); $-0.021 \text{ \AA}$ (**D₃-DTT-D₃^{•+}**); and $-0.064 \text{ \AA}$ (**D₃-DTT-D₃²⁺**). Just the same BLA value, but this time for the whole DTT relay (i.e., the overall BLA of the π -center) is obtained in each case if the optimized length of the inter-ring $C_\alpha C_\alpha$ bond is also averaged with those of the $C_\beta C_\beta$ bonds. Thus, DFT model chemistry reveals that a sizable lengthening of the $C_\alpha C_\beta$ bonds and shrinking of the $C_\alpha C_\alpha$ and $C_\beta C_\beta$ bonds occur in going from the neutral compound to the radical cation, and ultimately to the dication. From Figure 14, we see that most conjugated bonds between the two N atoms undergo similar variations in the optimized lengths upon the removal of either one or two electrons from the π -system, but 8–13 bonds belonging to the phenyl end rings experience lower changes.

Regarding the electrostatic picture of the charged species derived from their equilibrium NPA atomic charge distributions we observe, as reported in Figure 15, that for the radical cation the π -center bears a partial positive charge of $+0.224 e$, whereas the net charge over each donor group amounts to $+0.388 e$ (i.e., the *N,N*-dibutyl-aminostyryl end moieties storage nearly the 80% of the positive charge of the radical cation). As for the dication, the corresponding values are $+0.492$ and $+0.754 e$, so that also in case of the doubly oxidized species the donor moieties stabilize $\sim 75\%$ of the positive charge of the whole molecule.

Finally, to get a deeper experimental insight into the structural modifications taking place upon oxidation of the chromophores we have analyzed the evolution of the Raman spectrum from the neutral to the radical cationic and dicationic forms (please, compare the three spectral profiles, which are reported in Figures 7 and 16). After the removal of one electron, the strong Raman lines of **D₃-DTT-D₃** at 1615 , 1602 , and 1484 cm^{-1} (i.e., those scattering arising from the vibrations mostly involved in the π -conjugation of the neutral system) slightly downshift while largely weakened with respect to Raman bands at 1424 and 1334 cm^{-1} , at the time that the already existing scatterings at 1249 , 1183 , and 1121 cm^{-1} together with two new features at 1440 and 1071 cm^{-1} significantly gain in relative intensity (besides,

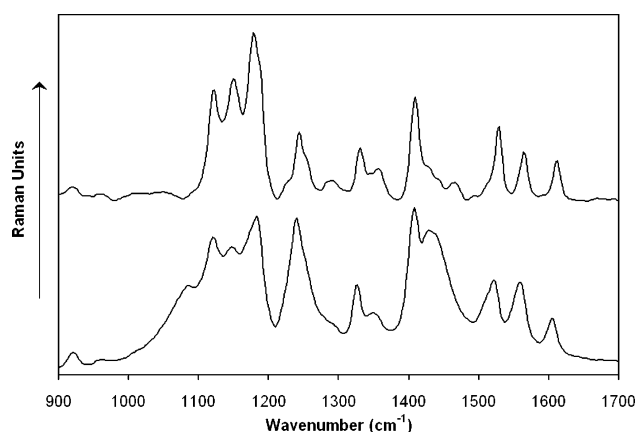


Figure 16. Raman spectral profiles for the radical cation (lower case) and dication (upper case) of **D₃-DTT-D₃**.

the 1249 and 1183 cm^{-1} lines of **D₃-DTT-D₃** slightly shift to 1237 and 1189 cm^{-1} , respectively, in passing to **D₃-DTT-D₃^{•+}**). After double oxidation, all Raman lines become sharper, being the most outstanding scatterings now recorded at 1409 cm^{-1} and as a well-structured overlap of signals with three distinct peaks at 1180 , 1150 , and 1120 cm^{-1} (i.e., the prominent Raman bands are recorded at much more lower frequencies than in the neutral chromophore). On the basis of our spectroscopic intuition, the strongest Raman vibrations of the radical cation and dication are expected to mainly arise from stretching vibrations of the conjugated $C=C$, $C-C$, and $C-N$ bonds.

To end, let us derived further information from the UB3LYP/3-21G* and B3LYP/3-21G* vibrational calculations for **D₃-DTT-D₃^{•+}** and **D₃-DTT-D₃²⁺**, respectively. We first note that there is a better agreement between experimental Raman frequencies and theoretical ones in the case of the dication than for the radical cation. In this regard, we would like to emphasize the following: (a) whereas the Raman spectrum of **D₃-DTT-D₃^{•+}** was recorded in the form of a thin film in situ doped with I_2 -vapors (i.e., as mentioned in the discussion of the UV–vis–NIR data), the singly oxidized species of these D-DTT-D chromophores tend to partially dimerize in solution and to π -stack in solid-state, (b) that of **D₃-DTT-D₃²⁺** was recorded on a dilute CH_2Cl_2 solution (i.e., the electrostatic repulsions between doubly oxidized species ensure that the obtained spectrum really corresponds to single oxidized entities, just like it is assumed in the computations, and not to an overlap of scatterings from both isolated and “aggregated” species, as it is likely to occur for **D₃-DTT-D₃^{•+}**).

Figure 17 displays the eigenvectors associated to the two skeletal vibrations of **D₃-DTT-D₃^{•+}** and **D₃-DTT-D₃²⁺** mostly involved in the overall π -conjugation of both doped species, and which theoretically are expected to give rise to their strongest Raman scatterings. Although coupled in some extend with $\nu(CC)$ and $\nu(CN)$ stretching motions of the donor end moieties, the vibrational displacements from their equilibrium positions taking place for the C atoms of the π -center greatly resemble those occurring for the unsubstituted DTT relay and neutral **D₃-DTT-D₃** along the so-termed *Lines A* and *B* (i.e., along the skeletal molecular vibrations associated to their strongest Raman scatterings measured at 1464 and 1436 cm^{-1} in the former case and at 1484 and 1425 cm^{-1} in the latter). As for **D₃-DTT-D₃^{•+}** and **D₃-DTT-D₃²⁺**, the four Raman normal

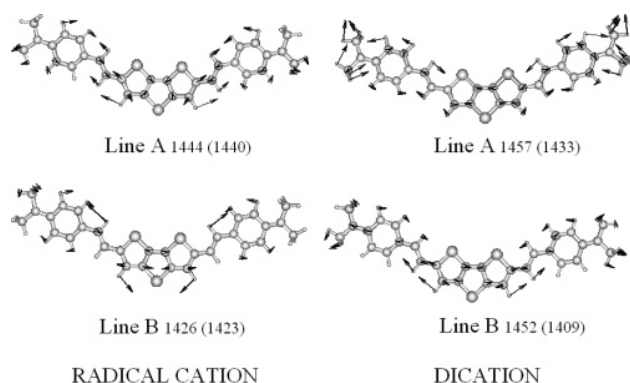


Figure 17. —Selected UB3LYP/3-21G* (radical cation) and B3LYP/3-21G* (dication) vibrational eigenvectors to be compared with the most outstanding Raman features recorded for the oxidized forms of **D₃-DTT-D₃**. Theoretical and experimental (within parentheses) frequency values are given in cm^{-1} .

modes derived from DFT model chemistry calculations and plotted in Figure 17 are to be correlated with the Raman lines experimentally recorded for the radical cation at 1440 and 1423 cm^{-1} and for the dication at 1433 and 1409 cm^{-1} . The dispersion of these characteristic Raman modes toward lower frequency values with increasing degree of quinoidization of the D- π -D chromophore constitutes a measure of the degree of softening of the π -conjugated backbone upon oxidative doping, and it is in agreement with the picture derived from the changes in BLA values between the neutral and doped species.

III. Summary and Conclusions

In this work, three symmetrical D- π -D chromophores containing dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]thiophene (DTT) as the π -center and various donor (D) end moieties have been prepared and studied by means of UV-vis-NIR and FT-Raman spectroscopy, in situ spectroelectrochemistry and quantum chemical calculations. Contrarily to what one could expect from the view of their structures and the analysis of the electrochemical behavior of short linear oligothiophenes, they display amphoteric redox properties since all exhibited two oxidations and single stable reduction peaks. We have analyzed the possible electronic modulation of the redox processes by the π -conjugated DTT relay and found that there exists a certain correspondence between the density charge on the central sulfur atom and the reduction potential, furthermore the presence of this heavy atom seems to somewhat stabilized the formation of a quinoid structure within the central spine which also helps the appearance of stable electrochemical processes. The presence of oxidations is common to oligothiophenes, nowadays we have addressed the multielectron electrochemical behavior of these molecules in the anodic branch which is clearly modulated by the outermost donor groups.

This work presents an attractive view of how the Raman spectra of a given family of polyconjugated molecules, either in neutral state or charged, can be suitably understood and related to their exceptional conjugated and electronic properties in the framework of the Effective Coordinate Conjugation Theory. Furthermore, it is analyzed in great detail the evolution of the conjugational properties on the basis of the optimized theoretical geometries and charges as a support to the experimental findings. In particular, the analysis of the vibrational spectra reveals some intriguing features as the similarities

between the infrared and Raman spectra. Excluded symmetry reasons this optical phenomenon seems to be a consequence of the electronic polarization of the central π -conjugated linker. This effect makes the DTT to be positively charged what is in agreement with the best accommodation of new electrons in the electrochemical reduction. At the same time, the outermost donors gain certain degree of negative charge what is well related with the great dependence of the oxidations potentials with the terminal substitution of the DTT.

Our interest in the outstanding structures of the charged species on these molecules is satisfied with a detailed study of their stable oxidized species also by combining spectroscopy and theory. We have concluded the generation of radical cations and dications is greatly stabilized by the formation of quinoid structures extending over the entire system. The single oxidized molecules easily aggregate in the form of π -dimers in solution and in π -stack of π -dimers in the solid state. The analysis of the type of charged defects is a very interesting task from the point of view of the microscopic mechanism of charge fluxes taking place in real electronic and photonic devices to which the D- π -D molecules could be potentially used.

IV. Experimental and Theoretical Details

Fourier transform infrared absorption (FT-IR) spectra were recorded on a Bruker Equinox 55 spectrometer. Compounds were ground to a powder and pressed in KBr pellets. FT-IR spectra, with a spectral resolution of 2 cm^{-1} , were collected and the average of 50 scans. Interference from atmospheric water vapor was minimized by purging the instrument with dry argon before starting the data collection. FT-Raman scattering spectra were collected on a Bruker FRA106/S apparatus and a Nd:YAG laser source ($\lambda_{\text{exc}} = 1064 \text{ nm}$), in a backscattering configuration. The operating power for the exciting laser radiation was kept to 100 mW in all the experiments. Samples were analyzed as pure solids in sealed capillaries and dilute CH_2Cl_2 solutions (supplied by Aldrich with analytical grade). Typically, 1000 scans with 2 cm^{-1} spectral resolution were averaged to optimize the signal-to-noise ratio. UV-vis-NIR absorption spectra were recorded either on a Lambda 19 Perkin-Elmer dispersive spectrophotometer or an Agilent 8453 instrument equipped with a diode array for a fast record of all the absorptions of the doped species appearing in the 190–1100 nm spectral region. Emission spectra were measured using a JASCO FP-750 spectrofluorometer interfaced to a Spectra Manager (v1.30.00) data station. No fluorescent contaminants were detected upon excitation in the wavelength region of experimental interest. Solutions were prepared with an absorbance between 0.1 and 0.2 at the excitation wavelength.

Cyclic voltammetry analysis was performed in CH_2Cl_2 solution (with HPLC grade). Tetrabutylammonium hexafluorophosphate (0.1 M as supporting electrolyte) was purchased from Fluka and used as received, without further purification. Solutions were deaerated by N_2 bubbling prior to each measurement, which also were run under a continuous N_2 gas flow. Electrochemical experiments were performed in a two-compartment cell equipped with a glassy carbon working microelectrode ($\varnothing = 1 \text{ mm}$) and a platinum wire counter electrode. An Ag/AgCl electrode was used as reference, which was checked against ferrocene/ferricinium couple (Fc/Fc^+) before and after each experiment. Electrochemical experiments were carried out

with a Voltalab 40 potentiostat from Radiometer Copenhagen with positive feedback compensation.

Spectroelectrochemical in situ vis-NIR experiments were performed by using a homemade optically transparent thin-layer-electrode cell. The cells consists of a working electrode composed by a double sheet of ITO (transparent in the 350–2500 nm spectral range) conveniently separated by two Teflon spacers of 0.1 mm width. This separation leads to capillary ascending of the solution. The auxiliary electrode consists of a platinum grid perpendicular located with respect to the bottom part of the ITO electrode at an approximate distance of 10 mm. An Ag/Ag⁺ electrode consisting of a wire between the reference and working electrodes was used as reference. The three electrodes were assembled in a Teflon stopper which at the same time covers the solution compartment (a 1 × 1 cm² quartz cuvette).

Density Functional Theory (DFT) calculations were carried out by means of the Gaussian 98 program²⁶ running on SGI Origin 2000 supercomputer. We used the Becke's three-parameter exchange functional combined with the LYP correlation functional (B3LYP).²⁷ It has already been shown that the B3LYP functional yields similar geometries for medium-sized molecules as MP2 calculations do with the same basis sets.^{28,29} Moreover, the DFT force fields calculated using the B3LYP functional yield infrared spectra in very good agreement with experiments.^{30,31} We also made use of the standard 3-21G* basis set.³² Optimal geometries were determined on isolated entities. All geometrical parameters were allowed to vary independently apart from planarity of the rings. On the resulting ground-state optimized geometries, harmonic vibrational frequencies and infrared and Raman intensities were calculated analytically with the B3LYP functional.

We used the often-practiced adjustment of the theoretical force fields in which calculated harmonic vibrational frequencies are uniformly scaled down by a factor of 0.98 for the 3-21G* calculations, as recommended by Scott and Radom.³⁰ This scaling procedure is often accurate enough to disentangle serious experimental misassignments. All quoted vibrational frequencies reported along the paper are thus scaled values. The theoretical spectra were obtaining by convoluting the scaled frequencies with Gaussian functions (10 cm⁻¹ width at the half-height). The relative heights of the Gaussians were determined from the theoretical Raman scattering activities.

Vertical electronic excitation energies were computed by using the time-dependent DFT (TDDFT) approach.^{33,34} The twelve lowest-energy electronic excited states were at least

computed for all the molecules. The computational cost of TDDFT is roughly comparable to that of single-excitation theories based on an HF ground state, such as single-excitation configuration interactions (CIS). Numerical applications reported so far indicate that TDDFT formalism employing current exchange-correlation functionals performs significantly better than HF-based single excitation theories for the low-lying valence excited states of both closed-shell and open-shell molecules.^{35,36} TDDFT calculations were carried out using the B3LYP functional and the 3-21G* basis set on the previously optimized molecular geometries obtained at the same level of calculation.

Radical anions and radical cations were treated as open-shell systems and were computed using spin-unrestricted UB3LYP wave functions. The maximum value obtained for *S*² was 0.76, very close to the 0.75 theoretically expected for a doublet, showing that spin contamination is almost absent.

2,6-Bis[(9-ethylcarbazol-3-yl)vinyl]-dithieno[3,2-b:2',3'-d]thiophene (D₁-DTT-D₁). To the mixture of dithieno[3,2-b:2',3'-d]thiophene-2,6-dicarboxaldehyde (**DTT-2CHO**) (0.5 g; 1.98 mmol), potassium carbonate (1.37 g; 9.91 mmol), and a catalytic amount of crown ether in 40 mL of anhydrous DMF was added a 45 mL DMF solution of [(9-ethylcarbazol-3-yl)methyl]-triphenylphosphonium bromide (2.40 g; 4.36 mmol) dropwise. The solution was stirred overnight at room temperature. The resulting solution was poured into cold water dropwise to give an orange color solid precipitate, which was then filtered off and dried over P₂O₅ in a vacuum at 50 °C. The crude products were purified by column chromatography (eluent:hexane = 1:1 (v/v)), separating the monosubstituted byproduct (**D₁-DTT-CHO**) and subsequently, recrystallized from methylene chloride. The brown needle-shaped crystal (0.68 g, 54.0%) was obtained. ¹H NMR (CDCl₃): δ 8.19 (s, 2H, Ar H), 8.12 (d, 2H, Ar H), 7.63 (d, 2H, Ar H), 7.46 (m, 2H, Ar H), 7.36 (m, 4H, Ar H), 7.32–7.11 (m, 8H, Ar H), 4.36 (q, 4H, –NCH₂CH₃), 1.44 (t, 6H, –NCH₂CH₃). Anal. Calcd. For C₄₀H₃₀N₂S₃: C, 75.67; H, 4.76; N, 4.41%. Found: C, 75.41; H, 4.82; N, 4.42%.

2,6-Bis[4-(*N,N*-diphenylamino)styr-1-yl]-dithieno[2,3-b:2',3'-d]thiophene (D₂-DTT-D₂). To the mixture of the compound **DTT-2CHO** (0.50 g; 1.98 mmol), potassium carbonate (0.55 g; 3.98 mmol), and a catalytic amount of crown ether was added 30 mL anhydrous DMF. A 30 mL dry DMF solution dissolving [4-(*N,N*-diphenylamino)benzyl]triphenylphosphonium bromide (1.19 g; 1.98 mmol) was added dropwise to the mixture solution above. After the reaction for 4 h with stirring at room temperature, the reaction mixture was poured slowly into cold water under the vigorous stirring. The orange-color precipitate was filtered off and dried under vacuum at 60 °C. Two pure products were separated by the silica gel column chromatography (methylene chloride:hexane = 1:1 (v/v)); one is monosubstituted **D₂-DTT-CHO** (0.33 g, 33.7%) and the other is disubstituted **D₂-DTT-D₂** (0.12 g). ¹H NMR (**D₂-DTT-CHO**, CDCl₃): δ 9.91 (s, 1H, –CHO), 7.90 (s, 1H, Ar H), 7.35–

- (26) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratman, R. E.; Burant, S.; Dapprich, J. M.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, G.; Petersson, A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, I.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Manayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98, Revision A.7*; Gaussian Inc.: Pittsburgh, PA, 1998.
- (27) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372.
- (28) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, F. C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
- (29) Novoa, J. J.; Sosa, C. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 15837.
- (30) Scott, A. P.; Radom, L. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502.
- (31) Rauhut, G.; Pulay, P. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3093.
- (32) Pietro, W. J.; Franchi, M. M.; Hehre, W. J.; Defrees, D. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5039.

- (33) Runge, E.; Gross, E. K. U. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 997. Gross, E. K. U.; Kohn, W. *Adv. Quantum Chem.* Gross, E. K. U., Dreizler, R. M., Eds.; Plenum Press: New York, 1995; p 149.
- (34) Casida, M. E. *Recent Advances in Density Functional Methods, Part I*; Chong, D. P., Ed.; World Scientific: Singapore, 1995; p 115.
- (35) Koch, W.; Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*; Wiley-VCH: Weinheim, 2000.
- (36) Casado, J.; Miller, L. L.; Mann, K. R.; Pappenfus, T. M.; Kanemitsu, Y.; Ortí, E.; Viruela, P. M.; Pou-Américo, R.; Hernandez, V.; López Navarrete, J. T. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3872.

7.20 (m, 5H, Ar H), 7.19–6.92 (m, 12H, Ar H). ^1H NMR (**D₂-DTT-D₂**, CDCl_3 , ppm): δ 7.33 (d, 4H, Ar H), 7.25 (m, 8H, Ar H), 7.14–7.08 (m, 12H, Ar H), 7.05–7.01 (m, 8H, Ar H), 6.85 (d, 2H, Ar H). Anal. Calcd. For $\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{S}_3$: C, 78.44; H, 4.66; N, 3.81%. Found: C, 78.30; H, 4.77; N, 3.82%.

2,6-Bis[4-(*N,N*-dibutylamino)styr-1-yl]-dithieno[2,3-*b*:2'3'-*d*]thiophene (D₃-DTT-D₃**).** To the suspension of 4-(*N,N*-dibutylbenzyl)triphenylphosphonium iodide (0.729 g; 1.2 mmol) and potassium *tert*-butoxide (0.27 g; 2.4 mmol) in 60 mL methylene chloride were added 18-crown-6 ether (10 mg) and **DTT-2CHO** (0.30 g; 1.2 mmol) under vigorous stirring at room temp. The reaction was completed within two hrs. The reaction mixture was filtered through diatomaceous earth to eliminate the crown ether. After evaporating the solvent from the filtrate, the product mixtures were separated by silica gel chromatography using methylene chloride as eluent. While the monosubstituted byproduct (**D₃-DTT-CHO**) crystallized readily from the solution, the di-substituted product (**D₃-DTT-D₃**) was difficult to crystallize so that needed another chromatography for further purification. After evaporation of the solvent, the residue was dissolved in *n*-heptane and obtained as a crystalline product.

The pure product was dried at 40 °C under vacuum (yielding 0.13 g). ^1H NMR (**D₃-DTT-D₃**, CDCl_3): δ 7.33 (d, 4H, Ar H), 7.09 (s, 4H, Ar H), 6.93 (m, 4H, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 6.20 (d, 2H, Ar H), 3.29 (t, 4H, CH_2N), 1.54 (m, 8H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{N})$). Anal. Calcd. For $\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{S}_3$: C, 73.35; H, 7.69; N, 4.28%. Found: C, 72.98; H, 7.53; N, 4.27%.

Acknowledgment. The authors are very grateful to Professor Jean Marie Lehn for his fruitful discussions. R.P.O., M.C.R.D., J.C., V.H., and J.T.L.N. would like to acknowledge the Dirección General de Enseñanza Superior (DGES, MEC, Spain) for financial support to the investigation performed at the University of Málaga through projects BQU2000-1156 and BQU2003-03194. The research was also supported by the Junta de Andalucía (Spain) under grant FQM-0159. J.C. thanks the (MCyT) for a “Ramón y Cajal” position of chemistry at the University of Málaga. M.C.R.D. and R.P.O. also thank the Ministerio de Educación y Ciencia (MEC) of Spain for personal grants. O.K.K. is grateful for partial funding support from DARPA, AFOSR and Office of Naval Research.

JA047058O

ARTÍCULO VI

“Optical, Redox and NLO Properties of Tricyanovinyl
Oligothiophenes: Comparisons Between Symmetric
and Asymmetric Substitution Patterns”.

J. Casado, M.C. Ruiz Delgado, M.C. Rey Merchán, V.
Hernández, J.T. López Navarrete, T.M. Pappenfus, N. Williams,
W.J. Stegner, J.C. Johnson, B.A. Edlund, D.E. Janzen, K.R.
Mann, J. Orduna and B. Villacampa.

Chem. Eur. J., (version electrónica).

Optical, Redox, and NLO Properties of Tricyanovinyl Oligothiophenes: Comparisons Between Symmetric and Asymmetric Substitution Patterns

Juan Casado,^[a] M. Carmen Ruiz Delgado,^[a] M. Carmen Rey Merchán,^[a] Víctor Hernández,^[a] Juan T. López Navarrete,^{*,[a]} Ted M. Pappenfus,^[b] Nathaniel Williams,^[b] William J. Stegner,^[b] Jared C. Johnson,^[b] Brett A. Edlund,^[b] Daron E. Janzen,^[c] Kent R. Mann,^[c] Jesús Orduna,^[d] and Belén Villacampa^[e]

Abstract: A series of tricyanovinyl (TCV)-substituted oligothiophenes was synthesized and investigated with a number of physical methods including UV/Vis, IR, and Raman spectroscopy, nonlinear optical (NLO) measurements, X-ray diffraction, and cyclic voltammetry. Mono- or disubstituted oligomers were prepared by the reaction of tetracyanoethylene with mono- or dilithiated oligomers. The comparative effects of the symmetric and asymmetric substitutions in the electronic and molecular properties have been addressed. These oligomers display dramatic reductions in both their optical and electrochemical band gaps in comparison with unsubstituted mole-

cules. The analysis of the electronic properties of the molecules was assisted by density functional theory calculations, which are in excellent agreement with the experimental data. TCV substitution influences the energies of the frontier orbitals, especially with respect to the stabilization of LUMO orbitals. X-ray structural characterization of a monosubstituted oligomer exhibits π -stacking with favorable intermolecular interactions. NLO results agree with the role of the intramolecular charge-

transfer feature in the asymmetric samples. These results furthermore exalt the role of conformational flexibility in the disubstituted compounds and reveal an unexpected nonlinear optical activity for symmetric molecules. Regarding the electronic structure, the interpretation of the vibrational data reflects the balanced interplay between aromatic and quinoid forms, finely tuned by the chain length and substitution pattern. The electronic and structural properties are consistent with the semiconducting properties exhibited by these materials in thin film transistors (TFTs).

Keywords: electronic structure • oligothiophenes • photonics • semiconductors

[a] Dr. J. Casado, M. C. Ruiz Delgado, M. C. Rey Merchán, Prof. V. Hernández, Prof. J. T. López Navarrete
Department of Physical Chemistry, University of Málaga
Campus de Teatinos s/n, Málaga 29071 (Spain)
Fax: (+34) 952-13-000
E-mail: teodomiro@uma.es

[b] Dr. T. M. Pappenfus, N. Williams, W. J. Stegner, J. C. Johnson, B. A. Edlund
Division of Science and Mathematics
University of Minnesota, Morris, MN 56267 (USA)

[c] Dr. D. E. Janzen, Prof. K. R. Mann
Department of Chemistry, University of Minnesota
Minneapolis, MN 55455 (USA)

[d] Prof. J. Orduna
Department of Organic Chemistry, ICMA
University of Zaragoza-CSIC, Zaragoza 50009 (Spain)

[e] Prof. B. Villacampa
Department of Condensed Matter Physics, ICMA
University of Zaragoza-CSIC, Zaragoza 50009 (Spain)

Introduction

Linear π -conjugated oligomers (e.g., oligothiophenes) are the focus of intense research because they exhibit a variety of interesting optical, electrical, and photoelectrical properties.^[1,2] These molecules have been applied as organic semiconductors in electronics,^[3] emitters and photovoltaic cells in photonics,^[4] and their rich nonlinear optical responses have been used for the construction of electrooptical devices.^[5] In general, one of the most advantageous features of organic functional materials is the ease of processing and the tunability of their intrinsic properties through “simple” chemical modifications. The rational design of the chemical architectures of linearly conjugated oligothiophenes concerns itself principally with the functionalization of the two α -terminal positions and with the π -conjugation chain length (i.e., the number of conjugated thiophene rings). The

substitution of the β sites of the thiophene building blocks improves their processability (namely, inclusion of solubilizing groups), a matter of special importance in the case of large oligomers.

Some oligothiophenes have been designed to exhibit intramolecular charge transfer (ICT),^[6] achieved by means of α,α' -substitution with electron-donating (D) or electron-accepting (A) moieties, namely, push-pull D- π -A oligothiophenes. Much less attention has been devoted to their symmetric homologues, A- π -A molecules,^[7] although they can show noticeable two-photon absorption properties. Molecules with a large two-photon absorption cross section are in great demand for a variety of applications (two-photon excited fluorescence microscopy,^[8] optical limiting,^[9] three-dimensional optical data storage,^[10] etc.). Interestingly, if these optical properties could be combined with other relevant electrical features (such as ambipolar conductivities, as displayed in a symmetric dicyanomethylene-substituted quinothal oligothiophene),^[11] new materials could emerge with additional technological potential.

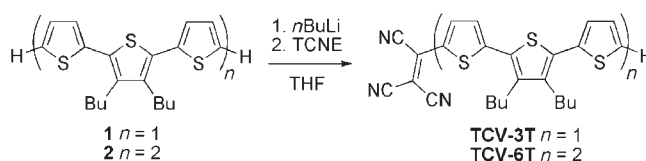
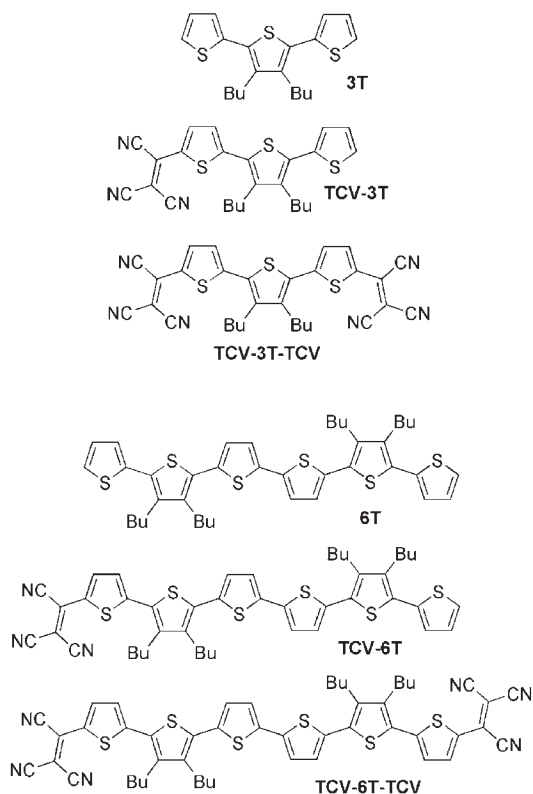
It is our main purpose in this work to provide an understanding of the molecular and electronic properties of two groups of linearly conjugated oligothiophenes with different chain lengths (trimers (3T) and hexamers (6T)) with either D- π -A or A- π -A substitution patterns. Each group consists of the following: 1) an unsubstituted oligothiophene in which the oligothiophenyl core acts both as the mediating π -system and as donor (D); 2) a monosubstituted tricyanovinyl (TCV) oligomer, in which TCV is the acceptor (A) to

create a D- π -A system; and 3) a disubstituted TCV oligomer of the form A- π -A. A variety of physical methods were used to better understand the properties of these molecules, including spectroscopic (UV/Vis electronic absorption, and vibrational IR and Raman), electrochemical (cyclic voltammetry), and solid state (single-crystal X-ray diffraction) techniques. In addition, this information has been augmented with that provided by the nonlinear optical experiments, and supported or analyzed by using theoretical data (i.e., quantum-chemical density functional theory calculations).

It has been demonstrated that the use of tricyanovinyl acceptors in ICT-conjugated molecules induces a dramatic enhancement of the first-order hyperpolarizability.^[12] However, the implementation of tricyanovinyl substitution within oligothiophenes has only recently been addressed.^[13] These studies have focused on the synthesis, physical studies and semiconducting properties of the disubstituted TCV-oligothiophenes. For example, the implementation of TCV-3T-TCV in organic field-effect transistor (OFET) devices leads to a reasonably good electron mobility and an on/off ratio of $0.023 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and 10^6 , respectively. On the other hand, TCV-6T-TCV unexpectedly displays an inversion of the majority of charge carriers with a hole mobility of $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^[13c] This seemingly puzzling behavior prompted us to perform the present work with the main scope of obtaining a better understanding of the molecular structure/property relationships in these new materials regarding their electronic and optical properties. The interest and significance of the work rely on the accurate analysis of the molecular level features, and is based on a multidisciplinary approach consisting of spectroscopic techniques, electrochemistry, solid-state characterization, and quantum chemistry. In addition, NLO properties of these materials were studied in terms of comparisons between $A \leftarrow D \rightarrow A$ and $D \rightarrow A$ charge-transfer patterns. To our knowledge, such an investigation has yet to be reported. Analyses of this type are important in the design and understanding of new materials for organic-based devices covering a broad range of electrooptical applications.

Results and Discussion

Synthesis of oligomers: The synthesis of the unsubstituted and disubstituted oligomers TCV-3T-TCV and TCV-6T-TCV has been reported previously.^[13a] A similar approach was utilized for the synthesis of monosubstituted oligomers and is outlined in Scheme 1. Dibutylterthiophene (3T) or tetrabutylsexithiophene (6T) were each treated with one equivalent



Scheme 1. Synthesis of TCV-3T and TCV-6T

of *n*-butyllithium at low temperature in an attempt to obtain monolithiated species. The resulting anions were treated with tetracyanoethylene to afford TCV-3T and TCV-6T in low to moderate yields. Low yields are attributed to the formation of dilithiated species, as evidenced by the presence of disubstituted oligomers in thin-layer-chromatography experiments. However, the amounts of disubstituted oligomers formed in these reactions were not quantified.

Electronic spectra and orbital topologies: Figure 1 displays the normalized absorption spectra of the substituted compounds, with the values summarized in Table 1. The spectrum of TCV-3T shows an intense band with a maximum at 571 nm (2.17 eV), which is associated with a one-electron HOMO→LUMO transition calculated at 2.29 eV (oscillator strength, $f=0.85$) at the DFT/B3LYP/6-31G** level of theory. The frontier orbitals of TCV-3T (Figure 2) indicate that its HOMO is mainly located over the terthienyl core, while the LUMO is concentrated mostly within the TCV moiety. As a result, this HOMO→LUMO excitation has a large 3T→TCV charge-transfer character, in which the thiophene unit linked to the acceptor acts as the overlapping path of the transition, and accounts for the large intensity. For the disubstituted compound, the lowest energy band, also corresponding to a HOMO→LUMO one-electron excitation, is measured at 583 nm (2.13 eV) and calculated at the same energy (2.13 eV).

A second weaker and broad band centered at 318 nm (3.90 eV) in TCV-3T can emerge from the overlapping of the HOMO-2→LUMO and HOMO→LUMO+1 excitations calculated at 3.21 eV ($f=0.15$) and at 3.62 eV ($f=0.07$), respectively. The second lowest energy band in TCV-3T-TCV at 320 nm (3.88 eV) is calculated at 3.37 eV with a different origin than that of the mono-substituted case, namely HOMO-1→LUMO+1 excitation. This effect will be explained later when the MO level crossing in Figures 2 and 3 is accounted for.

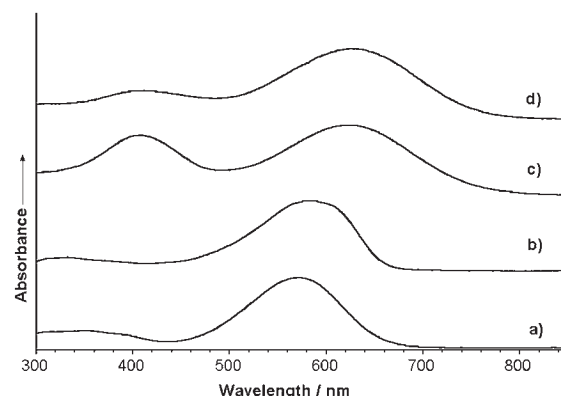


Figure 1. Absorption spectra in CH_2Cl_2 of a) TCV-3T, b) TCV-3T-TCV, c) TCV-6T, d) TCV-6T-TCV.

Table 1. Physical properties of tricyanovinyl oligothiophenes.^[a]

	Electronic Data ^[b] λ_{max} [nm (eV)]	Electrochemical Data ^[c]	
		Oxidation E° [V]	Reduction E° [V]
3T ^[d]	336 (3.69)	1.11 ^[e]	[f]
6T ^[d]	411 (3.02)	0.81, 0.97, 1.94 ^[e,g]	[f]
TCV-3T	571 (2.17)	1.39 ^[e]	-0.45, -1.13
TCV-6T	624 (1.99)	0.90, 1.12	-0.44, -1.11
TCV-3T-TCV ^[d]	583 (2.13)	1.72 ^[e]	-0.36 ^[g] , -1.33 ^[g,h]
TCV-6T-TCV ^[d]	628 (1.97)	1.04, 1.27	-0.45 ^[g] , -1.13 ^[g]

[a] Butyl-substituted oligomers. [b] Measured in anhydrous dichloromethane. [c] Potentials vs. Ag/AgCl in 0.1 M TBAPF₆/CH₂Cl₂ solution. [d] Values from reference 13a. [e] Irreversible process; E_{pa} value provided. [f] No observable reduction processes under the experimental conditions. [g] Number of transferred electrons $n=2$. [h] Irreversible process; E_{pc} value provided.

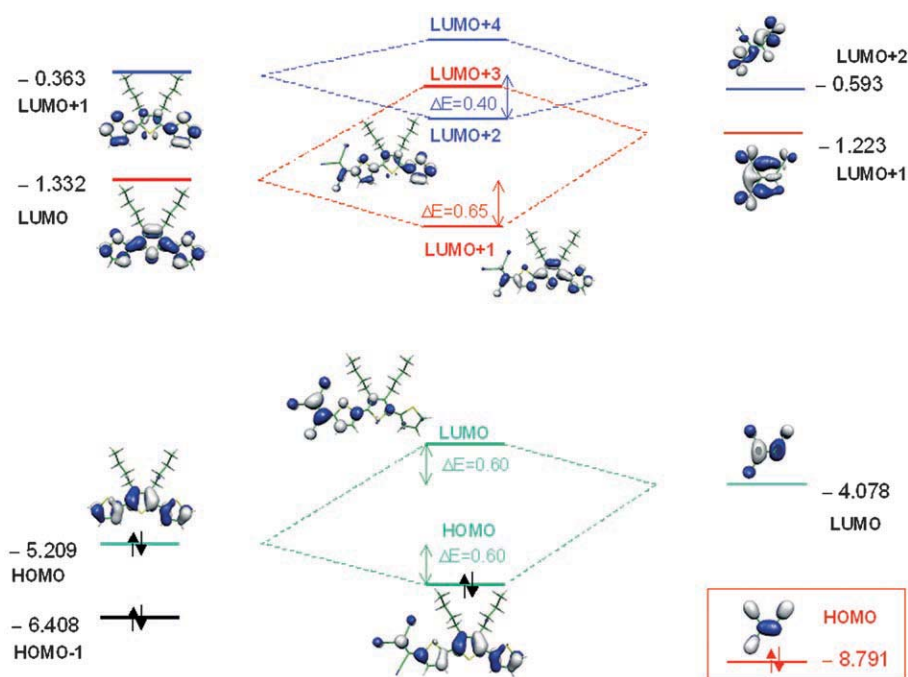


Figure 2. B3LYP/6-31G** molecular orbital diagram of the coupling between TCV-H and 3T fragments. The HOMO data of TCV-H in red indicate no mixing with the frontier orbital of 3T. Double-headed arrows indicate the extension of the coupling.

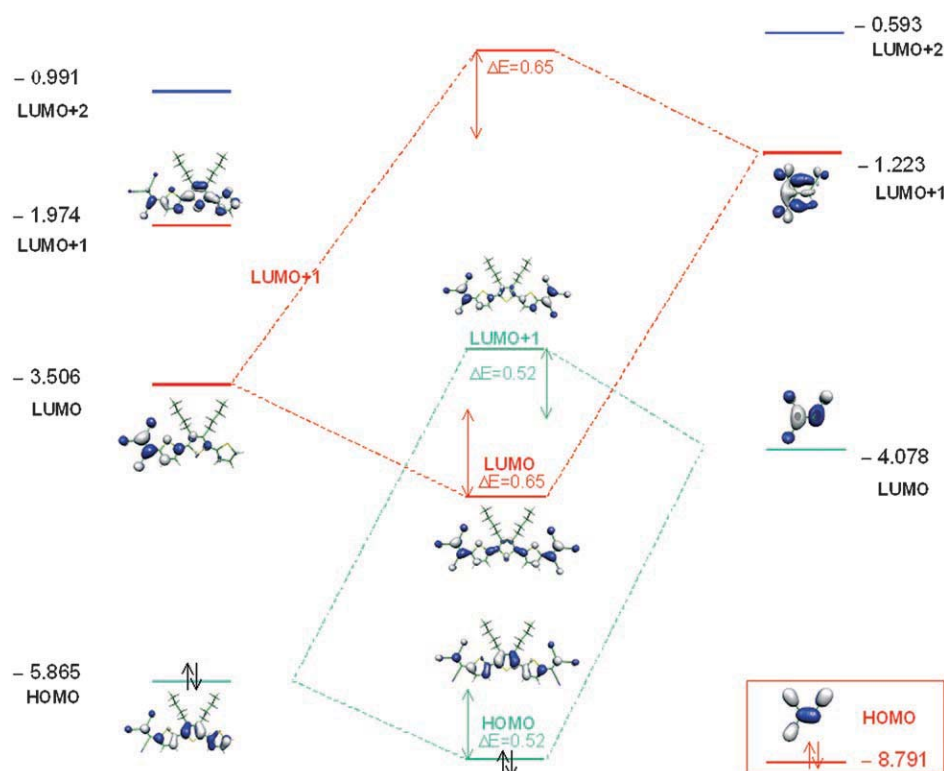


Figure 3. B3LYP/6-31G** molecular orbital diagram of the coupling between TCV-H and TCV-3T fragments.

Figure 2 displays the MO diagram describing the interaction between TCV-H (tricyanoethane) and the terthiophene unit. Both the HOMO and LUMO energies are stabilized in TCV-3T in comparison with those of 3T (much more dramatically in the case of the LUMO). The attachment of a second TCV group results in a further stabilization (≈ 0.6 eV) for both frontier orbitals of TCV-3T (Figure 3). Let us now quantitatively account for the main reasons for this behavior. To this end, it is necessary to consider the energies and topologies of the doubly occupied HOMO and the empty LUMO frontier orbitals of the two coupling moieties (Figure 2). Given a pair of interacting groups, the extent of the interaction of their orbitals depends on two main factors: 1) the values of the linear combination of atomic orbital (LCAO) coefficients and the symmetry of the MO term (which defines the bonding or antibonding character) of the connecting C atoms, and 2) the relative energy position (energy difference) of the two interacting levels.

Considering the HOMO of TCV-H, the largest interaction is expected to take place with the doubly occupied π molecular orbitals of 3T of similar energies (i.e., near -8.8 eV); hence, the interaction of the TCV-H HOMO with the HOMO of 3T is expected to be negligible. The opposite is expected to occur for the interaction between the LUMO of TCV-H and the HOMO of 3T, since they are much closer in energy. The coupling between the HOMO of 3T and the LUMO of TCV-H thus results in:

- 1) A doubly occupied level (HOMO of TCV-3T) due to their bonding interaction, with a moderate stabilization by 0.6 eV relative to the HOMO of 3T.
- 2) An empty molecular orbital due to their antibonding combination, with an energy level above the LUMO of TCV-H offset by 0.6 eV. The latter orbital becomes the LUMO of the coupled system, thus justifying its strong stabilization with respect to the LUMO of 3T.
- 3) The relative energies also determine that the LUMO of 3T couples with the LUMO+1 of TCV-H, leading to an unoccupied LUMO+1 orbital of TCV-3T, the topology and energy of which resemble those of the LUMO of 3T.
- 4) This orbital connection allows us to relate the HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 band at 3.90 eV in TCV-3T with

the HOMO $\rightarrow$ LUMO band in nonsubstituted 3T, found at 3.70 eV.^[6b,12,13]

Furthermore, this description shows the effect of substitution of a conjugated backbone with a strong acceptor group in terms of inclusion of a new energy level in the former HOMO–LUMO energy gap of the unsubstituted system (i.e., this description could be named *molecular doping* when seen in the light of the similarity with the doping process in inorganic semiconductors). The next LUMO+2 orbital, however, is not the term corresponding to the antibonding LUMO(3T)/LUMO+1(TCV-H) combination, but the result of the bonding coupling between the next two orbitals, LUMO+1(3T)/LUMO+2(TCV-H). At higher energies, the orbital mixing is increasingly extensive.

This theoretical description reveals that no significant role is played by the 3T LUMO in the LUMO of TCV-3T. Furthermore, it highlights two interesting points: 1) the HOMO of TCV-3T is mainly accounted for by the terthienyl core (3T HOMO energy of -5.209 eV and TCV-3T HOMO energy of -5.865 eV); and 2) the LUMO of TCV-3T is mainly accounted for by the tricyanovinyl unit (TCV-H LUMO energy of -4.078 eV and TCV-3T LUMO energy of -3.506 eV). Furthermore, as a result of the interaction between the HOMO of 3T and the LUMO of TCV-H, a certain 3T $\rightarrow$ TCV electron-density polarization can be anticipated to occur. This is a consequence of the partial occupation of the empty orbital of the acceptor at the expense of

the fully occupied HOMO of 3T. This fact outlines the donor–acceptor interaction that accounts for the ground-state electronic structure of this molecule and will have important consequences on the electrochemical and vibrational properties (*vide infra*). Another interesting distinction is that the HOMO→LUMO photoelectron excitation really corresponds to a virtual displacement of the electron density from one side of the molecule to the other, that is, a charge-transfer (CT) exciton with seemingly effective electron–hole separation. The HOMO–1→LUMO+1 corresponds, however, to a chain-centered Frenkel exciton in analogy to the HOMO→LUMO exciton character observed in nonsubstituted oligothiophenes.

If one now takes the TCV/TCV-3T pair in Figure 3 into account, the same type of coupling as previously described (HOMO of TCV-3T, –5.865 eV and LUMO of TCV-H, –4.078 eV) must be considered in order to construct a consistent MO energy sequence. It should be noted that the HOMO electron density of the disubstituted system results from a partial filling of the empty TCV-H by part of the occupied HOMO of the monosubstituted molecule. As a result, the HOMO orbital topology of TCV-3T-TCV closely resembles that of TCV-3T, but with the electron density concentrated on the terthiophene core (Figure 4) due to the competition of two electron-withdrawing groups towards the 3T core. This partially prevents a sizeable 3T↔TCV interaction in TCV-3T-TCV, as compared with that noticed in TCV-3T. The LUMO of TCV-3T-TCV (Figure 4) now originates from the LUMO of TCV-3T (rather than from the HOMO of 3T in the case of TCV-3T). Consequently, it turns out that: 1) the HOMO–LUMO energy difference in the disubstituted molecule is only slightly changed with respect to the HOMO–LUMO gap in TCV-3T; and 2) the LUMO of TCV-3T-TCV is quite different from that of TCV-3T, as noticed from the further spreading of the LUMO of TCV-3T-TCV over the entire molecule.

Additionally, this analysis of the MO energy diagram shows an increasing crossing of MO levels (note that for TCV-3T-TCV the LUMO orbital does not meet its origin in the antibonding combination of the TCV-3T HOMO and TCV-H LUMO, but from the bonding interaction between the respective upper LUMO and LUMO+1). This effect also leads to a diminishing energy difference between successive empty levels, which will have important implications in the electrochemical properties. The above predictions are nicely confirmed by the experimental data, which accounts for the

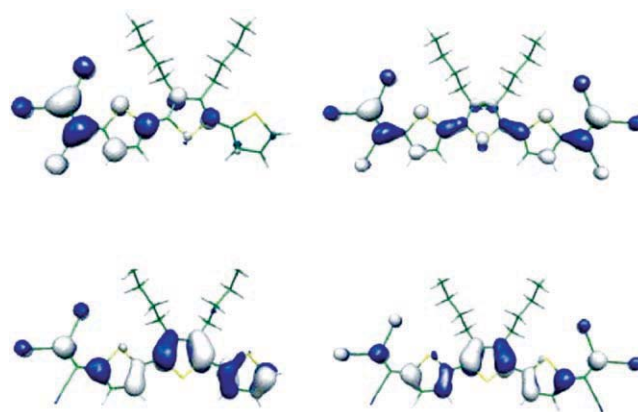


Figure 4. Orbital topologies calculated at the B3LYP/6–31G** level of calculation for the HOMOs (below) and the LUMOs (above) of TCV-3T (left) and TCV-3T-TCV (right).

large red shift in the wavelength of the HOMO–LUMO band from 336 nm in 3T to 571 nm in TCV-3T and the much more moderate shift to 583 nm in TCV-3T-TCV.

In the hexamer homologues, a similar diagram of bonding/antibonding levels is relevant, but with an additional consideration (Figure 5). The increase of the conjugation path from three thiophene units to six leads to a destabilization of the HOMO by ≈ 0.7 eV. This fact implies that the two interacting terms (i.e., HOMO of 6T and LUMO of TCV-H) are now much closer in energy than in the case of the analogous trimer. The final HOMO–LUMO energy gap is therefore significantly lowered as a consequence of the highly extended π -conjugated path. A similar trend is theoretically expected for the optical bands for both parent trimers and hexamers upon successive grafting of TCV moieties, though displaced towards lower energies in the case of the longer molecules.

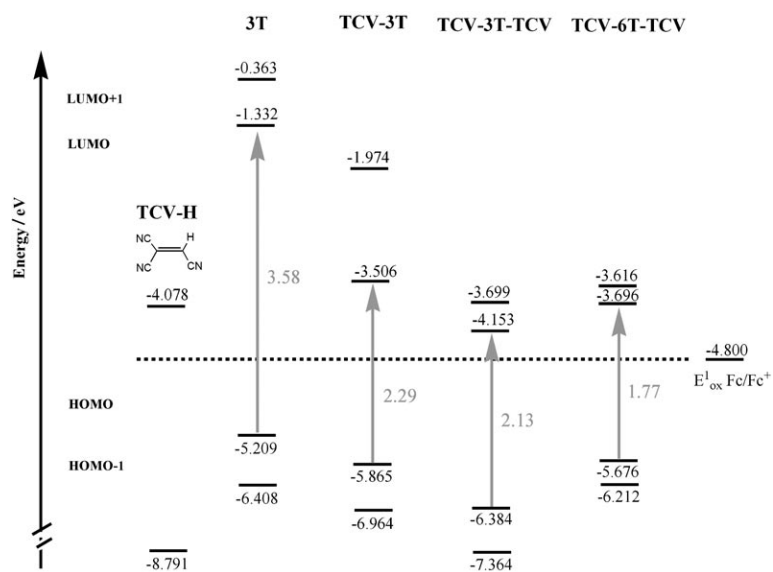


Figure 5. B3LYP/6–31G** absolute energy values for the molecular orbitals around the energy gap. Arrows denote the HOMO→LUMO transition with oscillator strengths.

These DFT/B3LYP/6-31G** predictions complement experimental data similar to the wavelength progressions of the HOMO–LUMO bands for the 6T→TCV-6T→TCV-6T-TCV (411→624→628 nm) and 3T (336→571→583 nm) series. Another consequence of the increment of electron correlation (π conjugation) in longer oligothiophenes is the mixing of configurations describing the photon excitations. This mixing may be at the origin of the distinct nature of the main components that describe the two absorptions near 320 nm in TCV-3T/TCV-3T-TCV and 407 nm in TCV-6T/TCV-6T-TCV.

Electrochemical analysis: Figure 6 shows the redox properties of the TCV-substituted oligomers (see Table 1 for potential values). The data for the disubstituted oligomers

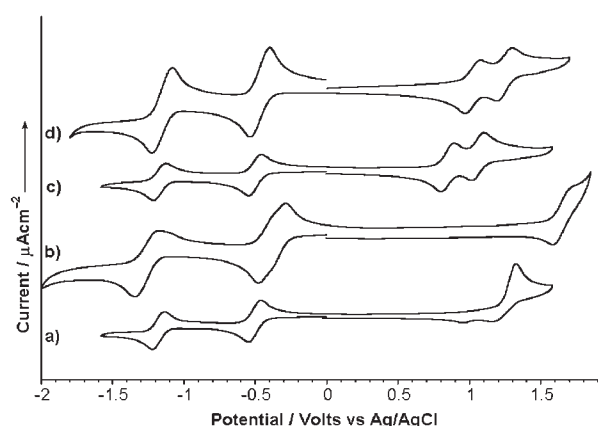


Figure 6. Cyclic voltammograms of a) TCV-3T, b) TCV-3T-TCV, c) TCV-6T, d) TCV-6T-TCV in 0.1 M TBAPF₆/CH₂Cl₂, $\nu=100$ mV s⁻¹. Data for disubstituted molecules are taken from reference [13a].

were reported previously.^[13a] Addition of one TCV group to the α -position of the 3T chain results in the appearance of two reversible one-electron reductions, and pushes the irreversible electrochemical oxidation of 3T (1.11 V)^[14] to higher potential (1.39 V). These phenomena reflect the dual behavior of the TCV group regarding both the reduction (acting as an acceptor) and the oxidation (acting as an electron-withdrawing unit) processes.

Koopmans' approach^[15] enabled us to relate the absolute HOMO–LUMO energies with the electrochemical oxidation–reduction potentials (see Figures 2–4). In this way, reduction reactions can be visualized as the addition of electrons in the empty LUMO, whereas oxidation reactions remove electrons from the fully occupied HOMO. The feature of the LUMO of TCV-3T, which is mainly described by the original empty LUMO of TCV-H, explains the appearance of reductions upon substitution of the cathodically inactive 3T. On the other hand, the 3T→TCV charge polarization in the HOMO removes electron density from the oligothiophenyl chain and electron extraction becomes more energetic,

that is, the electron-withdrawing nature of the TCV plays a role in the anodic processes due to the stabilized HOMO energy levels.

Oxidation of TCV-3T is likely to be followed by a dimerization reaction through coupling at the free α -carbon position. This process was confirmed by the coincidence of the potential values of the two reverse peaks associated with the irreversible oxidation of TCV-3T, and the two reverse peaks related with the two one-electron reversible oxidations of the dimerized molecule TCV-6T-TCV. These two reversible oxidations in the disubstituted hexamer are at higher potentials with respect to TCV-6T, due to the presence of two electron-withdrawing centers. In TCV-6T, the two anodic processes are also reversible, thus accounting for the high stability of the generated radical cation, and the fact that no dimerization is observed on the CV timescale.

The reduction features in the disubstituted systems are both net two-electron processes (direct formation of dianions), contrary to the two one-electron reductions in the case of the monosubstituted compounds. This is theoretically supported in Figures 3 and 4 by the occurrence of two almost degenerate empty levels (LUMO and LUMO+1) in TCV-6T-TCV, while these two levels are ≈ 0.5 eV apart in TCV-3T-TCV. This separation accounts for the observation of two shoulders in the first electron reduction of TCV-3T-TCV. The one-step dianion formation can be viewed qualitatively as due to the predominance of the TCV-acceptor character of these two orbitals in the disubstituted systems, while the number of thiophene units plays a secondary role. Evidently, the potentials required for the total generation of the successive dianions show a dependence on the chain length. The origin of this dependence is not an intrinsic molecular feature, but a consequence of the more effective mitigation of electrostatic repulsions in a larger system.

Koopmans' theorem can also be applied toward some additional comparisons: 1) Oxidations are shifted to higher potentials upon TCV substitution and reflects the stabilization of HOMO energy levels. 2) TCV-3T-TCV is the easiest molecule within the series to reduce and is in agreement with the theoretical results (*vide supra*). 3) Lengthening of the chains in the disubstituted samples stabilizes/destabilizes oxidation/reduction in agreement with the predicted destabilizations of both frontier orbitals of TCV-3T-TCV and TCV-6T-TCV.

X-ray crystallographic analysis: Single crystals of TCV-3T were obtained and the solid-state structure solved. Structural data have already been reported for TCV-3T-TCV, and will be used here for comparisons.^[13a] Although each molecule in TCV-3T-TCV adopts a *transoid* orientation of the sulfur atoms of adjacent thiophene rings, a *cisoid/transoid* (58:42 ratio) disorder exists which affects the outermost ring of TCV-3T. Gas-phase B3LYP/6-31G** calculations reveal a very small energy difference between the two conformations observed in TCV-3T, which agrees with: 1) the occurrence of an almost 50:50 distribution of conformers, and 2) the conformational flexibility as deduced from the nonlinear

optical experiments in the presence of an intense electromagnetic field (vide infra).

Molecules in both systems are nearly flat, with mean deviations from planarity (least-square analysis) of 0.153 and 0.115 Å in TCV-3T-TCV, and even more planar in the mono-substituted molecule, with deviations of 0.068 and 0.065 Å. Both systems π -stack with similar average stacking of 3.57 and 3.55 Å for TCV-3T and TCV-3T-TCV, respectively (see Figure 7). The TCV-3T molecules pack in such a way that

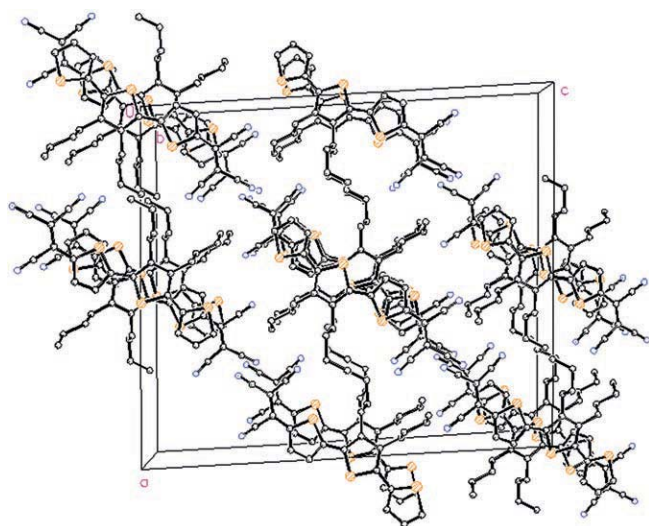


Figure 7. Packing of TCV-3T viewed down the π -stacking axis (transoid conformation is shown exclusively for clarity).

nearest neighbor molecules in the stack have the center thiophene ring pointing in opposite directions. The tricyanovinyl groups associate in regions between the π stacks. As for intramolecular parameters, theory (i.e., gas phase) reproduces the experimental values (i.e., solid state) of TCV-3T quite well (see Figure 13 below): 1) Conjugated C–C/C=C thienyl bond lengths are calculated with an averaged deviation of 0.010 Å. Theory/experiment differences for the TCV fragment are more pronounced, probably due to the interplay of intermolecular interactions promoted by the CN groups in the solid phase. 2) On the other hand, solid-state packing must force molecules to be more planar than calculations actually predict. Theory correctly evaluates, however, the dihedral angle trends. For example, the angle closest to the TCV is calculated to be 10.0°, while that observed experimentally is 12.1°. Meanwhile, the distortion affecting the outer dihedral of the unsubstituted ring is overestimated by calculations (40° by DFT/B3LYP/6–31G** versus 16.0° for the experimental value).

Nonlinear optical properties: The nonlinear optical response of tricyanovinyl thiophenes, determined by electric-field-induced second-harmonic generation (EFISHG), is gathered in Table 2, along with the results of theoretical calculations performed on these molecules. A comparison of the experi-

Table 2. Nonlinear optical properties of tricyanovinyl oligothiophenes.

	Experimental ^[a]		Theoretical			
	$\mu\beta^{[b]}$	$\mu\beta(0)^{[b,c]}$	E_{12} [eV] ^[d]	μ_{12} [D] ^[d]	$\Delta\mu_{12}$ [D] ^[d]	$\mu\beta(0)^{[b,e]}$
TCV-3T	1460	852	2.29	9.9	19.1	1534
TCV-6T	5070	2586	1.64	9.9	55.0	3676
TCV-3T-TCV	650	369	2.13	13.4	0.54	2
<i>syn</i> -TCV-3T-TCV			2.21	10.05	5.90	1004
			2.51	3.18	5.50	
TCV-6T-TCV	2900	1464	1.77	15.35	0	0
<i>syn</i> -TCV-6T-TCV			1.73	9.07	23.01	4251
			1.84	5.52	24.28	

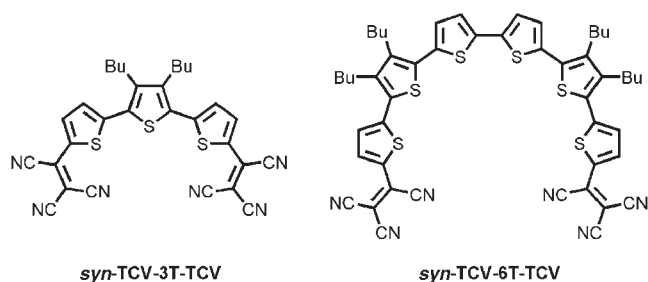
[a] In CH₂Cl₂. [b] 10^{–48} esu. [c] Calculated using a two level model. [d] TD-B3LYP/6–31G**. [e] HF/6–31G**.

mental and theoretical hyperpolarizabilities of TCV-3T and TCV-6T reveals that reasonable agreement exists. It must be noted that the $\mu\beta(0)$ values have been calculated on the lowest energy conformations and are therefore larger than those measured in solution where some conformational disorder is expected.

Furthermore, we have found that the calculation of coupled perturbed Hartree–Fock (CPHF) hyperpolarizabilities on DFT geometries of NLO-phores with heterocyclic sulfur donors yields somewhat overestimated values.^[16] According to TD-DFT calculations, most of the NLO response in TCV-3T and TCV-6T arises from the lowest energy excitation. This excitation causes a one-electron transition from the HOMO, which spreads over the oligothiophene unit to the LUMO, located on the TCV moiety (see Figures 2–4). The lengthening of the oligothiophene chain, going from TCV-3T to TCV-6T, causes a bathochromic shift of the lowest energy absorption and a larger dipole-moment change ($\Delta\mu_{12}$) on excitation, while the transition dipole moment (μ_{12}) remains unchanged. According to the two level approach ($\beta(0) \propto \mu_{12}^2 \Delta\mu_{12}/E_{12}^2$), the larger dipole-moment change in TCV-6T is responsible for most of the enhanced hyperpolarizability of this compound.

The large hyperpolarizabilities of symmetrical compounds TCV-3T-TCV and TCV-6T-TCV cannot be explained on the basis of the most stable conformers due to their high symmetry. Compound TCV-6T-TCV is centrosymmetric and hence has zero hyperpolarizability. In a similar way TCV-3T-TCV, while not centrosymmetric, has a very small dipole moment in both the ground and first excited states and, consequently, the lowest energy excitation causes a small dipole-moment change and a low hyperpolarizability (Table 2). To explain the hyperpolarizability of these compounds, we must consider that the high electric fields employed in EFISH experiments stabilize those conformations that have a larger dipole moment.^[17] It is therefore possible that the EFISH technique samples molecules in conformations that are not stable in the absence of an electric field.

Through the use of theoretical calculations, we have determined that the conformations with the largest dipole moments are those with a *syn* arrangement of the thiophene rings (displayed here). The *syn* conformers were optimized at the B3LYP/6–31G** level restricted to a nonplanar C₂



symmetry. For TCV-3T-TCV this geometrical arrangement resulted in an increase in the dipole moment from 1.63 to 13.27 Debye, with the energy rising only by 1.63 kcal mol⁻¹ with respect to the most stable *anti* conformation. In a similar way, the energy of the *syn* conformation of TCV-6T-TCV was 2.81 kcal mol⁻¹ above the most stable *anti* conformation, but the dipole moment increased from 0.0 to 20.15 Debye. The calculated nonlinear optical behavior of these compounds corresponds to that of two-dimensional V-shaped chromophores.^[18] The large hyperpolarizabilities calculated for these conformers by using the CPHF method support the experimental values. The lowest-energy electronic absorptions, responsible for the nonlinear optical response, cause the transition of one electron from the HOMO located on the oligothiophene chain to the lowest unoccupied orbitals placed on the tricyanovinyl moieties (Figures 8 and 9).

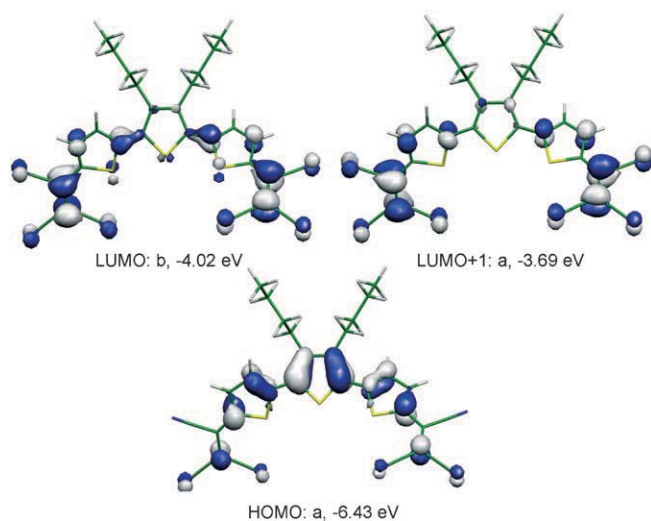


Figure 8. Molecular orbitals of TCV-3T-TCV involved in the nonlinear optical response.

The transition from the HOMO (a symmetry) to the LUMO (b symmetry) calculated at 2.21 eV (TCV-3T-TCV) or 1.73 eV (TCV-6T-TCV), respectively, has B symmetry and therefore contributes to the off-diagonal component of the hy-

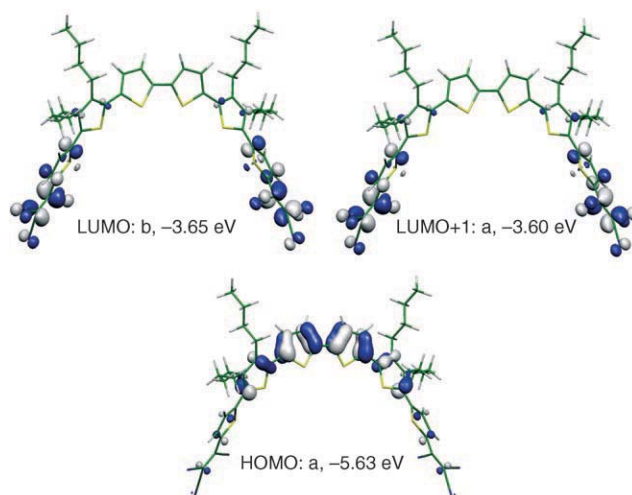
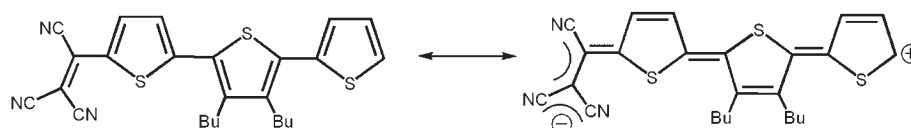


Figure 9. Molecular orbitals of TCV-6T-TCV involved in the nonlinear optical response.

perpolarizability (β_{zyy}). The transition from the HOMO (a) to the LUMO+1 (a) calculated at 2.51 eV (TCV-3T-TCV) or 1.84 eV (TCV-6T-TCV) has A symmetry and contributes to β_{zzz} . It is worth noting that β_{zyy} is much larger than β_{zzz} , mainly due to the larger transition dipole moment associated with the HOMO→LUMO transition compared with HOMO→LUMO+1 transition. Oligothiophenes with a rigid or sterically (i.e., conformationally) constrained *syn* geometry can therefore be proposed as efficient donors in two-dimensional NLO chromophores. Unfortunately, the EFISH experiments described here sample the projection of the hyperpolarizability on the ground-state dipole moment that is approximated as $\beta_z = \beta_{zzx} + \beta_{zyy} + \beta_{zzz}$. We therefore have no conclusive experimental evidence about the two-dimensional character of these chromophores.

Vibrational properties and molecular structures: The mechanism of charge transfer in these systems can be visualized in terms of extreme canonical forms as a one-electron 3T→TCV transference (Scheme 2), which necessarily proceeds through the generation of a quinoid-like form (zwitterionic state) within the terthienyl path at the expense of the aromatic-like form (apolar state). It is therefore expected that the largest charge flux and IR intensities (permanent dipole-moment changes) to be associated with atomic motions (C=C/C–C stretchings) that mostly mimic this aromatic→quinoid structural evolution. The same aromatic→quinoid interplay concept accounts for the strongest Raman features in polyconjugated molecules, since this coordinate consti-



Scheme 2. Resonant forms involved in the ICT process for the prototypical case of TCV-3T

tutes the easiest way to polarize π electrons through the intervention of an electromagnetic field (radiation-induced dipole moments).

The very similar IR and Raman profiles of TCV-3T in Figure 10 is a further confirmation of the occurrence of a very effective intramolecular 3T $\rightarrow$ TCV charge polarization

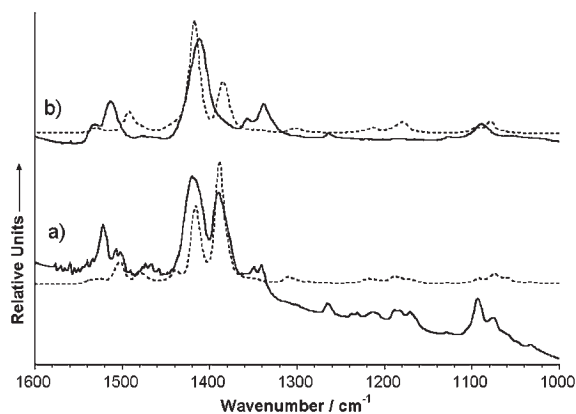


Figure 10. Solid-state vibrational spectra: a) IR (solid line) and Raman (dotted line) spectra of TCV-3T, b) IR (solid line) and Raman (dotted line) spectra of TCV-3T-TCV. λ_{exc} of 1064 nm for the Raman experiments.

in the ground electronic state, in full agreement with its high NLO response. Indeed, the same mechanism of C=C/C–C polarization (already outlined in the previous section) by the presence of two TCV groups is likely to be present in TCV-3T-TCV according to the IR/Raman comparison, although the resemblance is not as noticeable as in the mono-substituted case (i.e., the different molecular symmetry is expected to play a role).

Raman spectra of aromatic oligothiophenes are dominated by a few lines the number of which is almost independent of the number of atoms in the chain. This observation is the result of the existence of a very effective electron–phonon mechanism (coupling between particular C=C/C–C stretch vibrations and the lowest lying electronic excitations).^[19] Effective conjugation coordinate (ECC)^[20] theory provided a molecular view of this phenomenon according to the following guidelines: 1) A vibrational mode (ECC mode, in-phase symmetric C=C/C–C stretching of the whole conjugated path) exists that mimics the aromatic $\rightarrow$ quinoid evolution, which is strongly enhanced in the Raman spectrum. 2) The frequency of this mode shifts downward upon increasing conjugated length or increasing quinoidization. This phenomenon is illustrated in Figure 11 by comparing the redox-dependent Raman spectra of α,α' -dimethyl sexithiophene (DMSxT)^[19,21,22] with the spectra of the tricyanovinyl-disubstituted oligothiophenes. One-electron oxidation of the full aromatic DMSxT leads to a “softened” C–C bond length (aromatic $\rightarrow$ quinoid transition), while the divalent form strongly inverts the pattern with a clear prevalence of

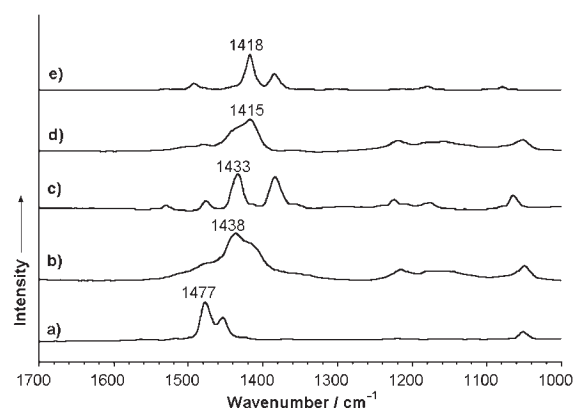


Figure 11. Comparison between the Raman spectra in solid state (λ excitation of 1064 nm) of a) neutral DMSxT, b) DMSxT⁺, c) TCV-6T-TCV, d) DMSxT²⁺, and e) TCV-3T-TCV.

the quinoid structure spreading over the entire sexithienyl spine.

In agreement with ECC predictions, the strongest bands shift downward from 1477 cm^{-1} in neutral DMSxT to 1438 cm^{-1} in DMSxT⁺ and to 1415 cm^{-1} in DMSxT²⁺. Accordingly, the ECC mode of TCV-6T-TCV (1433 cm^{-1}) compares best to that of DMSxT⁺ (1438 cm^{-1}), whereas the collective stretch for TCV-3T-TCV (1418 cm^{-1}) compares best to that of DMSxT²⁺ (1415 cm^{-1}). Therefore, the oligothiophenyl backbones of the two disubstituted molecules show sizeable quinoidal character depending on the chain length. This structural effect results from the π -mediated tricyanovinyl withdrawal effect (the interacting 3T HOMO and TCV-H LUMO are both of π nature). The π -mediated character of this interaction should be stressed because it can potentially affect the whole oligothiophene spine beyond the rings directly connected to the TCV and in contrast to what should be expected in the case of σ -mediated acceptors. These spectroscopic findings further support the interpretation of the MO frontier orbital interactions upon successive addition of TCV moieties.

Figure 12 compares the Raman spectra of 6T (ECC; 1467 cm^{-1}), TCV-6T (ECC; 1440 cm^{-1}) and TCV-6T-TCV (ECC; 1433 cm^{-1}), and illustrates the frequency downshift upon addition of one and two TCV groups. For the terthienyl series, the ECC mode appears at 1462 cm^{-1} in 3T, 1440 cm^{-1} (weak) in TCV-3T, and 1418 cm^{-1} in TCV-3T-TCV. These spectroscopic data indicate that the most relevant features of the molecular structure are its planarization and quinoidization (Figure 13). These two properties are well supported by theoretical calculations since: 1) Gas-phase-optimized geometries reveal the consecutive planarization upon addition of one and two TCV groups. For example, 3T has calculated dihedral angles between rings of 40°; TCV-3T has dihedral angles of 10° and 40° for the angle closest to and furthest from the TCV group, respectively; and for TCV-3T-TCV the two dihedrals are calculated near 19°. 2) In terms of bond-length-alternation data (BLA, average values between the successive CC conjugated bond

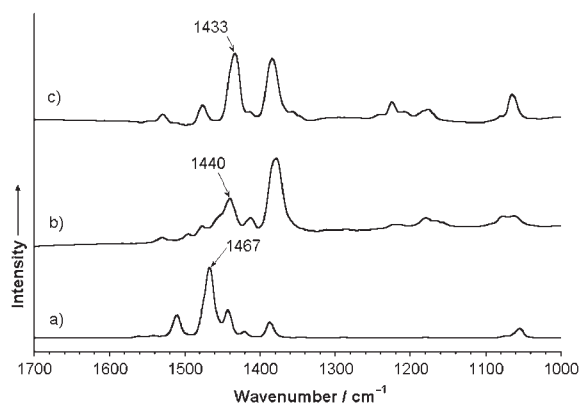


Figure 12. Comparison between the Raman spectra (λ_{exc} of 1064 nm) of a) 6T, b) TCV-6T, and c) TCV-6T-TCV.

lengths, which are positive for aromatic oligomer chains and close to zero upon increasing quinoidization) the BLA decreases in the order $0.0584 \rightarrow 0.0405 \rightarrow 0.0278 \text{ \AA}$ for the $3\text{T} \rightarrow \text{TCV-3T} \rightarrow \text{TCV-3T-TCV}$ sequence, in agreement with the spectroscopic findings.

It must be stressed that a splitting of the ECC mode is observed in the asymmetric molecule TCV-3T in accordance with the existence of two “structurally” different thienyl moieties, depending on the proximity to the acceptor (Figure 13). Thus, the BLAs of the thiophenes connected to the TCV in the mono- and disubstituted terthienyls are very similar (0.0035 and $0.0028 \text{ \AA}$, respectively), also according to the appearance of the lines at 1416 cm^{-1} and 1418 cm^{-1} , respectively, in the Raman spectra of both systems. As a result, the line at 1440 cm^{-1} in TCV-3T, although weaker, more readily accounts for the quinoid-like structure of the whole terthiophene moiety. Bands around 1390 cm^{-1} arise from $\beta(\text{CH}_2)/\beta(\text{CH}_3)$ modes of the butyl chains, which are strongly coupled with oligothienyl backbone CC stretching

vibrations that describe the ECC dynamic; this coupling might explain their anomalous large intensity.

Apart from the effect of quinoidization, which is the relevant structural effect on $\text{TCV} \leftrightarrow 3\text{T}$ interaction, vibrational spectra provide us with another perspective of the features of the charge polarization in the ground electronic state. This is because the frequency associated with the stretching mode of the cyano groups, $\nu(\text{CN})$ around 2200 cm^{-1} , is very sensitive to the total charge borne by the nitriles and transferred by the electron-rich oligothienyl spine.^[23,24] The larger the negative charge over the CN group, the lower the wavenumber of its stretching mode. The $\nu(\text{CN})$ mode in nonconjugated dicyano methane is recorded at around 2270 cm^{-1} , therefore measurement of this band at 2218 cm^{-1} in TCV-3T and at 2221 cm^{-1} in TCV-3T-TCV is a manifestation of the significant charge transfer towards the three CN groups from the conjugated thienyl path. The 3 cm^{-1} difference between our two chromophores means that the charge transfer does not saturate within the terthienyl chain (i.e., stronger π -withdrawing groups might induce larger ICT), and that the addition of a second TCV group moderately decreases the total amount of charge on the CN groups with respect to the monosubstituted system. This finding is supported by the theoretical Müliken atomic charges over the TCV moiety, which for TCV-3T is -0.264 e (-0.177 , -0.176 , and -0.210 e for each CN group) and for TCV-3T-TCV is -0.220 e (-0.166 , -0.162 , and -0.202 e for each CN group). From this line of reasoning, even smaller differences regarding the $\nu(\text{CN})$ bands in the sexithienyl parents are expected (2216 and 2215 cm^{-1} in TCV-6T and TCV-6T-TCV).

This spectroscopic description is consistent with the quantitative red shifts of the charge transfer band in our samples (namely, $571 \rightarrow 583 \text{ nm}$ with the 3 cm^{-1} in $\text{TCV-3T} \rightarrow \text{TCV-3T-TCV}$ and $624 \rightarrow 628 \text{ nm}$ with the 1 cm^{-1} in $\text{TCV-6T} \rightarrow \text{TCV-6T-TCV}$) and is useful for the analysis of the acceptor actuation. To evaluate the effect of the ICT on the donor moiety, the ECC frequency downshift analysis predicts a

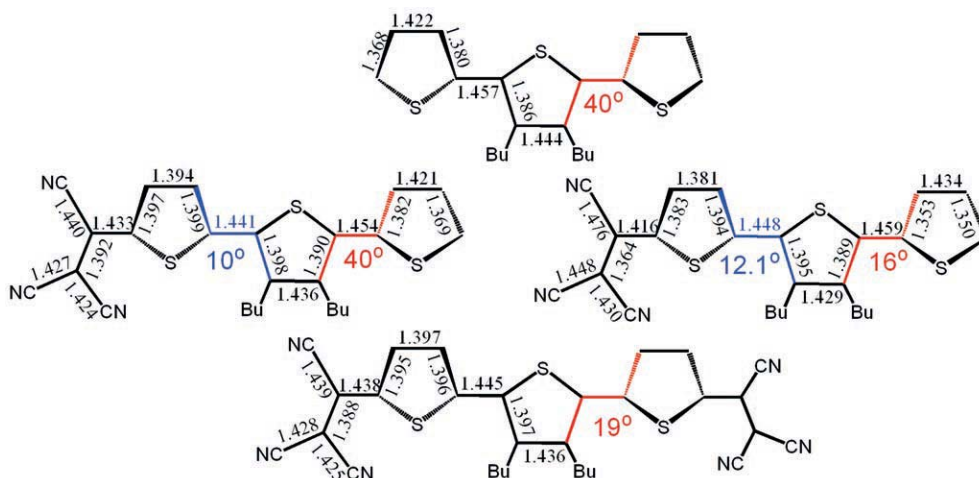


Figure 13. B3LYP/6-31G** optimized geometries for the three investigated trimers. Relevant dihedral angles are shown. For TCV-3T, the right-hand scheme corresponds to experimental data.

moderate quinoidization of the terthienyl backbone upon monosubstitution. Furthermore, quinoidization becomes more pronounced in the doubly substituted compound. This is not in support of an increased overall ICT, however, since the electron-donation capacity of the thienyl chain is now shared by the two competing electron acceptors.

Conclusions

This investigation compares the molecular and electronic properties of mono- and disubstituted tricyanovinyl (TCV) oligomers with three or six thiophene rings. Specifically, we have addressed how these properties and intramolecular π -donor and π -acceptor interactions are tuned as a function of the symmetric and asymmetric patterns. These key features, which have direct consequences on their performance in electrooptical applications, are addressed by the analysis of their spectroscopic (UV/Vis absorption, IR and Raman), electrochemical, solid state and nonlinear optical properties. An understanding of the electronic and molecular properties is supported with the help of quantum chemistry (DFT theory).

The tricyanovinyl $\rightarrow$ oligothiophene interaction is mediated by the electronic coupling of the empty LUMOs of TCV-H and the HOMO of 3T. The bonding interaction between both terms enables us to explain the large red shift of the HOMO–LUMO lowest energy band upon addition of one TCV unit, which remains nearly unaffected upon disubstitution. The electrochemical and vibrational properties are also consistent with this MO description. The TCV samples display amphoteric redox behavior with a noticeable low electrochemical gap for the monosubstituted system with six thiophenes. It turns out that the best scenario for simultaneous injection/extraction of electrons is found for TCV-6T (based on electrochemical data). This property, combined with its strong low-energy optical absorption, represents a promising feature highly desirable in, for example, photon-to-charge conversion devices (solar cells). Unexpectedly, nonlinear optical results reveal the symmetric samples to be active and have been rationalized on the basis of the conformational flexibility of these compounds. The symmetric samples, however, display high NLO response due to the intramolecular charge transfer character of the $S_0\rightarrow S_1$ excitation.

The analysis of the vibrational data reflects the interplay between the aromatic and quinoid canonical forms in the description of their electronic structure. This is a common feature in the chemistry of polyconjugated heterocycles. Interesting here, however, is that both canonical forms are suitably balanced, interchanging their weights according to the TCV functionalization and chain dimension. The understanding of these key issues, in particular electronic structure, is fundamentally important in the design and implementation of new organic materials. To the general reader, this paper combines physical methods with modern theoretical approaches to better understand advanced molecules

and materials, which will play a prominent role in the future technological scenario.

Experimental Section

Synthesis: Synthetic procedures were carried out under an inert atmosphere of nitrogen. Tetrahydrofuran was distilled from Na/benzophenone and anhydrous dichloromethane was purchased from Acros and used as received. Oligomers 3T^[13a] and 6T^[14] were prepared as previously described. Tetracyanoethylene and *n*-butyllithium (2.5 M in hexanes) were purchased from Aldrich and used as received. NMR spectra were recorded on a JEOL Eclipse 300 MHz instrument. The chemical shifts are reported in ppm and referenced to the residual chloroform peak (δ = 7.26 ppm). Mass spectra were obtained on a Finnigan MAT 95 mass spectrometer. Elemental analyses were performed by Quantitative Technologies, Inc., Whitehouse, NJ.

TCV-3T: *n*-Butyllithium (0.58 mL, 1.5 mmol) was added over 30 min to a dry two-necked round-bottom flask containing 3T (0.528 g, 1.46 mmol) and THF (10 mL) at -78°C . The reaction mixture was warmed to 0°C and was stirred for 0.5 h. The suspension was then cooled back to -78°C , and tetracyanoethylene (0.224 g, 1.75 mmol) was added in one portion, resulting in an immediate color change from yellow to dark green. Dichloromethane (8 mL) was added to the reaction after 30 min, and the mixture was neutralized with 0.05 M HCl. The solvents were then removed by rotary evaporation. The crude solid was then dissolved in dichloromethane, and the mixture was dried with MgSO_4 and concentrated. The crude solid was purified by column chromatography (silica gel, toluene) to afford 0.350 g (51.8%) of TCV-3T as a dark olive-green solid. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.00 (d, J = 4.4 Hz, 1H), 7.42 (dd, J = 1.1, 5.2 Hz, 1H), 7.36 (d, J = 4.4 Hz, 1H), 7.24 (dd, J = 1.1, 3.7 Hz, 1H), 7.11 (dd, J = 3.8, 5.1 Hz, 1H), 2.84 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 2.74 (t, J = 8.0 Hz, 2H), 1.48 (m, 8H), 0.97 ppm (m, 6H); HREIMS: m/z calcd: 461.1054; found: 461.1089 [M] $^+$; elemental analysis calcd (%) for $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{S}_3$: C 65.04, H 5.02, N 9.10; found: C 65.40, H 5.01, N 8.98.

TCV-6T: The oligomer was prepared from 6T (0.300 g, 0.417 mmol), *n*-butyllithium (0.17 mL, 0.43 mmol), and tetracyanoethylene (0.065 g, 0.51 mmol) by using the general procedure as described above for the synthesis of TCV-3T. The crude solid was purified by column chromatography (silica gel, toluene) to afford 79 mg (23%) of TCV-6T as a dark purple solid. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.05 (d, J = 4.7 Hz, 1H), 7.36 (d, 4.7 Hz, 1H), 7.32 (dd, J = 1.1, 5.2 Hz, 1H), 7.16 (m, 4H), 7.07 (m, 2H), 2.77 (m, 8H), 1.51 (m, 16H), 0.99 ppm (m, 12H); HREIMS: m/z calcd: 819.1938; found: 819.1898 [M] $^+$; elemental analysis calcd (%) for $\text{C}_{45}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{S}_6$: C 65.89, H 5.53, N 5.12; found: C 65.87, H 5.10, N 4.83.

Spectroscopic measurements: UV/Vis absorption measurements were recorded on an Ocean Optics USB2000 fiber optic spectrometer. FT-IR spectra were performed using an ATR cell incorporated in a Bruker Equinox 55 FT-IR interferometer, and the FT-Raman spectra were measured using an FT-Raman accessory kit (FRA/106-S) of the same apparatus. A continuous-wave Nd-YAG laser working at 1064 nm was employed for excitation. A germanium detector operating at liquid nitrogen temperature was used. Raman scattering radiation was collected in a back-scattering configuration with a standard spectral resolution of 4 cm^{-1} . In order to avoid possible damage to the samples upon laser radiation, laser power was kept to a level lower than 100 mW and 1000–3000 scans were averaged for each spectrum.

X-ray crystallographic data collection and refinement: Crystal data and other details of the structure analysis are summarized in Table 3. A red-purple single crystal of TCV-3T (0.085 mm $\times$ 0.060 mm $\times$ 0.025 mm) was placed onto the tip of a 0.1 mm diameter glass capillary and mounted on a Siemens SMART Platform CCD diffractometer for a data collection at 173(2) K. A preliminary set of cell constants was calculated from reflections harvested from three sets of 20 frames. These initial sets of frames were oriented such that orthogonal wedges of reciprocal space were surveyed. This produced initial orientation matrices determined from 30 reflections. The data collection was carried out by using $\text{MoK}\alpha$ radiation

Table 3. Crystal data and structure refinement for TCV-3T.

formula	C ₂₅ H ₂₃ N ₃ S ₃	Z	8
<i>M_r</i>	461.64	ρ_{calcd} [g cm ⁻³]	1.309
crystal system	monoclinic	$2\theta_{\text{max}}$	50.08
space group	C2/c	reflns collected	11343
<i>a</i> [Å]	23.068(3)	unique reflns	4125
<i>b</i> [Å]	7.7555(9)	obsd reflns [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	2224
<i>c</i> [Å]	26.225(3)	parameters/restraints	294/10
α [°]	90	μ(Kα) [cm ⁻¹]	3.34
β [°]	93.272(2)	<i>R</i> 1 ^[a] /GoF ^[b]	0.0582/0.954
γ [°]	90	<i>wR</i> 2 ^[c] [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.1651
<i>V</i> [Å ³]	4684.1(10)	residual density [e Å ⁻³]	+0.472/−0.371

[a] Observation criterion: $I > 2\sigma(I)$. $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$.
 [b] Goodness of fit (GoF) = $[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p)]^{1/2}$. [c] $wR2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$ in which $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP + d + e \sin(\theta)]$.

($\lambda = 0.71073$ Å) with a graphite monochromator, a frame time of 60 s, and a detector distance of 4.893 cm. A randomly oriented region of reciprocal space was surveyed to the extent of one sphere and to a resolution of 0.84 Å. Four major sections of frames were collected with 0.30° steps in ω at four different ϕ settings and a detector position of −28° in 2θ . The intensity data were corrected for absorption and decay using the program SADABS. The minimum and maximum transmission values obtained from the absorption correction were 0.7638 and 1.0000. Final cell constants were calculated from the xyz centroids of 2816 strong reflections from the actual data collection after integration using the program SAINT. The structure was solved using SHELXS-97 and refined using SHELXL-97. The space group C2/c was determined based on systematic absences and intensity statistics. A direct-methods solution was calculated which provided most non-hydrogen atoms from the E-map. Full-matrix least-squares/difference Fourier cycles were performed which located the remaining non-hydrogen atoms. All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters. All hydrogen atoms were placed in ideal positions and refined as riding atoms with relative isotropic displacement parameters. The final full matrix least squares refinement converged to $R1 = 0.0582$ and $wR2 = 0.1651$ (F^2 , all data). CCDC-276900 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Cyclic voltammetry measurements: Room-temperature electrochemical measurements were performed with a BAS 100B electrochemical analyzer using methods previously described.^[25] Potentials are reported versus aqueous Ag/AgCl and are not corrected for the junction potential. The E° value for the ferrocenium/ferrocene couple for concentrations similar to those used in this study was 0.46 V for dichloromethane solutions at a glassy carbon electrode.

EFISH measurements: Measurements were performed with a nonlinear optics spectrometer from SOPRA. The fundamental light at 1.907 μm was the first Stokes peak of a hydrogen Raman cell pumped by the 1.064 μm light from a Q-switched Nd:YAG laser (Quantal YG 781, 10 pps, 8 ns, pulse). That light was passed through a linear polarizer and focused on the EFISH cell. The polarizing dc voltage (parallel to the light polarization) used in this cell was 6 kV. The output light from the cell was passed through an interference filter to select the second harmonic light (0.954 μm), which was finally detected with a R642 photomultiplier from Hamamatsu. Static $\mu\beta(0)$ values were deduced from the experimental values using a two-level dispersion model.

Theoretical methodology: Density functional theory (DFT) calculations were carried out by means of the Gaussian 98 program^[26] running on a SGI Origin 2000 supercomputer. We used the Becke's three-parameter exchange functional combined with the LYP correlation functional (B3LYP).^[27] It has already been shown that the B3LYP functional yields similar geometries for medium-sized molecules as MP2 calculations do with the same basis sets.^[28,29] We also made use of the standard 6-31G** basis set.^[30] Optimal geometries were determined on isolated entities in the vacuum. All geometrical parameters were allowed to vary indepen-

dently apart from planarity of the rings, unless otherwise stated. Vertical electronic excitation energies were computed by using the time-dependent DFT (TDDFT) approach^[31–33] and excited-state dipole moments were calculated using the RHOCI density. Molecular hyperpolarizabilities were calculated by using the CPHF analytical derivative method.

Acknowledgements

J.C. is grateful to the Ministerio de Ciencia y Tecnología (MCyT) of Spain for a Ramón y Cajal research position of Chemistry at the University of Málaga. The present work was supported in part by the Dirección General de Enseñanza Superior (DGES, MEC, Spain) through the research projects BQU2003–03194 and BQU2002–00219. We are also indebted to Junta de Andalucía (Spain) (FQM-0159) and Gobierno de Aragón (E39) funding for our research groups. M.C.R.D. thanks the MEC of Spain for a personal grant. T.M.P. acknowledges a Grant-in-Aid of Research, Artistry and Scholarship from the Office of the Dean of the Graduate School of the University of Minnesota.

- [1] K. Mullen, G. Wegner, *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**; D. Fichou, *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**; H. S. Nalwa, *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, Academic, San Diego, **2000**.
- [2] See for example: a) J. Roncali, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 173; b) C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malefant, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 99; c) M. Mushrush, A. Facchetti, M. Lefenfeld, H. E. Katz, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9414; d) A. Yassar, F. Demanze, A. Jaafari, M. El Idrissi, C. Coupry, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, 12, 699.
- [3] a) F. Garnier, G. Horowitz, X. Z. Peng, D. Fichou, *Adv. Mater.* **1990**, 2, 592; b) F. Garnier, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 209, and references therein; c) F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, P. Srivastava, *Science* **1994**, 265, 684; d) A. Dodabalapur, L. Torsi, H. E. Katz, *Science* **1995**, 268, 270; e) H. E. Katz, Z. Bao, S. L. Gilat, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 359; f) A. Facchetti, M. Mushrush, H. E. Katz, T. J. Marks, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 33; g) A. Facchetti, Y. Deng, A. Wang, Y. Koide, H. Sirringhaus, T. J. Marks, R. H. Friend, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4721; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4547; h) C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. da Silva Filho, J. L. Brédas, P. C. Ewbank, K. R. Mann, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4436.
- [4] a) J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, R. B. Holmes, *Nature* **1990**, 347, 539; b) N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science* **1992**, 258, 1474; c) A. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel, S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4556; d) J. M. Tour, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 791; e) D. Pisignano, M. Anni, G. Gigli, R. Cingolani, M. Zavelani-Rossi, G. Lanzani, G. Barbarella, L. Favaretto, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 3534; f) M. Pasini, S. Destri, W. Porzio, C. Botta, U. Giovanella, *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 807; g) M. Suzuki, M. Fukuyama, Y. Hori, S. Hotta, *J. Appl. Phys.* **2002**, 91, 5706; h) K. Hara, M. Kurashige, Y. Dan-Oh, C. Kasada, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Arakawa, *New J. Chem.* **2003**, 27, 783.
- [5] a) S. R. Marder, J. E. Sohn, G. D. Stucky, *Materials for Nonlinear Optics-Chemical Perspectives*, American Chemical Society, Washington, **1991**; b) S. R. Marder, W. E. Torruellas, M. Blanchard-Desce, V. Ricci, G. I. Stegeman, S. Gilmour, J. L. Brédas, J. Li, G. U. Bublitz, S. G. Boxer, *Science* **1997**, 276, 1233.
- [6] See for instance: a) F. Effenberger, F. Wurthner, F. Steybe, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 2082; b) J. Casado, T. M. Pappenfus, L. L. Miller, K. R. Mann, E. Ortí, P. M. Viruela, R. P. Amérgo, V. Hernández, J. T. López Navarrete, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2524.
- [7] a) M. Albolta, D. Beljonne, J. L. Brédas, J. E. Ehrlich, J. Y. Fu, A. A. Heikal, S. E. Hess, T. Kogej, M. D. Levin, S. R. Marder, J. W. Perry, H. Rockel, M. Rumi, G. Subramaniam, W. W. Webb, X. L. Wu, C. Xu, *Science* **1998**, 281, 1653; b) A. Abbotto, L. Beverina, R. Bozio,

- A. Fachetti, C. Ferrante, G. A. Pagani, D. Pedron, R. Signorini, *Chem. Commun.* **2003**, 13, 825; c) M. Rumi, J. E. Ehrlich, A. A. Heikal, J. W. Perry, S. Barlow, Z. Hu, D. McCord-Maughon, T. C. Parker, H. Rockel, S. Thayumanavan, S. R. Marder, D. Beljonne, J. L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9500.
- [8] W. Denk, J. H. Strickler, W. W. Webb, *Science* **1990**, 248, 73.
- [9] J. E. Ehrlich, *Opt. Lett.* **1997**, 22, 1843.
- [10] D. A. Parthenopoulos, P. M. Rentzepis, *Science* **1989**, 245, 843.
- [11] a) R. J. Chesterfield, C. R. Newman, T. M. Pappenfus, P. C. Ewbank, M. H. Haukaas, K. R. Mann, L. L. Miller, C. D. Frisbie, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1278; b) T. M. Pappenfus, R. J. Chesterfield, C. D. Frisbie, K. R. Mann, J. Casado, J. D. Raff, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4184.
- [12] a) H. E. Katz, K. D. Singer, J. E. Sohn, C. D. Dirk, L. A. King, H. M. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6561; b) S. R. Marder, C. B. Gorman, B. G. Tiemann, L.-T. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3006; c) V. P. Rao, A. K.-Y. Jen, K. Y. Wong, K. J. Drost, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1118; d) C. Cai, I. Liakatas, M.-S. Wong, M. Bosch, C. Bosshard, P. Gunter, S. Concilio, N. Tirelli, U. W. Suter, *Org. Lett.* **1999**, 1, 1847; e) K. Eckert, A. Schroder, H. Hartmann, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1327; f) J. Ohshita, K.-H. Lee, M. Hashimoto, Y. Kunugi, Y. Harima, K. Yamashita, A. Kunai, *Org. Lett.* **2002**, 4, 1891.
- [13] a) T. M. Pappenfus, M. W. Burand, D. E. Janzen, K. R. Mann, *Org. Lett.* **2003**, 5, 1535; b) M. M. Bader, R. Custelcean, M. D. Ward, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 616; c) X. Cai, M. W. Burand, T. M. Pappenfus, C. R. Newman, M. M. Bader, K. R. Mann, C. D. Frisbie, *J. Phys. Chem. B*, in press.
- [14] T. M. Pappenfus, K. R. Mann, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6301.
- [15] T. Koopmans, *Physica* **1933**, 1, 104.
- [16] M. González, J. L. Segura, C. Seoane, N. Martín, J. Garín, J. Orduna, R. Alcalá, B. Villacampa, V. Hernández, J. T. López Navarrete, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 8872.
- [17] J. O. Morley, M. G. Hutchings, J. Zyss, I. Ledoux, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1997**, 1139.
- [18] a) B. J. Coe, J. A. Harris, B. S. Brunshawig, J. Garín, J. Orduna, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3284; b) B. J. Coe, J. A. Harris, L. A. Jones, B. S. Brunshawig, K. Song, K. Clays, J. Garín, J. Orduna, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 4845.
- [19] a) V. Hernández, J. Casado, F. J. Ramírez, G. Zotti, S. Hotta, J. T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 9271; b) C. Moreno Castro, M. C. Ruiz Delgado, V. Hernández, S. Hotta, J. Casado, J. T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 10419; J. Casado, H. E. Katz, V. Hernández, J. T. López Navarrete, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 2488.
- [20] C. Castiglioni, M. Gussoni, J. T. López Navarrete, G. Zerbi, *Solid State Commun.* **1988**, 65, 625.
- [21] J. Casado, V. Hernandez, S. Hotta, J. T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 10419.
- [22] J. Casado, V. Hernández, S. Hotta, J. T. López Navarrete, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1258.
- [23] a) T. Takenaka, *Spectrochim. Acta Part A* **1971**, 27, 1735; b) A. Girlando, C. Pecile, *Spectrochim. Acta Part A* **1973**, 29, 1859.
- [24] J. Casado, L. L. Miller, K. R. Mann, T. M. Pappenfus, H. Higuchi, E. Ortí, B. Milián, R. Pou-Américo, V. Hernández, J. T. López Navarrete, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12380.
- [25] D. D. Graf, R. G. Duan, J. P. Campbell, L. L. Miller, K. R. Mann, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5888.
- [26] Gaussian 98, Revision A.7, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratman, S. Burant, J. M. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, G. Ochterski, A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, I. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Manayakkara, C. González, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, **1998**.
- [27] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1372.
- [28] P. J. Stephens, F. J. Devlin, F. C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11623.
- [29] J. J. Novoa, C. Sosa, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 15837.
- [30] M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. Defrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, 77, 3654.
- [31] a) E. Runge, E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, 52, 997; b) E. K. U. Gross, W. Kohn, *Adv. Quantum Chem.* **1990**, 21, 255; c) *Density Functional Theory* (Eds.: E. K. U. Gross, R. M. Dreizler), Plenum, New York, **1995**.
- [32] M. E. Casida, *Recent Advances in Density Functional Methods, Part I*, World Scientific, Singapore, **1995**.
- [33] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.

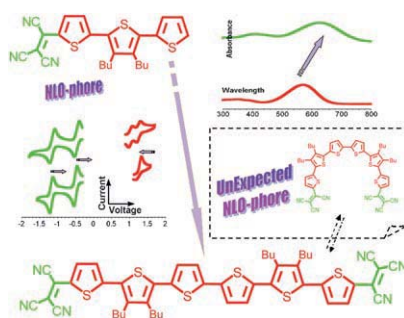
Received: November 8, 2005

Published online: ■ ■ ■, 2006

Oligothiophenes

J. Casado, M. C. Ruiz Delgado,
M. C. Rey Merchán, V. Hernández,
J. T. López Navarrete,*
T. M. Pappenfus, N. Williams,
W. J. Stegner, J. C. Johnson,
B. A. Edlund, D. E. Janzen,
K. R. Mann, J. Orduna,
B. Villacampa ■■■■-■■■■

**Optical, Redox, and NLO Properties
of Tricyanovinyl Oligothiophenes:
Comparisons Between Symmetric and
Asymmetric Substitution Patterns**



Thiophenes in photonics: symmetric and asymmetric tri-cyanovinyl oligothiophenes combine optical, electrochemical and nonlinear optical activity for exploitation in organic photonics (i.e., solar cells). Their electronic structures have been monitored as a function of the molecular substitution pattern.

ARTÍCULO VII

“Alternated Quinoid/Aromatic Units in Terthiophenes
Building Blocks for Electroactive Narrow Band Gap
Polymers. Extended Spectroscopic, Solid State,
Electrochemical and Theoretical Study”.

J. Casado, R. Ponce Ortiz, M.C. Ruiz Delgado, V. Hernández,
J.T. López Navarrete, J-M. Raimundo, P. Blanchard, M. Allain
and J. Roncali.

J. Phys. Chem. B., 109 (2005) 16616.

Alternated Quinoid/Aromatic Units in Terthiophenes Building Blocks for Electroactive Narrow Band Gap Polymers. Extended Spectroscopic, Solid State, Electrochemical, and Theoretical Study

Juan Casado, Rocío Ponce Ortiz, Mari Carmen Ruiz Delgado, Víctor Hernández, and Juan T. López Navarrete*

Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, 29071 Málaga, Spain

Jean-Manuel Raimundo, Philippe Blanchard, Magali Allain, and Jean Roncali*

Groupe Systèmes Conjugués Linéaires, CIMMA UMR CNRS 6200, Université d'Angers, 2 Bd Lavoisier, 49045 Angers Cedex, France

Received: April 19, 2005; In Final Form: July 7, 2005

We report here the synthesis of three novel π -conjugated heterocyclic mixed trimers that contain two electron-donating 3,4-ethylenedioxy-2-thienyl (EDOT) units covalently attached to a central proquinoid electron-accepting thienopyrazine moiety (two of these narrow-HOMO–LUMO gap **D–A–D** compounds also bear hexyl side chains attached either to the outermost α positions of the EDOT end rings or to the β positions of the pyrazine fused ring). The modification of the terthiophene structure upon EDO, pyrazine, and hexyl substitutions has been treated in detail with spectroscopic and theoretical arguments. Solid-state properties reveal the occurrence of short intramolecular contacts between heteroatoms of adjacent rings. The analysis of the structure of the π -conjugated backbone of each molecule is consistent with a partial quinoid-like pattern which partially reverts to be subtly more aromatic depending on the topology of the positive inductive effect of the hexyl chains. This quinoidization is a consequence of the appearance of a **D(EDOT)→A(PyT)←D(EDOT)** intramolecular charge transfer which further polarizes the structure. The same chemical concepts have been applied to address their electrochemical behavior. The three mixed trimers exhibit amphoteric properties due to the combination of electron acceptor and donor groups. Given their relative low HOMO–LUMO energy gap, these trimers promise to be good candidates for obtaining polymers with significant low energy gap combining electroactivity.

I. Introduction

Much attention has been devoted over the past few years to the development of narrow-band gap π -conjugated polymers (i.e., $E_g < 1$ eV), which should behave among other technologically relevant physical properties as intrinsic electrical conductors.^{1,2} The synthetic principles for lowering the band gap have been reviewed.³ A reduction of the band gap of conjugated polymers can be accomplished, among other ways, by minimizing the bond length alternation (BLA) and by reducing the energy difference between aromatic and quinoid canonical structures such as in the case of polyisothianaphthene and soluble derivatives.⁴ One successful strategy to achieve narrow-band gap π -conjugated systems is based on the pioneering work by Havinga and co-workers^{5,6} and involves the alternation of electron-rich (donor, D) and electron-deficient (acceptor, A) units along the same conjugated chain. Many reports have described the electrochemical preparation of narrow-band gap polymers consisting of an alternating sequence of an electron-releasing bithiophene or *N,N'*-dimethylbipyrrole group and an electron-withdrawing moiety such as thieno[3,4-*b*]pyrazine, 2,1,3-benzothiadiazole, benzo[1,2-*c*:4,5-*c'*]bis[1,2,5]thiadiazole, or [1,2,5]thiadiazolo[3,4-*g*]quinoxaline. These poly(D–A) systems exhibit optical band gaps as low as 0.5 eV.^{2,7,8}

More recently, it has been shown that the association of 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) as electron donating system with some of the above cited proquinoid acceptor groups could lead to polymers with a band gap among the lowest known to date (0.36 eV).^{9a,b} Furthermore, it has been also demonstrated that tricyclic systems based on such a combination could associate high fluorescence quantum yield, enhanced electron-affinity, and tunable absorption and emission spectra.^{9c}

These principles also apply to the design of the basic monomeric conjugated subunits. In particular, π -conjugated co-oligomers with alternating **-(D–A)-** structures and combining aromatic-donor and *o*-quinoid acceptor heterocycles are highly polarized and should display an intrinsically small HOMO–LUMO gap, thus leading to quite relevant properties for technological applications such as absorption in the near-infrared region, nonlinear optical properties, amphoteric redox behavior, and single component electrical conductivity.^{2,10} These π -extended systems have reduced on-site Coulomb repulsions, which are among the important requirements for the design of interesting new organic molecular materials. Highly polarized co-oligomers have also low excitation energies, and interesting optical properties such as nonlinear optical responses could be expected. On the other hand, it is of great benefit to combine electron-donating and accepting abilities; thus, when the various constituting heterocycles are properly balanced through the participation of the conjugated path, these compounds can show

* To whom correspondence should be addressed.

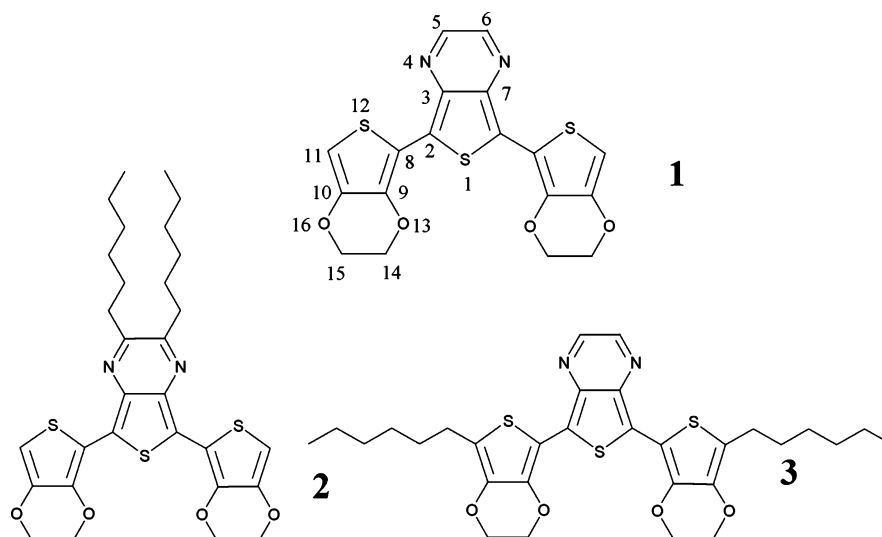


Figure 1. Chemical structures of the compounds and abbreviate notation to be used throughout the text (atom numbering is to be used for Table 4).

stable and relatively low energetic oxidations and reductions (amphoteric properties) which is of great interest to obtain ambipolar electroactivity.

Vis-NIR electronic absorption and infrared and Raman spectroscopies have been used from the discovery of the electrically conducting polymers to characterize many different classes of π -conjugated oligomers and polymers, and among them, Raman spectroscopy has been shown to be of great help in (i) estimating the degree of π -conjugation in neutral state,^{11–13} (ii) characterizing different types of conjugational defects in doped materials,¹⁴ and (iii) analyzing the efficiency of the intramolecular charge transfer in push–pull π -conjugated systems.¹⁵ The appearance of only a few and overwhelmingly strong Raman bands, even for systems with complex chemical structures, is a direct consequence, on the basis of the effective conjugation coordinate (ECC) theory,¹⁶ of the existence of a rather effective electron–phonon coupling over the whole quasi-one-dimensional π -conjugated backbone. In aromatic and heteroaromatic polyconjugated systems, the so-termed as collective ECC vibrational coordinate (linear and collective combination of ring C=C/C–C stretchings spreading over the whole conjugated path) is at the origin of all of the measured Raman bands of the spectra in solid state. ECC theory states that upon increasing conjugation (more quinoid) length, the intense Raman bands undergo sizable dispersions toward lower wavenumber, whereas increasing the aromaticity of the whole path results in an opposite behavior of these Raman lines. Thus, changes in the peak positions and intensities of the Raman features upon terminal or side chain substitution are particularly useful in evaluating the aromatic $\leftrightarrow$ quinoid participation in the description of the ground electronic state of a given series of neutral conjugated molecules with defined linear C=C/C–C path.

As part of the continuing interest of some of us in band gap engineering,⁹ here we report on the synthesis of three new tricyclic π -conjugated systems made up of a thienopyrazine unit with its two α -positions capped by electron-donating 3,4-ethylenedioxy-2-thienyl rings (i.e., two of these D-A-D compounds also bear hexyl side chains attached either to the outermost α positions of the EDOT end rings or to the β positions of the fused pyrazine ring). The electron-deficient central moiety is expected to have a strong propensity to impose a quinoid-like pattern on the ground-state structure of the three π -conjugated mixed trimers, thus leading to small intrinsic

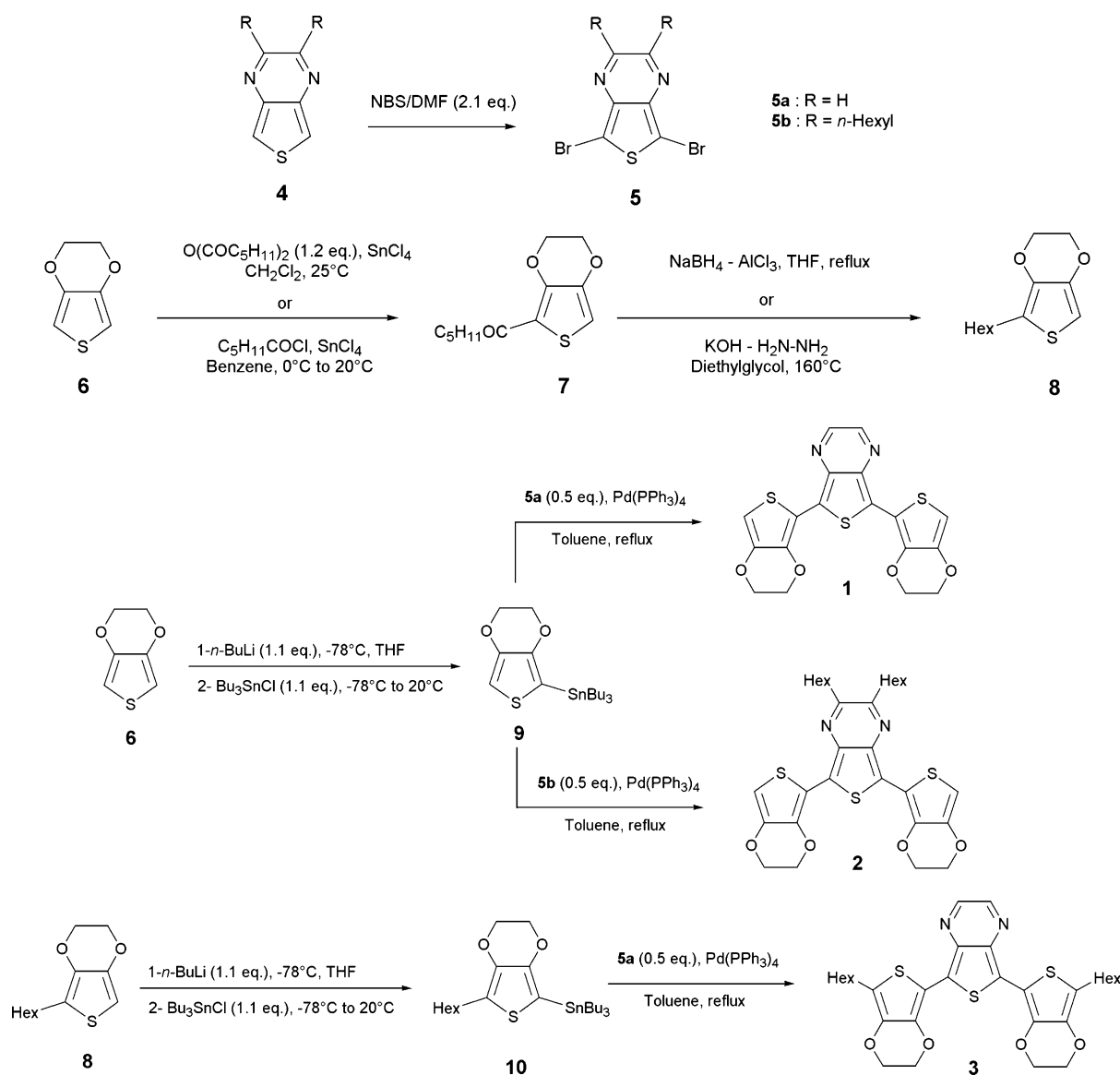
HOMO–LUMO gaps. This work extends that previously done by some of us which dealt with tricyclic co-oligomers built up of proquinoid acceptors as benzo[*c*]thiophene or benzo[*c*]thiadiazole.^{9b} The insertion of these groups in short chain conjugated oligomers leads the control of their fluorescence efficiency and electron affinity. In this regard, our tricyclic molecules are the first of these series which are designed to precisely tune their NLO properties and amphoteric features which are determined by the suitable interplay in the ground electronic state of aromatic and quinoid contributions.

Thus, the interest of this work is focused on the optical absorptions, on the electrochemical activity, and on the vibrational features of these materials as determined by the existence of an aromatic/quinoid competition in the description of their electronic structure which, at the same time, will allow us to assess useful information about their π -conjugational properties and the degree of intramolecular charge transfer from the donor to the acceptor units. In addition, density functional theory (DFT) calculations are performed as a guide for the analysis of the spectroscopic features and to derive relevant molecular parameters.

II. Results and Discussion

A. Synthesis and UV–Vis Absorption Data. The chemical structures and notation of the three low-HOMO–LUMO gap mixed trimers studied in this paper are depicted in Figure 1. Compounds 1–3 were prepared, according to the synthetic procedure described in Scheme 1, through a Stille coupling of the corresponding 5,7-dibromothiopheno[3,4-*b*]pyrazine (**5a** or **5b**) with the tributylstannyl derivatives of EDOT (**9**) and 2-hexyl EDOT (**10**). Compounds **5a** and **5b** were obtained after a bromination of the corresponding thieno[3,4-*b*]pyrazines **4** in the presence of *N*-bromosuccinimide.^{17a} Compounds **9** and **10** were prepared respectively from EDOT (**6**) and 2-hexylEDOT (**8**) as described in the literature.^{17b,c} The synthesis of **8** was carried out in two successive steps starting from EDOT: (i) a Friedel–Craft acylation by reaction with either hexanoic anhydride or hexanoyl chloride leading to compound **7** and (ii) reduction of the resulting ketone using the Wolff–Kishner conditions or by using NaBH₄–AlCl₃ as reducing reagent. The resulting materials were characterized by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy, mass spectrometry and elemental analysis as summarized in the Experimental Section.

SCHEME 1

TABLE 1: UV-Vis Absorption Maxima (λ_{max}) of 1, 2, and 3 in Dichloromethane Solution

compound	CH ₂ Cl ₂ ^a
1	310, 344, 358, 375, 578
2	316, 339, 354, 372, 535
3	315, 354, 371, 390, 613

^a λ_{max} values in nm.

Table 1 lists the UV-vis absorption maxima (λ_{max}) of **1-3** in CH₂Cl₂ solution, whereas Figure 2 shows the UV-vis spectra of the three compounds. The materials display similar UV-vis features with two sharp absorptions around 315 and 350 nm (the latter showing a well-resolved fine structure with three distinct maxima) and a third broad band extending from around 450 to 700–750 nm. Thus, the optical data reveal that these π -conjugated mixed trimers are characterized by a small HOMO–LUMO separation, particularly in the case of **3**. The broad shape of these lowest energy bands seems to indicate the charge transfer character of their associated electronic promotions that could consist of an intramolecular excitation from the end-capping EDOT donor rings to the central electron-withdrawing thieno[3,4-b]pyrazine unit. The next sections are

especially devoted to establish precise structural-spectroscopic relationships governing these optical properties.

Comparison of the optical data for terthiophene (λ_{max} of the π – π^* transition at 350 nm) and trimers **1-3** shows that the combined effects of replacement of the median thiophene by thieno[3,4-b]pyrazine and the introduction of electron-releasing ethylenedioxy β -substituents and α,α' -hexyl end-caps produce a ca. 180–260 nm redshift of λ_{max} associated to the lowest-energy absorption, and hence a narrowing of the HOMO–LUMO gap.

The UV-vis spectra of the α -linked oligothiophenes are known to present a broad and structureless absorption band around 350–420 nm, due to the π – π^* transition, which reflects the conformational disorder upon solution of the π -conjugated thienyl units. The spectra of **1-3** exhibit a well-resolved fine structure, with the three distinct maxima of the vis absorption band centered at 350 nm being equally spaced by 1300–1350 cm^{–1} which is consistent with the coupling to the electronic structure of a $\nu(\text{C}=\text{C})$ stretching mode of the heteroaromatic moieties. The observation of vibronic transitions in solution is indicative of a strong rigidification of the π -conjugated backbone. This self-rigidification process results from the develop-

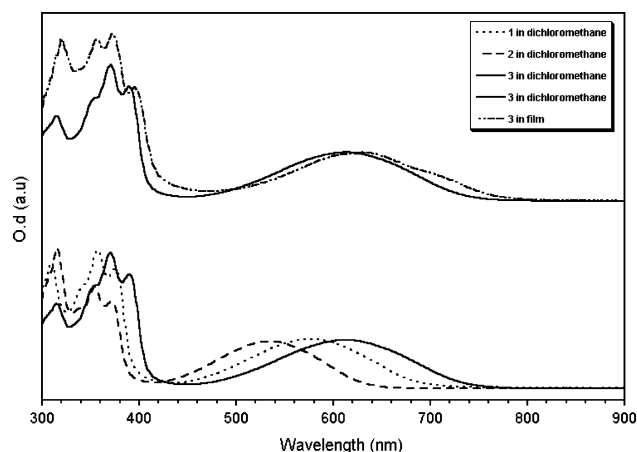


Figure 2. UV-vis absorption spectra of 1–3.

TABLE 2: Comparison between the CV Data for Compounds 1–3 and Those of Terthiophene

compound	E_{pa} (V)	E_{pr} (V)	$\Delta E = E_{pa} - E_{pr}$ (V)
1 ^a	0.58	−1.27	1.85
2 ^a	0.53	−1.58	2.11
3 ^a	0.53	−1.36	1.89
3T ^b	1.10	−2.00	3.10

^a Solution of compound (1 mM) in *n*-Bu₄NPF₆/CH₂Cl₂ 0.1 M, scan rate 100 mV s^{−1}, Pt working and counter electrodes, Ag/AgCl reference.
^b Reference 19.

ment of intramolecular closed-shell interactions between heteroatoms of the EDOT and thienopyrazine moieties as will be outlined in the sections referred to the crystalline structures and to the theoretical optimized geometries.^{18a,b,f} As can be seen in Figure 2, the UV-vis spectrum of a thin solid film of **3** on glass grown by high-vacuum sublimation is slightly blue-shifted by 20 nm compared to that obtained for dichloromethane solution. This shift is associated with solid-state interactions between the neighbor molecules what is confirmed by the X-ray data regarding the presence of close couples of molecules forming dimer species in the solid phase. However, the fact that the spectra obtained in solution or in solid state remain nearly superposable is in sharp contrast with the behavior observed for α,ω -dihexyloligothiophenes where the close-packed organization results in the formation of a crystalline film and hence in a splitting of the single excited state leading to a significant blue shift of the band observed in solution).^{18c–e}

B. Electrochemical Properties. Table 2 compares the cyclic voltammetric (CV) data for compounds 1–3 with those reported in the literature for terthiophene.¹⁹ Figure 3 shows the CV of **3** as a prototypical case. Each of the three mixed trimers 1–3 exhibit an irreversible oxidation wave at anodic peak potentials (E_{pa}) in the range of 0.53–0.58 V/Ag/AgCl corresponding to the formation of the radical cation. The one-electron oxidation processes occurred significantly lower than in the case of **3T** at 1.10 V, what manifests a predominant effect of the terminal rich electron EDOT groups which favorably counterbalance the inclusion of an electron withdrawing thienopyrazine group. Compared to unsubstituted compound **1**, the introduction of two electron releasing hexyl chains in **2** or **3** leads to a negative shift of E_{pa} (−50 mV). The irreversibility of the oxidation wave of **1** and **2** stems from the subsequent polymerization process which takes place at the electrode due to the occurrence of free α terminal positions. In fact, Zotti et al. have recently prepared compound **1** and successfully electro-polymerized it to a new low-optical gap (1.3 eV) polymer. A very interesting feature of

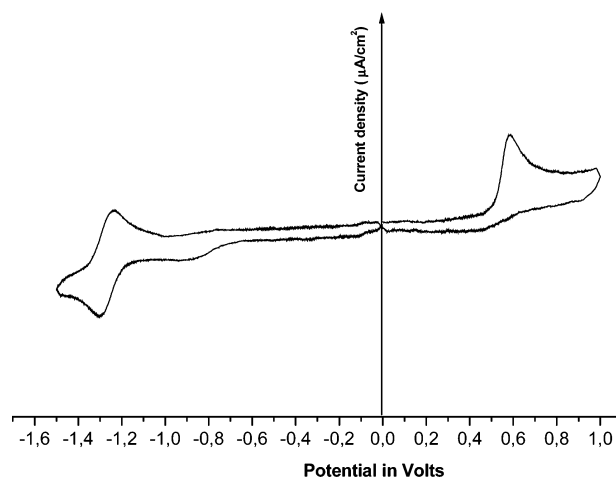


Figure 3. Cyclic voltammogram of **3** (0.053 mol L^{−1} in 0.1 mol L^{−1} Bu₄NPF₆/CH₂Cl₂, scan rate 100 mV s^{−1}).

this polymer material is that it displays the maximum of the absorption band in the near-IR region (950 nm), which can result of interest, for example, in solar cells.²⁰ In the case of our molecule **2**, with hexyl chains on the pyrazine, the corresponding polymers exhibit a lower band gap (close to 1 eV) which is probably consistent with a longer polymer due to an enhanced solubility (see Figure S1, S2, and S3). On the other hand, although electropolymerization is prevented by the substitution of all α and β positions of thiophene rings, the existence of an irreversible oxidation wave in compound **3** is a puzzling finding. The electrochemical irreversibility for this oxidation is in stark contrast with the stability of the radical cation generated by chemical oxidation with FeCl₃, as checked by the maintenance of its chemically obtained UV-vis spectrum within a few hours in dichloromethane. If the cationic material reacts with the counterions of the electrolyte, or forms a film on the electrode by aggregation processes helped by the high propensity to π -dimerize, or if the electron-transfer kinetic is slow, then the CV scan will not be reversible. Similar irreversible processes have been already outlined by Cao et al.²¹ and by Turbiez et al.¹⁷ in oligothiophenes containing EDOT units.

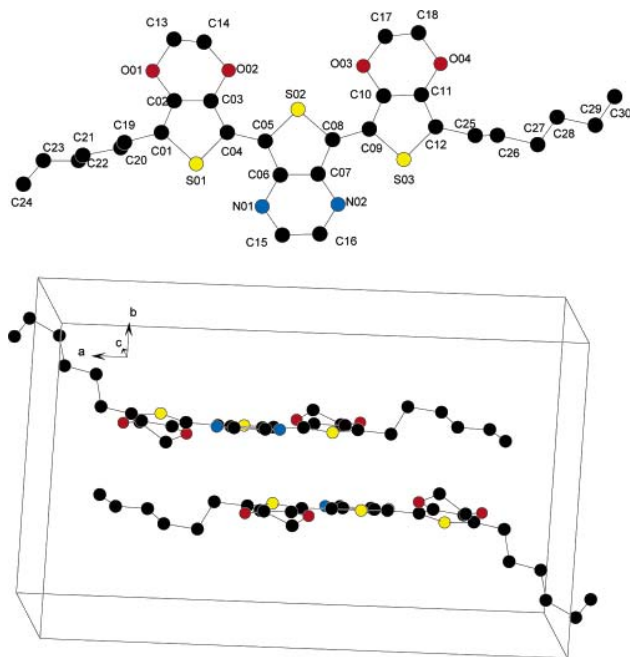
Table 3 show the natural population analysis (NPA) charge distribution in the cases of the radical cation and anion obtained at the B3LYP (closed shell systems) or UB3LYP/6-31G** (open shell systems) level of theory. Tables S1, S2, and S3 show the relevant geometrical parameters and atomic charges calculated for the cations and anions of **1** and **3**. Unexpectedly for the cationic species, the injected charge is homogeneously distributed over the whole π -conjugated backbone so that even the central thienopyrazine ring of **3**^{•+} bears $\approx 30\%$ of the net charge of the positively charged species. The accumulation of a partial positive charge in the pyrazine moiety could exalt the reactivity character of its nitrogens (−0.413 *e* for N4 of **3** in Figure 1 and +0.009 *e* in **3**^{•+}) perhaps allowing further reactions at the basis of its irreversibility. The analysis of the **3**→**3**^{•+} optimized geometries also reveals the releasing effect of the rich electron outermost EDOT groups toward the central part since, upon one electron extraction, the C=C/C–C relaxation (quinoidization) following the generation of the charge defect is larger in the central unit.

On the other hand, compounds 1–3 can be reduced to the radical anion at various reduction peak potentials E_{pr} . Compared to **1** ($E_{pr} = -1.27$ V/Ag/AgCl), the introduction of hexyl chains in **2** and **3** produces a negative shift of the value of E_{pr} (−310 and −90 mV, respectively) in agreement with the positive

TABLE 3: Net NPA Charges (in e) in Excess or Defect (i.e., for the Radical Anion and Radical Cation, Respectively) over the Donor and Acceptor Units of 1 and 3, as Deduced from the Comparison between the Theoretical Charge Distributions of the Neutral and Doped Species

	1 ^{•+}	3 ^{•+}	1 ^{•-}	3 ^{•-}
thieno[3,4- <i>b</i>]pyrazine	+0.276 + 2 (+0.026) ^a	+0.255 + 2 (+0.024) ^a	-0.500 + 2 (-0.027) ^a	-0.486 + 2 (-0.026) ^a
each EDOT donor unit	+0.314 + (+0.022) ^b	+0.300	-0.199 + (-0.023) ^b	-0.196
each hexyl side chain		+0.050		-0.035

^a NPA atomic charge on each of the two hydrogens linked to the fused pyrazine ring. ^b NPA atomic charge on the hydrogen linked to the end α -position of the EDOT ring.

**Figure 4.** Front-view and solid-state packing views of **3**. Molecules have been omitted for clarity.

inductive effect of the alkyl groups. However, this effect is more pronounced in the case of **2** where the hexyl groups are directly connected on the thienopyrazine acceptor moiety likely due to phenomenon of hyperconjugation of the hexyl $\leftrightarrow$ pyrazine groups in the case of the negatively charged species. Interestingly, whereas the reduction wave is irreversible for compounds **1** and **2**, that of **3** becomes reversible as shown in Figure 3 what accounts for the electroactivity blocking of these α terminal positions. After one-electron reduction, the greatest geometrical distortions take place for the innermost C–S bonds close to the fused pyrazine ring whose aromaticity gaining is the driving force for the electron injection process.

The three mixed trimers **1–3** exhibit smaller electrochemical gap values ($\Delta E = E_{\text{pa}} - E_{\text{pr}}$) than **3T** as the combined result of (i) the increase in electron affinity induced by the replacement of the central thienyl unit by a thienopyrazine moiety (which shifts the reduction peak potential, E_{pr} , to less energetic values) and (ii) the positive inductive effects of the ethylenedioxy and hexyl substituents (which lower the oxidation potentials). On the other hand, the ≈ 0.6 V decrease in E_{pa} and the 0.4–0.6 V positive shift of E_{pr} , indicated by the comparison of the cyclic voltammetry data of **1–3** and **3T**, show that the gap reduction in the three mixed trimers is due to the raising of the HOMO and lowering of the LUMO levels.

C. Crystallographic Structures, Optimized Geometries and Electronic Spectra. The crystal structure of compound **3** has been resolved and is shown in Figure 4. Long dark blue needles were obtained by slow liquid–liquid diffusion between a chloroform solution of **3** and methanol. X-ray diffraction

analysis revealed that the thiophene rings have an all-anti disposition and that dihedral angles between each thiophene rings only slightly deviated from planarity. Thus although one bithiophenic segment constituted by one EDOT and the central thienopyrazine ring formed a quasicoplanar system, the dihedral angle between the second external EDOT ring and the central thienopyrazine ring reached a relatively small deviation of 16°. Regarding the alkyl chains, that connected to the more planar bithiophene segment is roughly extended in the long axis of the molecule, whereas the other one is tilted 45° away from the mean plane of the molecule. These results show that in solid state the molecule exhibits a conformation of low symmetry (absence of the C_2 axis through the thienopyrazine ring). The examination of the crystal packing shows the presence of dimers of **3** along the *b* axis. The two molecules of the dimer adopt a head to tail arrangement and are staggered from one another leading to a partial overlap involving a thienopyrazine-EDOT segment. The distance between the two molecules inside the dimer has been calculated to 3.65(1) Å. However, there are negligible interactions between each dimer.

Assuming the already noted low molecular symmetry, the geometries of **1–3** were optimized, at the DFT//B3LYP/6-31G** level, without imposing any constraint. The all-anti coplanar arrangement of the three constituting rings is predicted as the lowest-energy structure in the gas-phase for the three compounds, with the hexyl substituents pointing out at the same side of the molecular plane by an angle of 35–45°. Geometrical features predicted by DFT model chemistry for these narrow-HOMO–LUMO gap mixed trimers as isolated entities in the vacuum are in excellent agreement with the close intramolecular distances observed in the crystal of **3**. Thus, there exist quite short inter-ring contacts between (a) the central sulfur atom and the oxygen atoms of the EDOT rings: 2.95–2.98 Å observed in the solid and 2.90 Å predicted by theory (the sum of their corresponding van der Waals radii is 3.25 Å) and (b) the thienopyrazine nitrogens and the sulfur atoms of the outermost EDOT: 2.98–3.01 Å as measured by X-ray diffraction or ≈ 3.00 Å as deduced from B3LYP/6-31G** model chemistry (the sum of their corresponding van der Waals radii is 3.35 Å). These attractive interactions between heteroatoms of successive α -linked units are closely related with the low values of dihedral angles between the thienyl rings as has been also observed for some related narrow-HOMO–LUMO gap mixed co-oligomers (for which steric hindrance to intramolecular rotation was almost negligible or absent).^{9b,18,a,b,f,22} Generally, strong intermolecular interactions, also based on short heteroatom contacts, help to improve the solid-state structural order and to enhance the charge transport between adjacent molecules.

As for **1**, the all-anti conformation is predicted to be 15.34 kcal/mol more stable than the all-syn one, which results to be the highest-energy structure due, among other factors, to the strong steric interaction between the pyrazine fused ring and the two 3,4-ethylenedioxy side chains. On the other hand, the $\phi_1 = \phi_2 = 90^\circ$ perpendicular arrangement (i.e., the molecular conformation less favorable to the π conjugation) is predicted

TABLE 4: Selected DFT//B3LYP/6-31G Skeletal Bond Lengths (in Å) for the Neutral Forms of 1–3**

bond	1	2	3	3 (X-ray) ^a
S ₁ –C ₂	1.752	1.753	1.753	1.712–1.740
C ₂ –C ₃	1.400	1.400	1.401	1.375–1.391
C ₃ –C ₇	1.442	1.434	1.443	1.429
C ₃ –N ₄	1.363	1.360	1.362	1.360–1.365
N ₄ –C ₅	1.314	1.317	1.314	1.316–1.296
C ₅ –C ₆	1.433	1.458	1.432	1.415
C ₂ –C ₈	1.434	1.434	1.433	1.473–1.438
C ₈ –S ₁₂	1.766	1.766	1.767	1.732–1.737
C ₈ –C ₉	1.385	1.385	1.385	1.350–1.355
C ₉ –C ₁₀	1.418	1.418	1.416	1.409–1.414
C ₁₀ –C ₁₁	1.367	1.366	1.370	1.350–1.347
C ₁₁ –S ₁₂	1.739	1.740	1.752	1.757–1.708
C ₉ –O ₁₃	1.359	1.360	1.360	1.380–1.370
O ₁₃ –C ₁₄	1.431	1.430	1.431	1.445–1.418
C ₁₄ –C ₁₅	1.573	1.569	1.558	1.490–1.446
C ₁₅ –O ₁₆	1.428	1.429	1.428	1.432–1.424
O ₁₆ –C ₁₀	1.361	1.361	1.366	1.372–1.367

^a Different values for the same bond in the unit cell.

to be 12.32 kcal/mol higher in energy than the all-anti one. These energy values can be compared with those previously obtained, at the same level of theory, for a related thieno[3,4-*b*]pyrazine moiety endowed by two thienyl rings.²¹ For the later compound, the lowest-energy all-anti conformer is only 1.22 kcal/mol more stable than the all-syn one (since the steric hindrance to intramolecular rotation is rather small, contrary to what happens for **1**), and the potential barrier to the highest-energy $\phi_1 = \phi_2 = 90^\circ$ arrangement amounted to 9.87 kcal/mol (value which can be attributed to the loss of both π conjugation and short inter-ring contacts). Thus, the attachment of 3,4-ethylenedioxy groups to the thienyl rings (i) increases the number of inter-ring contacts between heteroatoms of adjacent rings, (ii) modifies the π -conjugational properties of the mixed trimers due to their electron-releasing effect, and (iii) increases the steric hindrance during the rotation of the successive D/A units of the π -conjugated chain.

Table 4 summarizes the DFT//B3LYP/6-31G** optimized values for the main skeletal bond lengths of **1–3** in neutral state together with X-ray diffraction experimental values. The general matching between theory and experiments is very satisfactory since the root-mean-square deviation between the experimental and theoretical bond lengths is of around 0.03 Å and its Pearson correlation parameter is very close to 1 (0.998). This comparison reveals the good validity of our calculations since it is well-known in the literature that the DFT methodology tends to somewhat overestimate π conjugation, which, among other molecular parameters, translates in under/overestimating the C–C/C=C bond distances involved in the conjugated path.²³ The three molecules display a geometry quite similar to each other, and only subtle differences in bond lengths are noticed in the vicinity of the alkyl side groups. The major variations take place for **2** due to the steric hindrance between the two hexyl chains, so that the C₅–C₆ bond is found to lengthen by 0.025 Å with respect to the other two compounds. In all of the cases, the C₁₀–C₁₁ distance is the shortest (≈ 1.366 Å) among all of the CC bonds constituting the π -conjugated backbone of the system. We also notice that the DFT//B3LYP/6-31G** optimized values for the C₈–C₉ and C₉–C₁₀ bond lengths (i.e., 1.385 and 1.418 Å, respectively) are the same as those previously computed for two parent trimers bearing two end thienyl donor units covalently attached to either a central thienothiadiazole or a thienopyrazine acceptor moiety,²¹ but somewhat different from those previously found at the same level of theory for the outer rings of an α -linked terthiophene

with the two β positions of the central ring substituted by butyl side-chains (i.e., 1.380 and 1.423 Å).²⁴ These geometrical data suggest a certain increase of the overall π -conjugation in going from the homogeneous oligothiophenes to this type of mixed co-oligomers. The optimized length for the inter-ring C₂–C₈ bond of **1–3** (1.434 Å) also gives support to this conclusion, since in the three cases it is shorter by around 0.02 Å than in the aforementioned α -linked terthiophene (referred to as **3T** in Table 1 of ref 23).

The geometrical differences between **1–3**, on one hand, and the **3T** (terthiophene) taken as a reference, on the other hand, further extend to the innermost thienyl ring. In this regard, we also observe that the C₂–C₃ bond (1.400 Å) is longer than its counterpart in **3T** (1.385 Å). A feasible explanation for its lengthening could be a partial loss of π -electron density over the central thienyl unit due to the electron-withdrawing ability of the fused pyrazine ring, which however is expected to affect very little the C₂–S₁ and C₃–C₇ bonds in view that their B3LYP/6-31G** lengths are quite similar for the three narrow-HOMO–LUMO gap trimers (i.e., 1.752 and 1.442 Å, respectively, for **1**) and **3T** (1.751 and 1.441 Å).

The degree of bond length alternation (BLA), calculated as the difference between average lengths of the C–C and C=C bonds of the π -conjugated path, amounts to +0.045 Å for **1–3**, a value similar to that derived from the DFT//B3LYP/6-31G** optimization of 3',4'-dibutyl-5,5''-dinitro-2,2':5',2''-terthiophene (i.e., an electron-deficient π -conjugated system termed as NO₂T₃NO₂ in ref 24), whose π -conjugated spine structure evolves from the typical aromatic-like pattern of **3T** (with a BLA value of +0.063 Å) to a partially quinonoid-like pattern for which the BLA parameter significantly lowers. The quinoidization of the system is mainly induced by the attachment of a pyrazine ring to the thienyl central unit. This can be seen comparing the BLA values of compound **1** and 5,7-dithien-2-ylthieno[3,4-*b*]pyrazine (**TPT**), +0.045 and +0.043, respectively.^{21b} Similar BLA values to those of **1–3**, of $\approx +0.045$ Å, were also computed for some asymmetrically end-capped terthiophene having a pronounced push–pull character, such as 3',4'-dibutyl-5-nitro-5''-phenyl-2,2':5',2''-terthiophene and 3',4'-dibutyl-5-nitro-5''-bromo-2,2':5',2''-terthiophene.²⁴

Useful information can be gathered from the overall sum of all of the atomic charges on each ring (Tables S1, S2, and S3). The net charges on the donor EDOT rings and the central thieno[3,4-*b*]pyrazine acceptor moiety amount to +0.044 *e* and –0.088 *e* for **1**, +0.029 *e* and –0.059 *e* for **2**, and +0.052 *e* and –0.103 *e* for **3**. This theoretical electrostatic picture agrees with the UV–vis data and also suggests that, among the three chromophores, the highest ICT takes place for **3** and the lowest for **2**. Thus, the attachment of the hexyl side chains to the end α positions of the EDOT donor rings enhances the electron transfer to the central acceptor moiety, but their direct attachment to the fused pyrazine ring serves to partially reduce its electron affinity, due to the well-known positive inductive effects by the alkyl groups.

To investigate the nature of the electronic transitions that give rise to the UV–Vis absorption bands observed experimentally, the lowest-energy electronic excited states of **1–3** were calculated at the B3LYP/6-31G** level using the TDDFT approach on their optimized molecular geometries. Theoretical calculations predict the appearance of three strong electronic transitions in the UV–Vis region (see Table S4). The bands measured, in CH₂Cl₂ solution, at 2.15 eV (**1**), 2.32 eV (**2**), and 2.02 eV (**3**) are due to the excitation to the first singlet excited electronic state, which is computed at 1.95 eV for **1** (with a oscillator

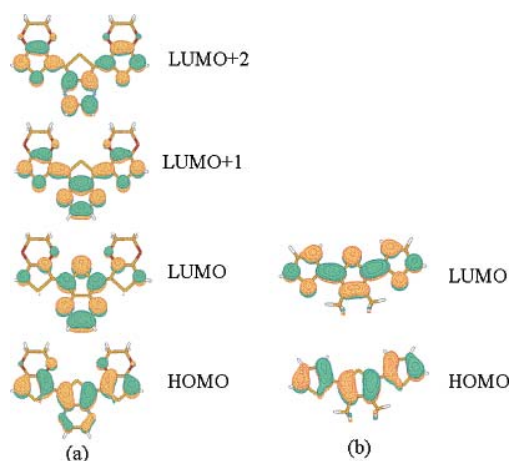


Figure 5. Electronic density contours ($0.03 e/\text{bohr}^3$) calculated at the B3LYP/6-31G** level for the HOMO, LUMO, LUMO+1 and LUMO+2 molecular orbitals of (a) **1** and for the HOMO and LUMO of (b) the model **3T** terthiophene.

strength, f , of 0.22), at 2.02 eV for **2** ($f = 0.22$) and at 1.86 eV for **3** ($f = 0.30$). This vertical transition is mainly described by a one-electron excitation from the highest occupied molecular orbital (HOMO) to the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO). Although TDDFT model chemistry slightly underestimates by around 0.2 eV the experimental energies for the π - π^* transition, it however nicely accounts for the observed peak positions in passing from one chromophore to another.

The topologies of the frontier molecular orbitals involved in the main electronic absorptions of the compounds are sketched in Figure 5. For the three systems, the HOMO is of π nature and is delocalized over the whole π backbone (including a contribution by the fused pyrazine ring and by the innermost oxygens of both 3,4-ethylenedioxy- side chains). On the other hand, the LUMO is mainly located on the central electron-withdrawing moiety, contrary to what is usually found in α -linked oligothiophenes for which both HOMO and LUMO spread over the whole π -conjugated path.²³ Consequently, the HOMO $\rightarrow$ LUMO transition implies certain electron density transfer from the aromatic-like donor EDOT rings to the more quinoid-like acceptor thienopyrazine unit and consequently the electronic features at 578 nm for **1**, 535 nm for **2**, and 613 nm for **3** correspond to D $\rightarrow$ A $\leftarrow$ D charge-transfer bands. Moreover, the HOMO and LUMO topologies show certain overlap, which is a prerequisite which leads this intramolecular charge transfer to arise important changes of the molecular hyperpolarizabilities and as a consequence to be of interest in non linear optics features.

One could in principle think that lowering of energy gap is mainly a consequence of the large stabilization of the LUMO, due to the strong electron-acceptor ability of the central o -quinoid ring. It has already been shown that, upon the attachment of electron-withdrawing groups at the end α positions of linear π -conjugated chains, the relative energies of the HOMO and LUMO move toward lower values with respect to the unsubstituted system, affecting the LUMO more than the HOMO and thus lowering the energy gap.^{23,23} However, DFT calculations for **1–3** reveal that relative to **3T** the insertion of an o -quinoid thieno[3,4-*b*]pyrazine electron-acceptor moiety between two donor EDOT rings stabilizes the LUMO but destabilizes the HOMO in a similar extent, thus causing a large reduction of the energy gap (Figure 6). This theoretically predicted absolute energy increasing of the HOMO level is the largest for **3** in agreement with its lowest oxidation potential,

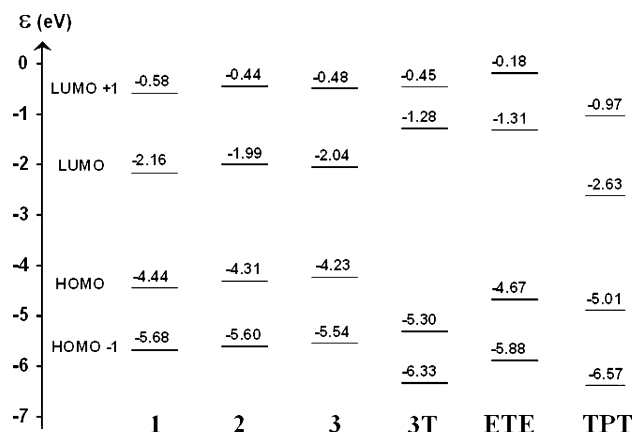


Figure 6. B3LYP/6-31G** one-electron energies (ϵ_i) diagram around the frontier molecular orbitals of **1–3** and of the models **3T**, **ETE**, and **TPT** terthiophenes taken as references.

furthermore the largest energy HOMO changes occur on **3T** $\rightarrow$ **3** as observed experimentally in the oxidation potentials. Figure 6 shows detailed data of the absolute energy of the frontier orbitals for some intermediate cases between **3T** and **3**, 2,5-bis(2-(3,4-ethylenedioxy)thienyl)-thiophene (**ETE**) is included for comparison purposes. It is deduced that inclusion of EDO/pyrazine groups pushes up/down the HOMO/LUMO energies in agreement with their electron donor/acceptor character.

Calculations predict that the strong visible bands of **1** (3.31 eV), **2** (3.33 eV), and **3** (3.18 eV) arise from the HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 excitation, with the topologies of these MO being quite similar to those of the HOMO and LUMO involved in the characteristic π - π^* absorption of the homogeneous α -linked oligothiophenes (see for instance Figure 4 of ref 23), the only difference being a partial contribution by the fused pyrazine ring to the LUMO+1. As can be seen in Figure 6, the LUMO+1 of **1–3** are destabilized by ≈ 0.7 – 0.8 eV with respect to the LUMO of **3T**. However, the destabilization of the HOMO of **1–3** by ≈ 0.8 – 1.0 eV with respect to the HOMO in **3T** makes the HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 (**1–3**) and HOMO $\rightarrow$ LUMO (**3T**) electronic transitions to have similar excitation energies. Thus, the strong vis absorption of these trimers at ≈ 380 nm is to be correlated with the π - π^* transition of the nonpolar α -linked oligothiophenes ≈ 350 nm.

The absorptions experimentally measured at 4.00 eV (**1**), 3.92 eV (**2**), and 3.94 eV (**3**) must be correlated to the transitions calculated for **1** at 4.37 eV ($f = 0.25$), for **2** at 4.16 eV ($f = 0.43$), and for **3** at 4.34 eV ($f = 0.19$). In the three cases, the electronic transition can be mainly described as the HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO excitation. Both MO are mainly located on the central electron-acceptor moiety, and thus the optical absorption bands of these molecules at ≈ 310 nm arise from an electronic transition of the o -quinoid thieno[3,4-*b*]pyrazine unit.

D. Vibrational Spectra. Figure 7 shows the infrared and Raman spectra of **2**. Let us restrict our discussion to the more relevant spectroscopic observations of general validity for this class of molecular materials. Usually, the unsubstituted (i.e., the nonpolar π -conjugated systems) display IR and Raman spectra which are complementary, in the sense that what is strong in the IR is weak in the Raman and vice versa.^{11–13} When the end α,ω positions of this oligomeric chain are attached to a donor and an acceptor group (push–pull chromophore with ICT), several vibrational normal modes become strongly active both in the IR and Raman spectra.^{12,17,25} In addition, the relative intensities of the infrared bands appearing for push–pull systems in the 1600–1000 cm^{-1} spectral region (namely, those associ-

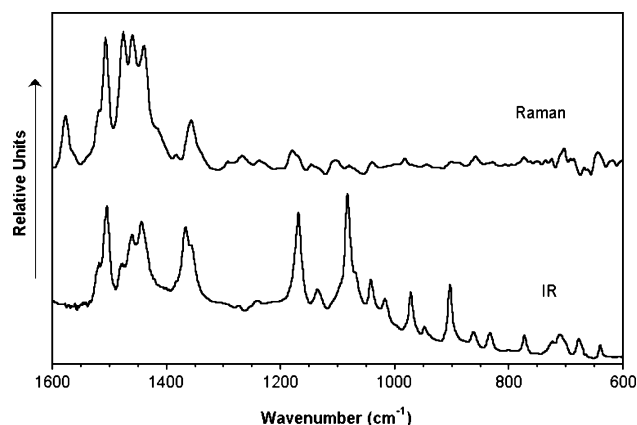


Figure 7. Comparison, over the 1600–600 cm^{-1} spectral region, between the FT-IR spectrum of **2** in the form of pressed KBr pellet and its FT-Raman spectrum as a pure solid sample.

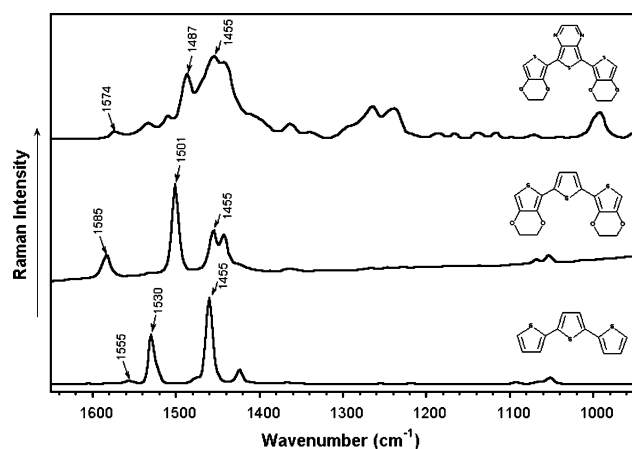


Figure 8. Comparison between the experimental FT-Raman spectra of (a) **3T** and (b) **3T** substituted its two outer rings with EDO groups and (c) **1**.

ated to skeletal vibrations of the π -conjugated backbone) are comparatively very much stronger than those recorded for the nonpolar oligothiophenes (for which the strongest IR absorptions are by far those appearing ≈ 800 and/or 670 cm^{-1} due to the out-of-plane $\gamma(\text{CH})$ deformations). We see that the situation is halfway for **2**, since its IR and Raman spectra show a great resemblance in the 1600–1300 cm^{-1} spectral region, whereas many other IR bands are recorded with a strong intensity below 1200 cm^{-1} although they lack a counterpart in the Raman scattering spectrum. This is a nice experimental evidence of the theoretically predicted existence of a polarized ($\text{D}^{\delta} + -(\text{A})^{\delta}-$ alternating structure (the B3LYP/6-31G** dipole moments amount to 5.84 D for **1**, 4.49 D for **2**, and 5.78 D for **3**; being between the 0.29 D value calculated for the nonpolar **3T** model of ref 23 and, by example, that of 11.4 D for the polarized push–pull system termed as **2b** in ref 25).

Raman spectroscopy allows us to compare the changes in the molecular/electronic structure upon successive substitution of **3T** with EDO and pyrazine groups; thus, Figure 8 compares the Raman spectra of **3T**, a **3T** with its two terminal rings substituted at β with EDO groups, and the Raman spectrum of **1**. The first observation is the increment of the band number on going from **3T** to **1** due to the appearance of different chemical frameworks for the thiophene rings; however, it is possible to establish relevant spectroscopic correlations emerging from electronic or structural effects. The band at 1555 cm^{-1} in **3T** is due to a C=C stretching mode located exclusively at the

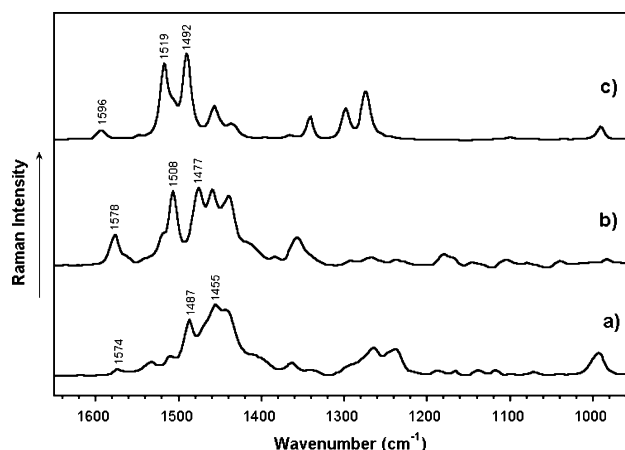


Figure 9. Comparison between the experimental FT-Raman spectra of (a) **1**, (b) **2**, and (c) **3** in solid state.

end thiophene rings which upshifts to 1585 cm^{-1} upon EDO substitution as a consequence of the strengthening of the C=C bonds induced by the oxygen positive inductive effect, but only to 1574 cm^{-1} in **1**, thus revealing certain weakening of the outermost EDOT C=C bonds upon charge transfer toward the central thienopyrazine moiety. The lines at $1530/1460\text{ cm}^{-1}$ in **3T** arise however from C=C stretching modes of the terminal/inner rings strongly coupled with the central/terminal thienyl C=C bonds motions. Given the collective character of these two skeletal vibrations their wavenumber values can be related with the theoretical BLA parameter which accounts for the efficiency of the π -electron conjugation in terms of bond lengths. Hence, these $1530/1460\text{ cm}^{-1}$ lines in **3T** evolve to $1487/1455\text{ cm}^{-1}$ in **1** in agreement with the $+0.063\text{ \AA} \rightarrow +0.045\text{ \AA}$ change of the BLA on **3T** $\rightarrow$ **1**. This observation constitutes therefore a spectroscopic fingerprint of the increment in π -electron conjugation, or quinoidization, in **1** regarding **3T** which is halfway in the case of the EDO derivative of **3T** with Raman lines at $1501/1455\text{ cm}^{-1}$. For this last case, the structural relaxation of the C=C/C–C conjugated path relative to that of **3T** might be a consequence of the favored scenario in a richer electron system and to the appearance of through space $\text{O} \rightarrow \text{S}$ interactions which facilitate the rigidification and coplanarization of the whole system as seen by the analysis of the X-ray and theoretical data.

Figure 9 compares the solid-state Raman spectra of the three trimers under study. Their Raman spectra display a more complex spectral pattern than the usual homogeneous oligothiophenes. As aforementioned, the main Raman features appear above 1300 cm^{-1} , all of them being related to stretching vibrations of the C=C/C–C conjugated backbone (see Figures S4 and S5 in the Supporting Information regarding experimental/theoretical spectra comparison and vibrational eigenvectors). DFT quantum-chemical calculations allow us to correlate the wavenumbers of a given normal mode along the **1** $\rightarrow$ **2** $\rightarrow$ **3** series of compounds. The most outstanding values for the purpose of our study are the following: $1574 \rightarrow 1578 \rightarrow 1596\text{ cm}^{-1}$, $1487 \rightarrow 1508 \rightarrow 1519\text{ cm}^{-1}$, and $1455 \rightarrow 1477 \rightarrow 1492\text{ cm}^{-1}$. The three vibrations are mainly due to C=C stretchings of the thienyl units, so that their peak positions can be used as markers of the structural changes induced by the attachment of the hexyl side chains at different positions of the conjugated rings. We see that upon hexylation the three modes experience a wavenumber upshift with respect to **1**, with it being significantly larger in the case of **3**. This spectroscopic observation can be interpreted in terms of the inductive positive effect (+I)

by part of the alkyl groups which translate into a strengthening of the conjugated C=C bonds. It follows that both **2** and **3** are electron-rich systems than **1**. As for **2**, the +I effect of the alkyl chains partially mitigates the electron withdrawing effect of the pro-aromatic fused pyrazine group over the central thiophene ring, thus resulting in a slightly more aromatic character of the π -conjugated backbone (namely, Raman scatterings at higher wavenumbers) in **2** than in **1**. The electron releasing effect of the two hexyl chains is even more pronounced when directly attached to the two end α positions of the outer thiophene rings, giving rise to the most electron rich system among the three chemicals. Thus, the Raman fingerprint of these mixed trimers are nicely in accordance with the lowest anodic electrochemical values for **3**. The whole effect is that the aromatic/quinoid character of the C=C/C-C conjugated path is subtly tuned by the positive inductive effect of the hexyl chains and increases following the **1** $\rightarrow$ **2** $\rightarrow$ **3** order in agreement with the upshift of the Raman scatterings associated to the C=C/C-C stretching modes.

III. Summary and Conclusions

In summary, we have reported on the synthesis and a careful and extended spectroscopic study of three novel narrow-HOMO–LUMO gap heterocyclic mixed trimers containing a *o*-quinoid electron-acceptor thienopyrazine central moiety endowed by two donor EDOT units and with different patterns of hexyl functionalization. The affectation of the terthiophene structure upon EDO, pyrazine, and hexyl substitution has been treated in detail with spectroscopic and theoretical arguments. The X-ray diffraction data and the DFT/B3LYP/6-31G** molecular geometry optimizations performed for all of the compounds have revealed the occurrence of short intramolecular contacts between heteroatoms of adjacent rings. The analysis of the structure of the π -conjugated backbone of each neutral molecule is consistent with a partial quinoid-like pattern for the three trimers regarding its terthiophene homologue and an increasing aromaticity tuned by the positive inductive effect of the hexyl chains. The quinoidization of the electronic structure in these trimers is a consequence of the appearance of a **D**(EDOT) $\rightarrow$ **A**(PyT) $\leftarrow$ **D**(EDOT) intramolecular charge transfer which further polarizes the structure. The effectiveness of this ICT mechanism is sensitive to the hexyl positions through a subtle interplay of +I $\leftrightarrow$ quinoid $\leftrightarrow$ aromatic balances. The same chemical concepts modulating the electronic structure of these compounds apply for their electrochemical behavior. The three mixed trimers exhibit a smaller electrochemical gap ($\Delta E = E_{pa} - E_{pr}$) than terthiophene as the combined result of (i) the increase in electron affinity upon the replacement of the central thienyl ring by a thienopyrazine moiety (which shifts the reduction peak potential, E_{pr} , to less energetic values) and (ii) the positive inductive effects from the ethylenedioxy and hexyl side chains which render a richer π -electron system (thus lowering the oxidation potential).

From a material point of view, this work provides useful information on a few building blocks monomers for electropolymers. Given their relative low HOMO–LUMO energy gap, these trimers promise to be good candidates for obtaining polymer of very low energy gap. In fact **poly-1** has been successfully obtained by others²⁰ showing interesting near-IR absorption properties what might be of great interest in, for example, for photon-to-electrical conversion applications. Presently these systems themselves have already been proved as materials combining very interesting optical and electrochemical

properties. In this sense our future objective will deal with further physicochemical studies of their homologue polymers.

IV. Experimental and Theoretical Details

¹H NMR and ¹³C NMR spectra were recorded on a Bruker Avance DRX 500 spectrometer operating at 500.13 and 125.7 MHz, respectively; δ are given in ppm (relative to TMS) and coupling constants (J) in Hz. UV–vis–NIR absorption spectra were recorded on a Perkin-Elmer Lambda 19 spectrometer. Melting points were obtained from a Reichert-Jung Thermovar hot-stage microscope apparatus and are uncorrected. Elemental analysis were performed by the Service Central d'Analyses of CNRS (Vernaison, France). Column chromatography purifications were carried out on a MERCK silica gel Si 60 (40–63 μ m).

Mass spectrometry analyses were performed on a JMS-700 (JEOL LTD, Akishima, Tokyo, Japan) double focusing mass spectrometer with reversed geometry, equipped with a pneumatically assisted electrospray ionization (ESI) source. MALDI-TOF spectra were recorded on a MALDI-TOF-MS BIFLEX III Bruker Daltonics spectrometer. Nitrogen was used as the nebulizer gas. The sample was diluted in a chloroform solution or in CHCl₃/CH₃CN (70/30) mixture and introduced into the ESI interface via a syringe pump (PHD 2000 infusion; Harvard Apparatus, Holliston, MA) at a 40 μ L min⁻¹ flow rate. A 5 kV acceleration voltage was applied and elemental composition of ions were checked by high-resolution measurements using an electric-field scan with a mixture of PGEs as internal standard with nominal molecular weights centered around 1000.

Crystallographic Data for Compound 3. C₃₀H₃₆N₂O₄S₃, M = 584.79, Monoclinic, space group *P*2₁/*c*, *a* = 24.115(2) Å, *b* = 14.863(1) Å, *c* = 8.4076(7) Å, β = 88.86(1)°, *V* = 3012.9(4) Å³, *Z* = 4, *D*_c = 1.289 g/cm³, μ = 0.283 mm⁻¹, *R*₁[*I* > 2 σ (*I*)] = 0.0578, *wR*₂ = 0.107, *S* = 0.752 for 1861 observed reflections and 352 parameters.

Data collection was carried out at 293K on a STOE-IPDS diffractometer using graphite-monochromated Mo K α radiation (λ = 0.71073 Å). The structure was solved by direct methods (SIR92) and refined by full-matrix least-squares on *F*² with SHELXL97. Absorption effects were empirically corrected by multiscan method. All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters. Hydrogens atoms were treated with a riding model.³⁴

Fourier transform infrared absorption (FT-IR) spectra were recorded on a Bruker Equinox 55 spectrometer. Compounds were ground to a powder and pressed in KBr pellets. FT-IR spectra, with a spectral resolution of 2 cm⁻¹, were collected and 50 scans were averaged. Interference from atmospheric water vapor was minimized by purging the instrument with dry argon before starting the data collection. FT-Raman scattering spectra were collected on a Bruker FRA106/S apparatus and a Nd:YAG laser source (λ_{exc} = 1064 nm), in a backscattering configuration. The operating power for the exciting laser radiation was kept to 100 mW in all the experiments. Samples were analyzed as pure solids in sealed capillaries and dilute CH₂Cl₂ and DMSO solutions (supplied by Aldrich with analytical grade). Typically, 1000 scans with 2 cm⁻¹ spectral resolution were averaged to optimize the signal-to-noise ratio.

Cyclic voltammetry was performed in CH₃CN or CH₂Cl₂ solutions (with HPLC grade). Tetrabutylammonium hexafluorophosphate (0.1 M as supporting electrolyte) or metal perchlorate were purchased from Fluka (Fluka puriss) and used as received, without further purification. Solutions were deaerated by N₂ bubbling prior to each measurement, which was also run

under a continuous nitrogen gas flow. Electrochemical experiments were performed in a one-compartment cell equipped with a platinum working microelectrode ($\varnothing = 1$ mm) and a platinum wire counter electrode. An Ag/AgCl electrode checked against ferrocene/ferricinium couple (Fc/Fc^+) before and after each experiment was used as reference. Electrochemical experiments were carried out with a PAR 273 potentiostat with positive feedback compensation.

Density functional theory (DFT) calculations were carried out by means of the Gaussian 98 program²⁶ running on an SGI Origin 2000 supercomputer. We used the Becke's three-parameter exchange functional combined with the LYP correlation functional (B3LYP).²⁷ It has already been shown that the B3LYP functional yields similar geometries for medium-sized molecules as MP2 calculations do with the same basis sets.^{28,29} Moreover, the DFT force fields calculated using the B3LYP functional yield infrared spectra in very good agreement with experiments.^{30,31} We also made use of the standard 6-31G** basis set.³² Optimal geometries were determined on isolated entities. All geometrical parameters were allowed to vary independently apart from planarity of the rings. On the resulting ground-state optimized geometries, harmonic vibrational frequencies and infrared and Raman intensities were calculated analytically with the B3LYP functional.

We used the often-practiced adjustment of the theoretical force fields in which calculated harmonic vibrational frequencies are uniformly scaled down by a factor of 0.96 for the 6-31G** calculations, as recommended by Scott and Radom.³⁰ This scaling procedure is often accurate enough to disentangle serious experimental misassignments. All quoted vibrational frequencies reported along the paper are thus scaled values. The theoretical spectra were obtained by convoluting the scaled frequencies with Gaussian functions (10 cm^{-1} width at the half-height). The relative heights of the Gaussians were determined from the theoretical Raman scattering activities.

Vertical electronic excitation energies were computed by using the time-dependent DFT (TDDFT) approach.^{33,34} The twelve lowest-energy electronic excited states were at least computed for all of the molecules. The computational cost of TDDFT is roughly comparable to that of single-excitation theories based on an HF ground state, such as single-excitation configuration interactions (CIS). Numerical applications reported so far indicate that TDDFT formalism employing current exchange-correlation functionals performs significantly better than HF-based single excitation theories for the low-lying valence excited states of both closed-shell and open-shell molecules.^{35,36} TDDFT calculations were carried out using the B3LYP functional and the 6-31G** basis set on the previously optimized molecular geometries obtained at the same level of calculation.

Radical anions and radical cations were treated as open-shell systems and were computed using spin-unrestricted UB3LYP wave functions. The maximum value obtained for S^2 was 0.76, very close to the 0.75 theoretically expected for a doublet, showing that spin contamination is almost absent.

5,7-Dibromothieno[3,4-b]pyrazine (5a). Under a N_2 atmosphere and in the absence of light, a solution of *N*-bromosuccinimide (0.88 g, 4.94 mmol) in DMF (15 mL) was added over a period of 15 min to a solution of **4a** (0.32 g, 2.35 mmol) in DMF (30 mL) cooled to -25°C . The mixture was stirred for 2 h at -25°C and then allowed to warm to 20°C . The reaction mixture was poured into water (200 mL), and the mixture was extracted with CH_2Cl_2 (3×100 mL). The organic phases were washed with water (100 mL) and dried (MgSO_4), and the solvent

was removed under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography on silica gel (eluent: EtOAc) affording a dark solid which was dissolved in a mixture of solvents CHCl_3 /petroleum ether (6 mL/25 mL). The black precipitate was separated by filtration under suction and the filtrate solution was concentrated under vacuum leading to a yellow-brown powder (0.37 g, 48% yield). M.p. 205°C . ^1H NMR (CDCl_3) δ : 8.53 (s, 2H). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 105.8, 140.6, 145.6. EI MS m/z (1%): 294 (M^+ , 100).

2,3-Dihexyl-5,7-dibromothieno [3,4-b]pyrazine (5b). Under a N_2 atmosphere and in the absence of light, a solution of *N*-bromosuccinimide (2.27 g, 12.78 mmol) in DMF (50 mL) was added over a period of 20 min to a solution of **4b** (1.85 g, 6.08 mmol) in DMF (110 mL) cooled to -25°C . The mixture was stirred for 2 h at -25°C and then allowed to warm to 20°C . The reaction mixture was poured into water (500 mL) and the mixture was extracted with CH_2Cl_2 (4×150 mL). The organic phases were washed with water (100 mL) and dried (MgSO_4), and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography on silica gel (eluent: CH_2Cl_2 /Petroleum ether 1:2) affording a green-dark solid (1.77 g, 63% yield). M.p. 64°C . ^1H NMR (CDCl_3) δ : 0.91 (t, 6H, $^3J = 7.0$ Hz); 1.32–1.39 (m, 8H); 1.43–1.49 (m, 4H); 1.76–1.83 (m, 4H); 2.90 (t, 4H, $^3J = 7.8$ Hz). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 14.1, 22.6, 27.9, 29.2, 31.7, 35.3, 103.1, 139.3, 158.2.

2-Hexanoyl-3,4-ethylenedioxythiophene (7). *Method A.* Under a N_2 atmosphere, a solution of hexanoic anhydride 97% (9.83 g, 0.045 mol) in anhydrous CH_2Cl_2 (100 mL) was added to a solution of EDOT (5.12 g, 0.036 mol) in anhydrous CH_2Cl_2 (2 mL). A 1 M solution of SnCl_4 in CH_2Cl_2 (45 mL, 0.045 mol) was then added dropwise, and the reaction mixture was stirred for 24 h. The red-brownish mixture was poured into a mixture of ice (100 mL) and acetic acid (30 mL). After separation of the organic phase by decantation, the aqueous phase was extracted with CH_2Cl_2 (3×60 mL). The organic phases were gathered, washed with a 10% aqueous solution of NaOH until neutralization of AcOH, and dried (MgSO_4). After concentration to dryness, the residue was purified by chromatography on silica gel (eluent CH_2Cl_2) to give a white solid (2.41 g, 28% yield). *Method B.* Under a N_2 atmosphere, hexanoic chloride (0.98 mL, 7.04 mmol) was added to a solution of EDOT (1 g, 7.04 mmol) in anhydrous benzene (10 mL) cooled to 0°C . Anhydrous SnCl_4 (1.83 g, 7.02 mmol) was added dropwise, and the reaction mixture was then allowed to warm to 20°C and was further stirred for 1 h. A mixture of concentrated HCl (2 mL) and water (18 mL) was added to the red-brownish mixture which turned blue-green. The mixture was extracted with Et_2O (3×100 mL). The combined extracts were washed with water (3×75 mL), dried (Na_2SO_4), and evaporated in vacuo. After chromatography on silica gel (eluent: CH_2Cl_2), compound **7** was obtained as a beige solid (0.67 g, 40% yield). M.p. $89\text{--}90^\circ\text{C}$. ^1H NMR (CDCl_3) δ : 0.91 (t, 3H, $^3J = 7.0$ Hz); 1.33–1.38 (m, 4H); 1.70 (quint., 2H, $^3J = 7.4$ Hz); 2.84 (t, 2H, $^3J = 7.4$ Hz); 4.23–4.26 (m, 2H); 4.36–4.39 (m, 2H); 6.67 (s, 1H). IR (KBr) $\nu\text{ cm}^{-1}$: 1643 ($\text{C}=\text{O}$).

2-Hexyl-3,4-ethylenedioxythiophene (8). *Method A.* Under a N_2 atmosphere, a mixture of compound **7** (0.50 g, 2.08 mmol), NaBH_4 (0.40 g, 10.52 mmol), and anhydrous AlCl_3 (0.76 g, 5.71 mmol) in anhydrous THF (25 mL) was refluxed for 2.5 h and left under stirring overnight. The reaction mixture was cooled to 0°C , and water (20 mL) was added dropwise. After extraction with EtOAc (4×50 mL), the organic phases were dried (Na_2SO_4) and concentrated under reduced pressure.

Purification by chromatography on silica gel (eluent CH₂Cl₂/Petroleum ether 1:1) gave compound **8** as colorless oil (0.12 g, 25% yield). *Method B.* Under a N₂ atmosphere, a mixture of compound **7** (3 g, 12.5 mmol), KOH (2.8 g, 50 mmol), and hydrazine hydrate 80% (3 mL) in diethylglycol (70 mL) was heated to 160 °C for 20 min, after which time all starting material was consumed. The reaction mixture was cooled to 20 °C, and a 0.5 M aqueous solution of HCl was added (100 mL). After extraction with Et₂O (3 × 150 mL), the organic phase was washed with an aqueous saturated solution of NaCl (200 mL), dried (Na₂SO₄), and concentrated under reduced pressure. Purification by chromatography on silica gel (eluent CH₂Cl₂/Petroleum ether 1:1) gave compound **8** as a colorless oil (0.54 g, 19% yield). ¹H NMR (CDCl₃) δ: 0.90 (t, 3H, ³J = 6.5 Hz); 1.32–1.39 (m, 4H); 1.40 (m, 2H); 1.58 (quint., 2H, ³J = 7.6 Hz); 2.63 (t, 2H, ³J = 7.5 Hz); 4.17 (m, 4H); 6.11 (s, 1H). ¹³C NMR (CDCl₃) δ: 14.1, 22.6, 25.9, 28.8, 30.4, 31.5, 64.5, 64.7, 94.9, 118.4, 137.3, 141.4. EI MS *m/z* (I%): 226 (M⁺, 100).

5,7-Bis(3,4-ethylenedioxy-2-thienyl)thieno[3,4-b]pyrazine (1). Under a N₂ atmosphere, a mixture of 5,7-dibromothieno[3,4-b]pyrazine **5a** (13 mg, 0.044 mmol) and the stannyl derivative of EDOT **9** (60 mg, 0.139 mmol, 3 eq.) in the presence of Pd(PPh₃)₄ (5 mg, 0.004 mmol, 10% mol) in N₂ degassed toluene (15 mL) was refluxed for 3 h. The reaction mixture was cooled to 20 °C and concentrated to dryness. Addition of petroleum ether to the residue led to precipitation of a black powder and then the petroleum ether solution was separated by decantation. The resulting black powder was subjected a second time to the same treatment to remove the excess of compound **9**. The black powder was then purified by chromatography on silica gel (eluent: CH₂Cl₂) leading to a purple powder (1.5 mg, 8% yield). M.p. > 260 °C. ¹H NMR (CDCl₃) δ: 4.31–4.33 (m, 4H); 4.47–4.49 (m, 4H); 6.45 (s, 2H); 8.51 (s, 2H). MALDI-TOF MS (Dithranol) *m/z* (I%): 415.98.

2,3-Dihexyl-5,7-bis(3,4-ethylenedioxy-2-thienyl)thieno[3,4-b]pyrazine (2). Under a N₂ atmosphere, a mixture of 5,7-dibromothieno[3,4-b]pyrazine **5b** (1.25 g, 2.70 mmol) and the stannyl derivative of EDOT **9** (3.50 g, 8.11 mmol, 3 eq.) in the presence of Pd(PPh₃)₄ (0.31 g, 0.27 mmol, 10% mol.) in N₂ degassed toluene (100 mL) was refluxed for 16 h. The reaction mixture was cooled to 20 °C and concentrated to dryness. The residue was subjected to two successive purifications by chromatography on silica gel (eluent: CH₂Cl₂/Petroleum ether 1:1) affording a purple product (*R*_f = 0.52 in CH₂Cl₂/petroleum ether 1:1) which was then triturated in MeOH, filtered under suction, and washed successively with MeOH and pentane to give trimer **2** as a purple powder (0.59 g, 37% yield). A sample was recrystallized from a mixture of CH₃OH/EtOH to give purple needles. M.p. 129–132 °C (powder). ¹H NMR (CDCl₃) δ: 0.92 (t, 6H, ³J = 7.1 Hz); 1.35–1.42 (m, 8H); 1.49–1.55 (m, 4H); 1.98 (quint., 4H, ³J = 7.4 Hz); 2.91 (t, 4H, ³J = 7.4 Hz); 4.29–4.32 (m, 4H); 4.45–4.48 (m, 4H); 6.41 (s, 2H). ¹³C NMR (CDCl₃) δ: 14.1, 22.6, 26.7, 29.0, 31.8, 34.8, 65.3, 64.6, 100.2, 111.6, 121.3, 136.7, 137.5, 141.1, 155.0. EI MS *m/z* (I%): 584 (M⁺, 100), 487 (33), 292 (7). HRMS: calcd for C₃₀H₃₆N₂O₄S₃ 584.1837, found 584.1818. Anal. for C₃₀H₃₆N₂O₄S₃. Found (calcd.): C, 61.90 (61.62); H 6.29 (6.20); N, 4.70 (4.79); O, 11.59 (10.94); S, 15.81 (16.45).

5,7-Bis(3,4-ethylenedioxy-5-hexyl-2-thienyl)thieno[3,4-b]pyrazine (3). Under a N₂ atmosphere, a mixture of 5,7-dibromothieno[3,4-b]pyrazine **5a** (0.31 g, 1.05 mmol) and the stannyl derivative of 2-hexyl EDOT **10** (1.63 g, 3.16 mmol, 3

eq.) in the presence of Pd(PPh₃)₄ (0.12 g, 0.11 mmol, 10% mol.) in N₂ degassed toluene (50 mL) was refluxed for 24 h. The reaction mixture was cooled to 20 °C and concentrated to dryness. The residue was subjected to two successive purifications by chromatography on silica gel (using pure CH₂Cl₂ as the eluent for the first one and CH₂Cl₂/Petroleum ether/Et₃N 50:49:1 for the second one) affording a dark blue product which was then triturated in refluxing petroleum ether, filtered under suction, and washed with hot petroleum ether to give trimer **3** as a dark blue powder (86 mg, 14% yield). Long blue dark needles for X-ray analysis³⁷ were obtained by slow diffusion of a solution of **3** in CHCl₃ into MeOH. M.p. 242 °C (powder). ¹H NMR (CDCl₃) δ: 0.89 (t, 6H, ³J = 6.9 Hz); 1.29–1.32 (m, 8H); 1.36–1.40 (m, 4H); 1.67 (quint., 4H, ³J = 7.6 Hz); 2.70 (t, 4H, ³J = 7.7 Hz); 4.28–4.30 (m, 4H); 4.44–4.45 (m, 4H); 8.46 (s, 2H). ¹³C NMR (CDCl₃) δ: 14.1, 22.6, 26.1, 28.9, 30.4, 31.6, 64.6, 65.5, 107.0, 120.2, 122.8, 137.8, 138.2, 142.7. MALDI-TOF MS (Dithranol) *m/z* (I%): 584.01. Anal. for C₃₀H₃₆N₂O₄S₃. Found (calcd.): C, 61.64 (61.62); H 6.23 (6.20); N, 4.64 (4.79); O, 11.08 (10.94); S, 16.74 (16.45).

Acknowledgment. J.C., R.P.O., M.C.R.D., V.H., and J.T.L.N. acknowledge the Dirección General de Enseñanza Superior (DGES, MEC, Spain) for financial support to the investigation performed at the University of Málaga through Project BQU2003-03194. Part of the research was also supported by the Junta de Andalucía (Spain) under Grant FQM-0159. J.C. thanks the Ministerio de Ciencia y Tecnología (MCyT) of Spain for a “Ramón y Cajal” position of chemistry at the University of Málaga. M.C.R.D. and R.P.O. thank respectively the MEC and Junta de Andalucía for personal grants. P.B. and J.R. are indebted to France-Telecom for financial support and to the Service Commun d’Analyses Spectroscopiques d’Angers to the work at the University of Angers.

Supporting Information Available: Tables S1–S4 showing the theoretical bond lengths, charge distributions for the neutral and charged systems, the theoretical bond lengths, and TD-DFT assignments of the electronic absorption spectra. Figure S1 and S2 give the electrochemical properties of poly(**2**), and Figure S3 shows the electronic absorption spectra of poly(**2**) in the neutral and doped state. Figure S4 compares the theoretical and experimental Raman spectra of **2** and Figure S5 shows the vibrational eigenvectors associated with the most relevant lines of the spectrum of **2**. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

References and Notes

- (a) Wudl, F.; Kobayashi, M.; Heeger, A. J. *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 3382. (b) Kobayashi, M.; Colaneri, M.; Boysel, M.; Wudl, F.; Heeger, A. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 5717.
- (a) Kürti, J.; Surján, P. R.; Kertesz, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9865. (b) Karikomi, M.; Kitamura, C.; Tanaka, S.; Yamashita, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6791.
- Roncali, J. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 173.
- (a) Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Science* **1992**, 258, 1474. (b) Kraabel, B.; Hummelen, J. C.; Vacar, D.; Moses, D.; Sariciftci, N. S.; Heeger, A. J. *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 4267.
- Havinga, E. E.; ten Hoeve, W.; Wynberg, H. *Polym. Bull.* **1992**, 29, 119.
- Havinga, E. E.; ten Hoeve, W.; Wynberg, H. *Synth. Met.* **1993**, 55–57, 299.
- Meng, H.; Tucker, D.; Chaffins, S.; Chen, Y.; Helgeson, R.; Dunn, B.; Wudl, F. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 146.
- Kitamura, C.; Tanaka, S.; Yamashita, Y. *Chem. Mater.* **1994**, 8, 570.

- (9) (a) Akoudad, A.; Roncali, J. *Chem. Commun.* **1998**, 2081. (b) Perepichka, I.; Levillain, E. L.; Roncali, J. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1679. (c) Raimundo, J. M.; Blanchard, P.; Brisset, H.; Roncali, J. *Chem. Commun.* **2000**, 939.
- (10) (a) Tanaka, S.; Yamashita, Y. *Synth. Met.* **1993**, *55–57*, 1251. (b) Hanack, M.; Schmid, U.; Röhrig, U.; Toussaint, J.-M.; Adant, C.; Brédas, J.-L. *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1487. (c) Ferraris, J. P.; Bravo, A.; Kim, W.; Hrcir, D. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 991. (d) Kitamura, C.; Tanaka, S.; Yamashita, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1585. (e) Akoudad, A.; Roncali, J. *Chem. Commun.* **1998**, 2081.
- (11) Sakamoto, A.; Furukawa, Y.; Tasumi, M. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4635.
- (12) (a) Yokonuma, N.; Furukawa, Y.; Tasumi, M.; Kuroda, M.; Nakayama, J. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *255*, 431. (b) Harada, I.; Furukawa, Y. *Vibrational Spectra and Structure*; Durig, J., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 1991; Vol. 19, p 369.
- (13) (a) Hernández, V.; Casado, J.; Ramírez, F. J.; Zotti, G.; Hotta, S.; López Navarrete, J. T. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 9271. (b) Casado, J.; Hernández, V.; Hotta, S.; López Navarrete, J. T. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 10419. (c) Moreno Castro, C.; Ruiz Delgado, M. C.; Hernández, V.; Hotta, S.; Casado, J.; López Navarrete, J. T. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 10419. (d) Moreno Castro, C.; Ruiz Delgado, M. C.; Hernández, V.; Shiota, Y.; Casado, J.; López Navarrete, J. T. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7163.
- (14) (a) Casado, J.; Otero, T. F.; Hotta, S.; Hernández, V.; Ramírez, F. J.; López Navarrete, J. T. *Opt. Mater.* **1998**, *9*, 82. (b) Casado, J.; Hernández, V.; Hotta, S.; López Navarrete, J. T. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1258. (c) Casado, J.; Miller, L. L.; Mann, K. R.; Pappenfus, T. M.; Kanemitsu, Y.; Ortí, E.; Viruela, P. M.; Pou-Amerigo, P.; Hernández, V.; López Navarrete, J. T. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3872. (d) Casado, J.; Miller, L. L.; Mann, K. R.; Pappenfus, T. M.; Hernández, V.; López Navarrete, J. T. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3597. (e) Casado, J.; Ruiz Delgado, M. C.; Shiota, Y.; Hernández, V.; López Navarrete, J. T. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 2637.
- (15) Hernández, V.; Casado, J.; Effenberger, F.; López Navarrete, J. T. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 5105; González, M.; Segura, J. L.; Seoane, C.; Martín, N.; Garín, J.; Orduna, J.; Alcalá, R.; Villacampa, B.; Hernández, V.; López Navarrete, J. T. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8872.
- (16) (a) Zerbi, G.; Castiglioni, C.; Del Zoppo, M. *Electronic Materials: The Oligomer Approach*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 1998; p 345. (b) Castiglioni, C.; Gussoni, M.; López Navarrete, J. T.; Zerbi, G. *Solid State Commun.* **1988**, *65*, 625. (c) López Navarrete, J. T.; Zerbi, G. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 957 and 965. (d) Hernández, V.; Castiglioni, C.; Del Zoppo, M.; Zerbi, G. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 9815. (e) Agosti, E.; Rivola, M.; Hernández, V.; Del Zoppo, M.; Zerbi, G. *Synth. Met.* **1999**, *100*, 101. (f) Zerbi, G. *Handbook of Conducting Polymers*; Dekker: New York, 1998.
- (17) (a) Kenning, D. D.; Mitchell, K. A.; Calhoun, T. R.; Funfar, M. R.; Sattler, D. J.; Rasmussen, S. C. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 9073. (b) Joussemle, B.; Blanchard, P.; Levillain, E.; de Bettignies, R.; Roncali, J. *Macromolecules* **2003**, *36*, 3020. (c) Turbiez, M.; Frère, P.; Roncali, J. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5357.
- (18) (a) Raimundo, J. M.; Blanchard, P.; Frère, P.; Mercier, N.; Ledoux-Rak, I.; Hierle, R.; Roncali, J. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 1507. (b) Leriche, P.; Turbiez, M.; Monroche, V.; Blanchard, P.; Skabara, P. J.; Roncali, J. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 649. (c) Yassar, A.; Horowitz, P.; Valat, P.; Wintgens, M.; Hmyene, M.; Deloffrre, F.; Srivastava, P.; Lang, P.; Garnier, F. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9155. (d) Dimitrakopoulos, C. D.; Malefrant, P. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99. (e) de Bettignies, R.; Nicolas, Y.; Blanchard, P.; Levillain, E.; Nunzi, J.-M.; Roncali, J. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1939. (f) Raimundo, J. M.; Blanchard, P.; Gallego-Planas, N.; Mercier, N.; Ledoux-Rak, I.; Hierle, R.; Roncali, J. *J. Org. Chem.* **2002**, *99*, 5341.
- (19) Jones, D.; Guerra, M.; Favaretto, L.; Modelli, A.; Fabrizio, M.; Distefano, G. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5761.
- (20) Berlin, A.; Zotti, G.; Zecchin, S.; Schiavon, G.; Vercelli, B.; Zanelli, A. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3667.
- (21) Cao, J.; Curtis, M. D. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4424.
- (22) (a) Kitamura, C.; Tanaka, S.; Yamashita, Y. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 205. (b) Ruiz Delgado, M. C.; Hernández, V.; López Navarrete, J. T.; Tanaka, S.; Yamashita, Y. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 2516.
- (23) (a) Hsu, C.-P.; Hirata, S.; Head-Gordon, M. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 451. (b) Hirata, S.; Lee, T. J.; Head-Gordon, M. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 8904. (c) Heinze, H. H.; Görling, A.; Rösch, N. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2088. (d) Grimme, S.; Parac, M. *ChemPhysChem* **2003**, *3*, 292. (e) Ehrendorfer, Ch.; Karpfen, A. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 7492. (f) Ehrendorfer, Ch.; Karpfen, A. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 5341. (g) Choi, C. H.; Kertesz, M.; Karpfen, A. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *276*, 266. (h) Yang, S.; Olishchevski, P.; Kertesz, M. *Synth. Met.* **2004**, *141*, 171.
- (24) Casado, J.; Pappenfus, T. M.; Miller, L. L.; Mann, K. R.; Ortí, E.; Viruela, P. M.; Pou-Amerigo, R.; Hernández, V.; López Navarrete, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2524.
- (25) Ruiz Delgado, M. C.; Hernández, V.; Casado, J.; López Navarrete, J. T.; Raimundo, J.-M.; Blanchard, P.; Roncali, J. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3670.
- (26) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratman, R. E.; Burant, S.; Dapprich, J. M.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, G.; Petersson, A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, I.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Manayakkara, A.; González, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, revision A.7; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 1998.
- (27) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372.
- (28) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, F. C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
- (29) Novoa, J. J.; Sosa, C. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 15837.
- (30) Scott, A. P.; Radom, L. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502.
- (31) Rauhut, G.; Pulay, P. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3093.
- (32) Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; Defrees, D. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654.
- (33) (a) Runge, E.; Gross, E. K. U. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 997. (b) Gross, E. K. U.; Kohn, W. *Adv. Quantum Chem.* **1990**, *21*, 255. (c) Gross, E. K. U.; Driessler, R. M., Eds.; Plenum Press: New York, 1995; pp 149.
- (34) Casida, M. E. *Recent Advances in Density Functional Methods, Part I*; Chong, D. P., Ed; World Scientific: Singapore, 1995; p 115.
- (35) Koch, W.; Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2000.
- (36) Casado, J.; Miller, L. L.; Mann, K. R.; Pappenfus, T. M.; Kanemitsu, Y.; Ortí, E.; Viruela, P. M.; Pou-Amerigo, R.; Hernández, V.; López Navarrete, J. T. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3872.
- (37) Sheldrick, G. M. *SHELX97 [Includes SHELXS97, SHELXL97, CIFTAB], Programs for Crystal Structure Analysis* (Release 97–2), Göttingen, Germany, 1998.

ARTÍCULO VIII

“Combined Spectroscopic and Theoretical Study of
Narrow Band Gap Heterocyclic Co-oligomers
Containing Alternating Aromatic Donor and o-Quinoid
Acceptor Units”.

M.C. Ruiz Delgado, V. Hernández, J.T. López Navarrete,
S.Tanaka and Y. Yamashita

J. Phys. Chem. B., 108 (2004) 2516.

Combined Spectroscopic and Theoretical Study of Narrow Band Gap Heterocyclic Co-oligomers Containing Alternating Aromatic Donor and *o*-Quinoid Acceptor Units

Mari Carmen Ruiz Delgado,[†] Víctor Hernández,[†] Juan T. López Navarrete,^{*,†} Shoji Tanaka,[‡] and Yoshiro Yamashita[§]

Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, 29071-Málaga, Spain, Department of Structural Molecular Science, The Graduate University for Advanced Studies, and Institute for Molecular Science, Myodaiji, Okazaki 444, Japan, and Department of Electronic Chemistry, Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226-8502, Japan

Received: October 31, 2003

In this paper we analyze, with the help of density-functional theory calculations, the relationship between the molecular structure and the optical and vibrational properties of two narrow band gap π -conjugated co-oligomers containing an alternating sequence of aromatic donor and *o*-quinoid acceptor units. The optimized molecular geometries of these co-oligomers reveal that short inter-ring S $\cdots$ N contacts occur in their minimum-energy structure between the two types of constituting units and that the resulting rigid coplanar arrangement of the rings enhances the degree of π conjugation and lowers the band gap.

I. Introduction

Much attention has been paid over the past few years in the field of materials science to the development of narrow band gap π -conjugated polymers (with E_g values < 1 eV) since this should lead, among other technologically interesting physical properties, to intrinsic electrical conductivity. The synthetic principles for lowering the band gap have been reviewed by Roncali.¹ A reduction of the band gap of conjugated polymers can be accomplished, among other ways, by minimizing the bond-length alternation (BLA) and by reducing the energy difference between aromatic and quinoid canonical structures such as in the case of polyisothionaphthene and soluble derivatives.² One successful strategy to achieve narrow band gap π -conjugated systems follows the pioneering work by Havinga and co-workers^{3,4} and involves the alternation of electron-rich (donor, D) and electron-deficient (acceptor, A) units along the same conjugated chain. Several examples have been reported describing the electrochemical preparation of narrow band gap polymers consisting of an alternating sequence of an electron-withdrawing moiety such as 2,1,3-benzothiadiazole, thieno[3,4-*b*]pyrazine, benzo[1,2-*c*,4,5-*c'*]bis[1,2,5]thiadiazole, or [1,2,5]thiadiazolo[3,4-*g*]quinoxaline and an electron-releasing bithiophene or *N,N'*-dimethylbipyrrole group. These poly(D–A) systems exhibit optical band gaps as low as 0.5 eV.^{5–8}

Co-oligomers made up from aromatic donor and *o*-quinoid acceptor heterocycles are highly polarized and should have small HOMO–LUMO gaps, thus leading to interesting properties such as absorption in the near-infrared region, nonlinear optical properties, amphoteric redox behavior, and single-component electrical conductivity.⁹ These highly polarized systems have several advantages to afford organic conductors. First, inter-

molecular interactions can be enhanced by electrostatic interactions, which increase dimensionality in the complexes and suppress metal–insulator transitions. Second, intermolecular charge-transfer interactions are expected to occur for these donor–acceptor systems, which may be useful for crystal engineering. Third, π -extended systems have reduced on-site Coulomb repulsions, which is among the important requirements for the design of molecular organic conductors. Highly polarized co-oligomers also have low excitation energies, and interesting optical properties such as nonlinear optical responses could be expected. Finally, when the electron-donating and -accepting abilities of the various constituting heterocycles are balanced, the compounds show amphoteric electrochemical properties.

Vis–NIR electronic absorption, IR, and Raman spectroscopies have been used since the discovery of the electrically conducting polymers to characterize many different classes of π -conjugated oligomers and polymers; and among them, Raman spectroscopy has been shown to be of great help in (i) estimating the degree of π conjugation in the neutral state,^{10–12} (ii) characterizing different types of conjugational defects in doped materials,¹³ and (iii) analyzing the efficiency of the intramolecular charge transfer in push–pull π -conjugated systems.^{14,15} The appearance of only a few and overwhelmingly strong Raman bands, even for systems with complex chemical structures, is a direct consequence, on the basis of the effective conjugation coordinate (ECC) theory,¹⁶ of the existence of a rather effective electron–phonon coupling over the whole quasi-one-dimensional π -conjugated backbone. In aromatic and heteroaromatic polyconjugated systems, the so-termed *collective ECC vibrational coordinate* has the analytic form of a linear combination of ring C=C/C–C stretchings which points in the direction from the benzenoid structure (usually that of the ground state) to the quinonoid structure (that corresponding to the electronically excited state or the doped species). ECC theory states that upon increasing conjugation length (CL), totally symmetric normal modes of the neutral system involved in the molecular dynamics of the ECC coordinate (namely, those that

* Author to whom correspondence may be addressed. E-mail: teodomiro@uma.es.

[†] Universidad de Málaga.

[‡] The Graduate University for Advanced Studies and Institute for Molecular Science.

[§] Tokyo Institute of Technology.

give rise to the few and rather strong Raman bands experimentally observed) undergo sizable dispersions both in frequency and intensity. Thus, changes in the peak positions and intensities of the Raman bands upon chain elongation are particularly useful in evaluating the *mean CL* along the members of a given series of neutral oligomers. On the other hand, when conjugated oligomers and, in particular, aromatic oligothiophenes become oxidized (either chemically or electrochemically) or photoexcited, typically, quinonoid structures are created.¹⁷ These structural modifications also induce a significant redshift of the Raman bands associated to the π -conjugated path (due to the softening of the corresponding C=C bonds). The evolution of the Raman spectral profile between the neutral and the different doped states is a useful tool for elucidating the type of charged carriers created upon oxidation.^{10–13}

In this work, we focus on the electronic and vibrational (infrared and Raman spectra) of two narrow band gap π -conjugated mixed trimers containing an *o*-quinoid electron-acceptor moiety (i.e., thieno[3,4-*b*]pyrazine or thieno[3,4-*c*][1,2,5]-thiadiazole) endowed by two thienyl rings. In particular, Raman features will allow us to assess useful information about the conjugational properties of these two co-oligomers in relation to the intramolecular charge transfer from the donor to the acceptor units. Density-functional theory (DFT) calculations will be also performed as a guide for the analysis of the electronic and vibrational spectra and to derive relevant molecular parameters such as bond lengths and angles, molecular orbital (MO) topologies, and atomic charge distribution in neutral state.

II. Experimental and Theoretical Details

UV–vis absorption spectra were recorded for each trimer in CH₂Cl₂, dioxane, DMSO, and *N,N*-dimethylformamide solutions (supplied by Aldrich with analytical grade) on a Perkin-Elmer Lambda 19 spectrometer. Fourier transform infrared absorption (FTIR) spectra were recorded on a Bruker Equinox 55 spectrometer. Compounds were ground to a powder and pressed in a KBr pellet. Spectra were collected with a spectral resolution of 2 cm^{–1}, and the mean of 50 scans was obtained. Interference from atmospheric water vapor was minimized by purging the instrument with dry argon prior to data collection. FT Raman spectra were collected on a Bruker FRA106/S apparatus and a Nd–YAG laser source ($\lambda_{\text{exc}} = 1064$ nm) in a backscattering configuration. The operating power for the exciting laser radiation was kept to 100 mW in all experiments. Samples were analyzed as pure solids in sealed capillaries. Typically, 1000 scans with a spectral resolution of 2 cm^{–1} were averaged to optimize the signal–noise ratio.

DFT calculations were carried out by means of the Gaussian 98 program¹⁸ running on a SGI Origin 2000 supercomputer. We used the Becke's three-parameter exchange functional combined with the LYP correlation functional (B3LYP).¹⁹ It has already been shown that the B3LYP functional yields similar geometries for medium-sized molecules as MP2 calculations do with the same basis sets.^{20,21} Moreover, DFT force fields calculated by using the B3LYP functional yield infrared spectra in very good agreement with experiments.^{22,23} We also made use of the standard 6-31G** basis set.²⁴ Optimal geometries were determined on isolated entities in the vacuum. All geometrical parameters were allowed to vary independently apart from planarity of the rings. On the resulting ground-state optimized geometries, harmonic vibrational frequencies and infrared and Raman intensities were calculated analytically with the B3LYP functional.

We used the often-practiced adjustment of theoretical force fields in which frequencies are uniformly scaled down by a

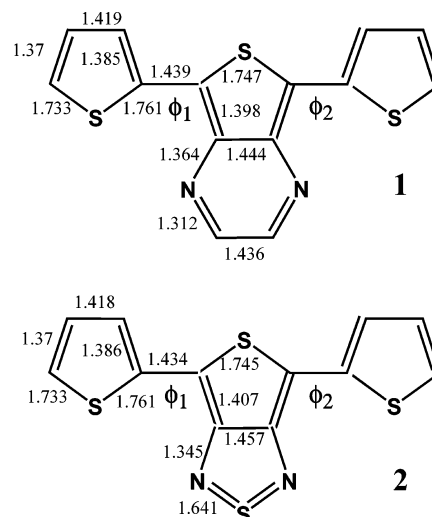


Figure 1. Selected DFT/B3LYP/6-31G**-optimized bond distances of **1** and **2**.

factor of 0.96, as recommended by Scott and Radom.²² This scaling procedure is often accurate enough to disentangle serious experimental misassignments. All quoted vibrational frequencies quoted along the paper thus correspond to the scaled values. Theoretical spectra were obtained by convoluting scaled frequencies with Gaussian functions (10 cm^{–1} width at the half height). The relative heights of the Gaussians were determined from the theoretical Raman scattering activities.

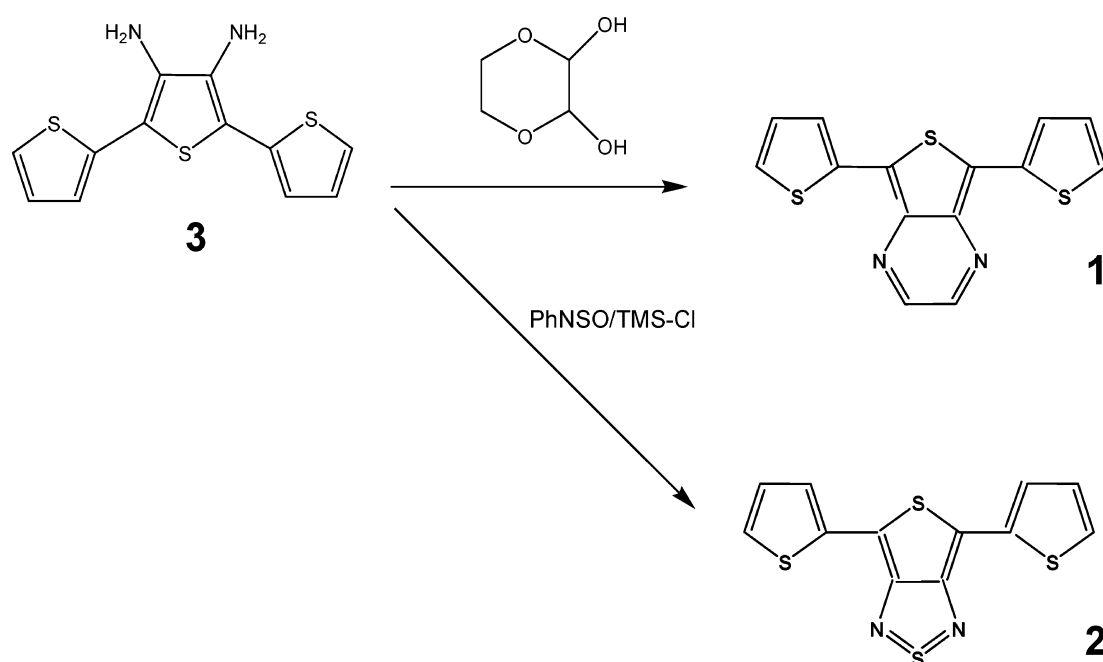
Calculations of gas-phase barriers to internal rotation were done by fixing the two torsion dihedral angles, ϕ_1 and ϕ_2 (see Figure 1), between the outermost and the central rings at selected values of 0 (all-syn conformation), 30, 60, 90, 120, 150, and 180° (all-anti conformation), so that both donor units rotate clockwise with respect to the acceptor moiety and they lay always in the same plane. Energy differences are always relative to the corresponding absolute minimum conformation. All geometrical parameters were completely optimized along the torsional potential curve to account for the molecular relaxation, yielding a physically meaningful picture of nonrigid rotation.

Vertical electronic excitation energies were computed by using the time-dependent DFT (TDDFT) approach.^{25,26} The twenty lowest-energy electronic excited states were computed for the two molecules. Numerical applications reported so far indicated that TDDFT employing current exchange-correlation functionals performs significantly better than HF-based single excitation theories for the low-lying valence excited states of both closed-shell and open-shell molecules.²⁷ TDDFT calculations were carried out using the B3LYP functional and the 6-31G** basis set on the previously optimized molecular geometries obtained at the same level of calculation.

The synthesis of 5,7-dithien-2-ylthieno[3,4-*b*]pyrazine (hereafter referred to as **1**) has been reported elsewhere,^{6,26} while the synthetic route to afford the second mixed trimer subject of research in this work, 4,6-dithien-2-ylthieno[3,4-*c*][1,2,5]-thiadiazole (**2**), is shown in Scheme 1.

A mixture of 3',4'-diamino-2,2',5',2''-terthiophene **3** (1.67 g, 5.99 mmol), thionylanyline (1.6 g, 12 mmol), and chlorotrimethylsilane (4.5 g, 41 mmol) was stirred in pyridine (30 mL) at room temperature for 1 h. The mixture was poured into dichloromethane (400 mL). The solution was then washed with 1 N HCl (240 mL $\times$ 2) to remove the pyridine and dried over Na₂SO₄. After removal of the solvent under reduced pressure at room temperature, recrystallization from hexane afforded 1.72

SCHEME 1



g of **2** as blue needles. Yield 94%; mp 157–158 °C. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 7.55 (d, J 3.7 Hz, 2H), 7.32 (d, J 4.9 Hz, 2H), 7.09 (dd, J 4.9, 3.7 Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2) δ 156.2, 134.9, 128.2, 125.4, 124.3, 112.4; UV–vis $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (CH_2Cl_2) 618.0 (log ϵ 4.04), 360.5 (log ϵ 4.28), 307.5 (log ϵ 4.38); IR (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3102, 3072, 1524, 1488, 1428, 1406, 1367, 1224, 1143, 1013, 847, 832, 708, 686, 672, 498, 486; MS (EI) m/z 306 (M^+ , 100), 153 (24), 127 (33). Anal. Calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2\text{S}_4$: C, 47.04; H, 1.97; N, 9.14. Found: C, 46.85; H, 1.96; N, 9.07.

III. Results and Discussion

A. Optimized Geometries. The molecular geometries of **1** and **2** were optimized, at the DFT//B3LYP/6-31G** level, without imposing any constraint for selected values of the two inter-ring dihedral angles. For the two compounds, the fully coplanar arrangements of the three constituting rings are predicted as the most stable gas-phase structures. As for **1**, the all-anti conformation is predicted to be 1.22 kcal/mol more stable than the all-syn one, showing the compound a potential barrier to internal rotation of 9.87 kcal/mol for $\phi_1 = \phi_2 = 90^\circ$ (i.e., the molecular arrangement less favorable to the π conjugation). On the other hand, for **2**, the all-anti and all-syn conformations are also found to be the most preferred arrangements, and they display nearly the same energy values, whereas in this case the potential barrier to internal rotation amounts to 9.71 kcal/mol for $\phi_1 = \phi_2 = 90^\circ$. For comparison purposes, we have performed similar calculations on various rotamers of unsubstituted terthiophene. For the later compound, the conformer with $\phi_1 = \phi_2 \approx 30^\circ$ from the all-anti coplanar conformation is found to be the lowest-energy gas-phase structure, while the DFT//B3LYP/6-31G** barrier to internal rotation does not exceed 6.3 kcal/mol. The larger energy barriers to internal rotation for **1** and **2** with respect to terthiophene can be attributed to (i) the increased π conjugation in these D–A–D structures (and the consequent strengthening of the inter-ring CC bonds), (ii) the closed-shell interactions between heteroatoms of adjacent rings for the all-anti conformation, and (iii) the intramolecular hydrogen bonds between the donor and acceptor

units for the all-syn conformation of **2**. Since the all-anti arrangement is the most favorable to the π conjugation and it is commonly found in most of oligothieryl materials, in what follows, calculations for **1** and **2** will be discussed by assuming this molecular structure.

As aforementioned, quite short inter-ring contacts between sulfur atoms of the outermost thienyl rings and nitrogen atoms of the central electron-withdrawing moiety (namely, of 3.04 Å for **1** and 3.19 Å for **2**, smaller than the sum, 3.35 Å, of the van der Waals S–N radii) are among the reasons for such a preferred coplanar molecular conformation. Geometrical features predicted by DFT calculations on isolated entities are in agreement with the close intramolecular distances between heteroatoms of successive α -linked units and the low values of dihedral angles between the end thienyl rings and various kinds of *o*-quinoid acceptor moieties as previously revealed by the X-ray analyses of some related narrow band gap mixed co-oligomers (for which steric hindrance to intramolecular rotation was almost negligible or absent).⁶ In some cases, strong intermolecular interactions also based on short heteroatom contacts help to improve the solid-state structural order and to enhance the charge transport between adjacent molecules.

Main theoretical bond lengths for the all-anti conformations of **1** and **2** are sketched in Figure 1. In both cases, the shortest carbon–carbon (CC) length of the whole π -conjugated spine corresponds to the outermost $\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta$ double bonds of the end-capping thienyl rings (≈ 1.370 Å). We also notice that the thienyl donor units display almost the same geometry for **1** and **2**, the $\text{C}_\beta-\text{C}_\beta$ and the inner $\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta$ distances (whose optimized values are 1.418 and 1.386 Å, respectively), are somewhat different from those previously found, at the same level of theory, for the outer rings of an α -linked terthiophene with the two β positions of the central ring substituted by butyl side chains (i.e., 1.423 and 1.380 Å).²⁹ These geometrical changes suggest a certain increase of the overall π conjugation in going from the homogeneous oligothiophenes to this type of mixed co-oligomers. The optimized values for the inter-ring $\text{C}_\alpha-\text{C}_\alpha$ bond distances of **1** and **2** give further support to this conclusion, since in the two cases they are shorter by around 0.02 Å than

TABLE 1: UV-vis Absorption Maxima (λ_{Max}) of **1 and **2** in Dichloromethane, Dioxane, DMSO, and *N,N*-dimethylformamide Solutions**

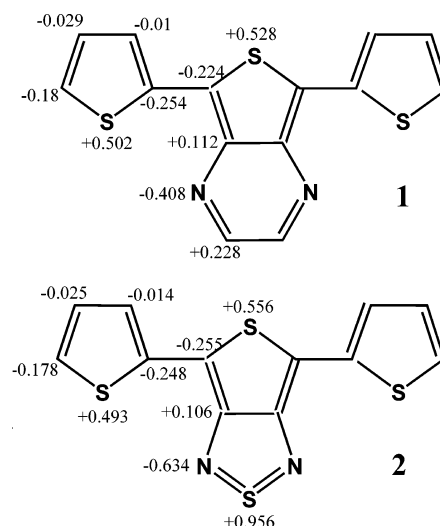
compound	CH ₂ Cl ₂ ^a	dioxane ^a	DMSO ^a	DMF ^a
1	528	528	528	526
2	618	614	622	620

^a λ_{max} values in nm.

in the aforementioned α -linked terthiophene (referred to as HT₃H in Table 1 of ref 29). Main geometrical differences between **1** and **2**, on one hand, and the HT₃H terthiophene taken as a reference, on the other hand, occur for the innermost thienyl ring. In this regard, we observe that both the inner C α =C β and C β —C β bonds are longer than those of HT₃H, 1.398 and 1.444 Å, respectively, for **1** and 1.407 and 1.457 Å for **2** vs 1.385 and 1.441 Å for HT₃H. A feasible reason for this could be a partial loss of π electron density over this thienyl unit due to the electron-withdrawing ability of the fused pyrazine and thiadiazole rings. The optimized values for the C=S bonds of the thiadiazole ring of **2** (1.641 Å) are in agreement with their double-bond character, while the C—S distances of the innermost thienyl unit (whose values are quite similar for the two trimers, 1.747 Å for **1** and 1.745 Å for **2** vs 1.751 Å in HT₃H) are rather less affected by the electron-withdrawing ability of the fused rings.

It has been hypothesized that the bond-length alternation (BLA) (i.e., the difference between average lengths of carbon—carbon single and double bonds in a π -conjugated backbone) is a useful parameter to consider when establishing structure—property relationships for polyconjugated molecules.^{30–33} The degree of BLA has been used as a structural parameter in interpreting electronic spectra of many classes of donor/acceptor polyconjugated oligomers and polymers.³⁴ The degree of BLA, calculated as the difference between average lengths of the C—C and C=C bonds of the π -conjugated path amounts to +0.043 Å for **1** and **2**, a value similar to that derived from the DFT//B3LYP/6-31G** molecular geometry optimization of 3',4'-dibutyl-5,5''-dinitro-2,2',5',2''-terthiophene (i.e., a poor π electron system termed as NO₂T₃NO₂ in ref 29), for which the molecular structure of the π -conjugated backbone changes from the typical aromatic pattern of HT₃H (BLA = 0.063 Å) to a partially quinonoid-like pattern in which the BLA values are drastically reduced. Similar BLA values to those of **1** and **2**, of around 0.045 Å, were also calculated for some asymmetrically end-capped terthiophene having a pronounced push–pull character, such as 3',4'-dibutyl-5-nitro-5''-phenyl-2,2',5',2''-terthiophene and 3',4'-Dibutyl-5-nitro-5''-bromo-2,2',5',2''-terthiophene.²⁹

The B3LYP/6-31G** natural bond orbital atomic charges for **1** and **2** are plotted in Figure 2. Useful information can be gathered from the overall sum of all the atomic charges on each ring (i.e., from the net charges located over each alternating donor/acceptor unit of the oligomeric chain). As for **1**, the net charges on the donor thienyl rings and the central thieno[3,4-*b*]pyrazine acceptor moiety amount +0.029 and −0.057 e, respectively, and the corresponding values are nearly the same for **2**, +0.027 and −0.054 e. In both cases, the negative charge over the central *o*-quinoid moiety is mainly stored either on the [3,4-*b*]pyrazine or the [3,4-*c*][1,2,5]thiadiazole-fused rings. Thus, the overall charges on these molecular domains (without taking into consideration the positive atomic charges of around +0.110 e on the C β atoms of the central thienyl ring) amount to −0.360 e for **1** and −0.312 e for **2**. We also observe that the thiadiazole-fused ring of **2** is largely polarized since its sulfur

**Figure 2.** Natural bond orbital atomic charges (with hydrogens summed into heavy atoms) for **1** and **2**, as deduced from their optimized DFT//B3LYP/6-31G** molecular geometries.

atom bears a positive charge of +0.956 e, whereas the two adjacent nitrogen atoms are negatively charged by −0.634 e.

B. Electronic Spectra. Table 1 lists the UV-vis absorption maxima (λ_{max}) of **1** and **2** in a variety of solvents with different polarities, while Figure 3 displays the whole UV-vis absorption spectral profile of **1** and **2** in CH₂Cl₂ solution. The two compounds show similar spectral patterns with three main bands, 238, 298–346 (double-peak structure), and 528 nm for **1**; and 236, 308–360 (double-peak structure), and 618 nm for **2** (values for dichloromethane solutions). The lowest-energy absorption, with maxima at 528 nm for **1** and at 618 nm for **2**, largely shifts downward with respect to the related absorptions at 351 and 415 nm for the unsubstituted thieno[3,4-*b*]pyrazine and thieno[3,4-*c*][1,2,5]thiadiazole electron-withdrawing units,³⁵ respectively, and at 350 nm for the fully aromatic α -terthiophene. The optical absorption data indicate that these two co-oligomers are characterized by a small HOMO–LUMO separation (particularly in the case of **2**), which could be the result of a significant degree of intramolecular charge transfer from the end-capping thienyl donor rings to the central electron acceptor *o*-quinoid unit.

To investigate the nature of the electronic transitions that give rise to the absorption bands observed experimentally, the lowest-energy electronic excited states of **1** and **2** were calculated at the B3LYP/6-31G** level using the TDDFT approach on the optimized molecular geometries depicted in Figure 1.

Theoretical calculations predict the appearance of three strong electronic transitions in the UV-vis region (see Table 2). The bands measured, in dichloromethane solution, at 2.35 eV for **1** and at 2.01 eV for **2** are due to the 1¹A₁ → 1¹B₂ excitation to the first singlet excited electronic state, which is computed at 2.08 eV for **1** (with a oscillator strength, *f*, of 0.24) and at 1.71 eV for **2** (*f* = 0.21). This vertical transition is mainly described by a one-electron excitation from the HOMO to the LUMO. Experimental energies for the π – π^* transition in the two mixed trimers are slightly underestimated, by around 0.3 eV, by TDDFT model chemistry, which however nicely accounts for the observed redshift in passing from **1** to **2**. The atomic orbital composition of the frontier molecular orbitals obtained for **1** is sketched in Figure 4a. For the two molecules, the HOMO is of a π nature and is delocalized over the whole CC backbone (with a small contribution from the N=C bonds of the fused pyrazine ring in **1** and of the nitrogen atoms of the thiadiazole ring in

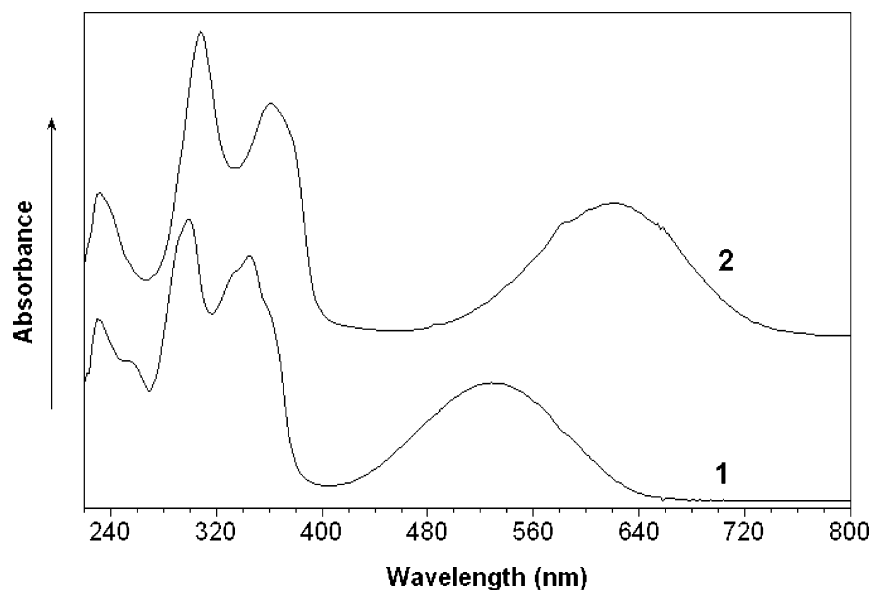


Figure 3. UV-vis absorption spectra of **1** and **2** in dichloromethane solution.

TABLE 2: Main TDDFT//B3LYP/6-31G Vertical Electronic Transitions for 1 and 2 in the UV-vis Spectral Region**

1			2		
exp ^a	TDDFT//B3LYP- (6-31G*) ^a	description	exp ^a	TDDFT//B3LYP- (6-31G*) ^a	description
2.35	2.08 ($f = 0.24$)	H → L	2.01	1.71 ($f = 0.24$)	H → L
3.58	3.58 ($f = 0.50$)	H → L + 1	3.44	3.42 ($f = 0.57$)	H → L + 1
4.16	4.41 ($f = 0.28$)	H → L + 2	4.03	4.35 ($f = 0.22$)	H → L + 3
5.21	5.07 ($f = 0.02$)	H → L + 4	5.25	5.28 ($f = 0.03$)	H → L + 9

^a Values in eV.

2). By contrast, the LUMO is almost exclusively concentrated on the central electron-withdrawing moiety, contrary to what is commonly found in usual aromatic oligothiophenes for which both HOMO and LUMO spread over the whole π -conjugated path (please, compare the related frontier MO topologies for HT₃H shown in Figure 4b). Consequently, the HOMO → LUMO transition in these narrow band gap systems implies certain electron-density transfer from the aromatic-like donor thienyl end rings to the more quinoid-like molecular domain, the central electron-acceptor unit. Moreover, the HOMO and LUMO topologies show certain overlap, which is a prerequisite to allow for an effective intramolecular charge transfer. Thus, on the basis of the theoretical TDDFT results, the absorptions at 528 nm for **1** and 618 nm for **2** correspond to a charge-transfer absorption band.

One could in principle think that a lowering of the band gap is mainly a consequence of the large stabilization of the LUMO, due to the strong electron-acceptor ability of the central *o*-quinoid ring. It has already been shown that, upon the attachment of electron-withdrawing groups at the end α positions of linear α -linked π -conjugated chains, the relative energies of the HOMO and LUMO move toward lower values with respect to the unsubstituted system, affecting the LUMO more than the HOMO and thus lowering the band gap.^{29,36} However, DFT calculations for **1** and **2** reveal a different trend, insertion of an *o*-quinoid thieno[3,4-*c*][1,2,5]thiadiazole or thieno[3,4-*b*]pyrazine electron-acceptor moiety between two donor thiophene rings stabilizes the LUMO but destabilizes the HOMO in a similar extent, thus causing a large reduction of the band gap (Figure 5).

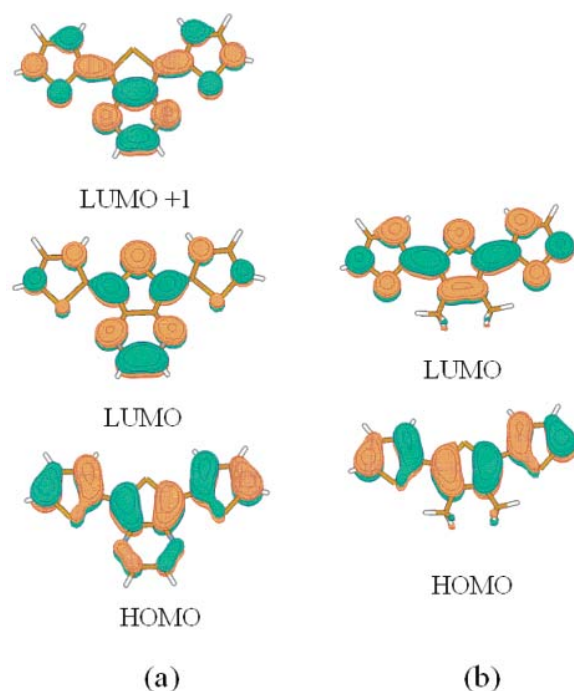


Figure 4. Electronic density contours (0.03 e/bohr³) calculated for the frontier molecular orbitals of the (a) **1** and (b) the model HT₃H terthiophene.

Calculations predict that the strong absorptions in the visible region of **1** (3.58 eV) and **2** (3.44 eV) arise, as for **1**, from the

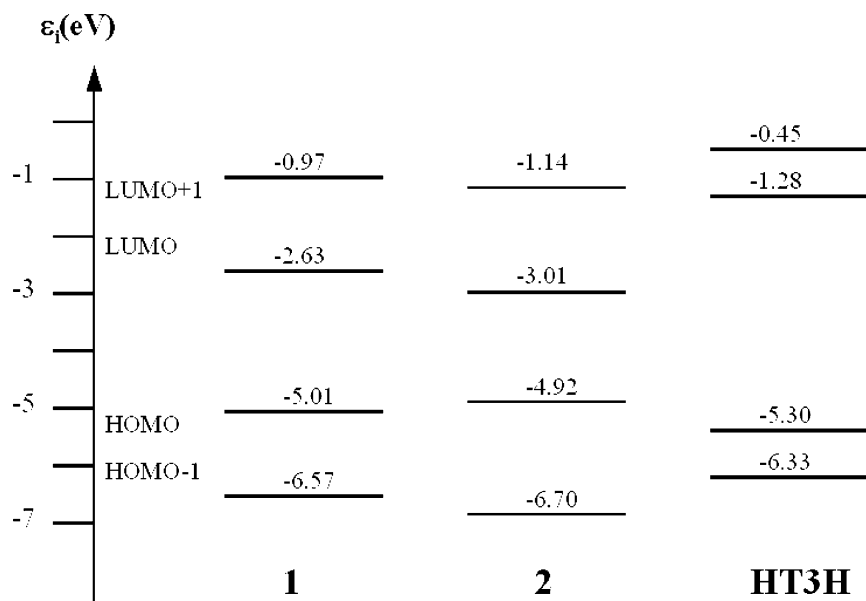


Figure 5. B3LYP/6-31G** one-electron energies (ϵ_i) diagram of the band gap region around the frontiers molecular orbitals of **1** and **2** and the model HT₃H terthiophene taken as reference.

$1^1A_1 \rightarrow 2^1B_2$ transition (3.58 eV, $f = 0.50$) and, as for **2**, from the $1^1A_1 \rightarrow 3^1B_2$ transition (3.42 eV, $f = 0.57$). For both compounds, this transition can be described as the HOMO $\rightarrow$ LUMO + 1 excitation; the topologies of these HOMO and LUMO + 1 orbitals are quite similar, respectively, to the HOMO and LUMO which give rise to the strong $\pi-\pi^*$ absorption band in homogeneous α -linked oligothiophenes (please, compare parts a and b of Figure 4), the only difference being a partial contribution by the pyrazine or thiadiazole-fused ring to the LUMO + 1 orbital. We also see that the LUMO + 1 of **1** and **2** are slightly destabilized, by less than 0.3 eV, with respect to the LUMO of HT₃H (Figure 5). However, the concomitant destabilization of the HOMO orbital in **1** and **2** by around 1.30–1.40 eV with respect to HT₃H makes the electronic transition between the aforementioned occupied and unoccupied orbitals to have similar excitation energies for the three molecules. Thus, the strong visible absorption of these mixed trimers $\approx$ 350 nm is to be correlated with the $\pi-\pi^*$ absorption band near 350 nm for the fully aromatic nonpolar α -terthiophene.

The absorptions experimentally measured at 4.16 and 4.03 eV for **1** and **2**, respectively, must be theoretically correlated to the $1^1A_1 \rightarrow 5^1A_1$ transition, which is calculated for **1** at 4.41 eV ($f = 0.28$) and for **2** at 4.35 eV ($f = 0.22$). This electronic transition can be mainly described, as for **1**, to a combination of the HOMO – 5 $\rightarrow$ LUMO and HOMO $\rightarrow$ LUMO + 2 excitations, whereas for **2**, it is due to a combination of the HOMO – 4 $\rightarrow$ LUMO and HOMO $\rightarrow$ LUMO + 3 excitations. The multiconfigurational character of these transitions is due to the near degeneracy of the one-electron excitations involved. The HOMO – 5 $\rightarrow$ LUMO (**1**) and HOMO – 4 $\rightarrow$ LUMO (**2**) excitations are to be assigned, following the theoretical B3LYP/6-31G** description of the optical absorption spectra of these mixed trimers, to characteristic bands of the *o*-quinoid thieno[3,4-*c*][1,2,5]thiadiazole and thieno[3,4-*b*]pyrazine central units.

Finally, the weak ultraviolet absorptions at 5.21 (**1**) and 5.25 eV (**2**) are computed as due to the $1^1A_1 \rightarrow 6^1A_1$ transition (5.07 eV, $f = 0.02$) for **1** and as the $1^1A_1 \rightarrow 7^1A_1$ transition (5.28 eV, $f = 0.03$) for **2**. This electronic transition can be mainly described for **1** as being due to a combination of the HOMO – 1 $\rightarrow$ LUMO + 1 and HOMO $\rightarrow$ LUMO + 4 one-electron excitations, whereas for **2**, it arises from a combination of the

HOMO – 2 $\rightarrow$ LUMO + 1 and HOMO $\rightarrow$ LUMO + 9 excitations. Of them, the HOMO – 1 $\rightarrow$ LUMO + 1 (**1**) and HOMO – 2 $\rightarrow$ LUMO + 1 (**2**) excitations imply a low electron density transfer from the donor thienyl end rings to the pyrazine or thiadiazole-fused rings.

C. Vibrational Spectra. Figure 6 shows the infrared spectra of **1** and **2**, whereas the comparison between the FT Raman spectra and the corresponding B3LYP/6-31G** spectral profiles of **1** and **2** are plotted in Figures 7 and 8, respectively. As a first observation, we notice that the IR and Raman spectra of each compound are complementary, in the sense that what is strong in the IR is weak in the Raman and vice versa. This is the usual spectroscopic behavior of the unsubstituted and symmetrically end-capped oligothiophenes (i.e., in nonpolar π -conjugated systems).^{8–10} On the contrary, when the end α and ω positions of a π -conjugated oligomer are attached to a donor and an acceptor group to afford a push–pull chromophore with an effective intramolecular charge transfer, several vibrational normal modes become strongly active both in the infrared and Raman spectra. This observation has been previously reported for push–pull oligoenes and oligothiophenes.^{29,37,38}

Although the theoretical B3LYP/6-31G** analysis of the UV–vis absorption spectra of **1** and **2** has revealed the occurrence of a partial electron density transfer from the thienyl rings to the central *o*-quinoid unit, the symmetric structure of these narrow band gap mixed co-oligomers makes this intramolecular charge-transfer process to give rise neither to a large molecular dipole moment nor to extra-large IR intensities of the skeletal $\nu(C=C)$ stretching vibrations, contrarily to what was found for the class of the asymmetrical-substituted push–pull π -conjugated chromophores. In the latter case, relative IR intensities of bands appearing in the 1600–1000 cm^{-1} spectral region (namely, those associated to skeletal vibrations of the π -conjugated backbone) are comparatively very much stronger than those recorded for the nonpolar oligothiophenes (for which the strongest IR bands are by far those appearing at $\sim$ 800 and/or 670 cm^{-1} and due to out-of-plane $\gamma(\text{CH})$ deformations).

The precise assignment of each infrared absorption of **1** and **2** to particular vibrations is beyond the scope of our analysis. We will restrict our discussion to the more relevant observations of general validity for this class of molecular materials. Both **1**

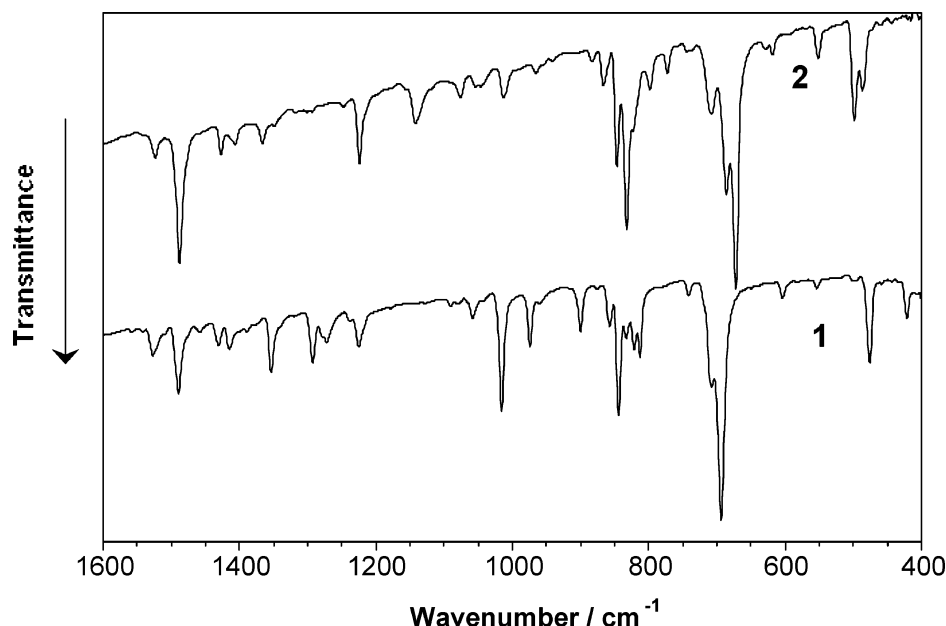


Figure 6. FTIR spectra of **1** and **2** in the form of pressed KBr pellets over the 1600–400 cm^{-1} spectral region.

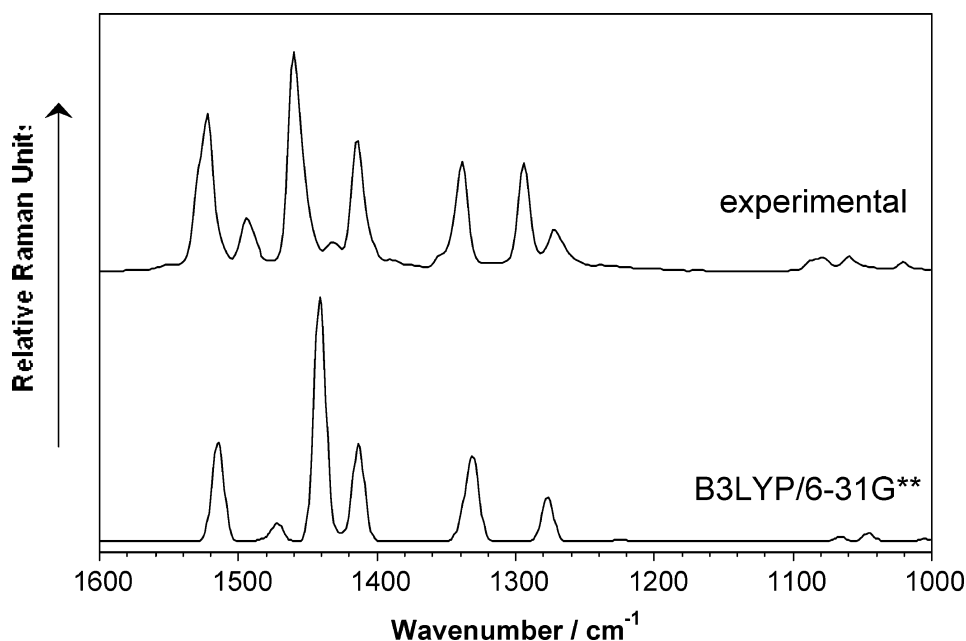


Figure 7. Comparison between the experimental FT Raman spectrum of **1** and the theoretical B3LYP/6-31G** spectrum over the 1600–1000 cm^{-1} spectral region.

and **2** display a strong and structured IR feature around 670–690 cm^{-1} , which is mainly due to the out-of-plane $\gamma(\text{CH})$ deformations of the hydrogens at the end α and ω positions of the π -conjugated skeleton, while the corresponding motions of hydrogens at the β positions, and various mixtures of asymmetric $\nu(\text{CS})$ and $\nu(\text{NS})$ stretchings of the thienyl and thiadiazole rings, are to be assigned to the 5–6 bands recorded in the 780–840 cm^{-1} spectral range (B3LYP/6-31G** vibrational eigenvectors are available upon request to the authors). We also observe that, despite their different chemical structures, the two mixed trimers display a similar spectral pattern, both in peak positions and relative intensities, in the 1600–1400 cm^{-1} frequency range: (i) the IR band at 1527 cm^{-1} (**1**) and 1523 cm^{-1} (**2**) is mainly due to the out-of-phase $\nu_{\text{asym}}(\text{C}=\text{C})$ stretching of the outermost thienyl rings, (ii) the stronger absorption in this region, measured at 1489 cm^{-1} for **1** and 1488 cm^{-1} for **2**, arises from the

asymmetric $\nu(\text{C}=\text{C})$ stretching of the central *o*-quinoid unit, whereas (iii) peaks at 1431 cm^{-1} (**1**) and 1427 cm^{-1} (**2**) are to be assigned to the out-of-phase $\nu_{\text{sym}}(\text{C}=\text{C})$ stretching of the outermost thienyl rings. The fact that the $\nu_{\text{asym}}(\text{C}=\text{C})$ stretching vibration of the acceptor unit is measured in the two trimers at a frequency value lower than the related $\nu_{\text{asym}}(\text{C}=\text{C})$ mode of the donor thienyl end rings agrees with a sizable softening of the $\text{C}_{\alpha}=\text{C}_{\beta}$ double bonds of the central thienyl ring with respect to the outer ones. Thus, the two IR absorptions around 1525 and 1488 cm^{-1} of **1** and **2** are related to those of unsubstituted terthiophene experimentally measured at 1497 cm^{-1} , which is due to a collective $\nu_{\text{asym}}(\text{C}=\text{C})$ mode spreading over the whole π -conjugated backbone.³⁴ The “splitting” of the original vibration of the homogeneous terthiophene into two components for this class of narrow band gap mixed trimers is a consequence of the coexistence of two quite different molecular domains in

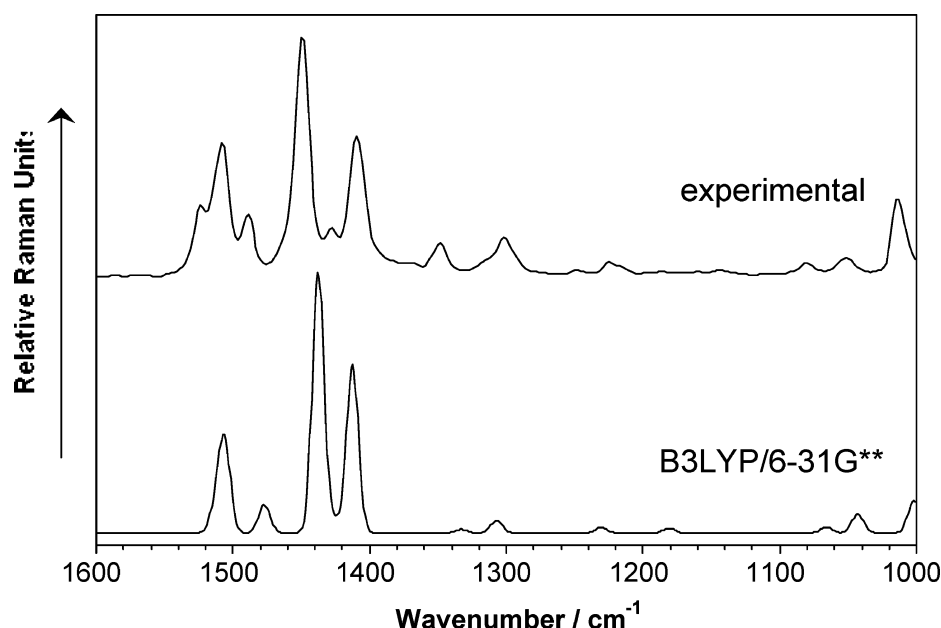


Figure 8. Comparison between the experimental FT Raman spectrum of **2** and the theoretical B3LYP/6-31G** spectrum over the 1600–1000 cm^{-1} spectral region.

TABLE 3: Assignment of the Main Infrared Absorptions of 1 and 2 with the Help of B3LYP/6-31G Vibrational Calculations**

$\nu_{\text{exp}} (\text{cm}^{-1})$		B3LYP/6-31G** theoretical assignment
1	2	
1527	1523	$\nu_{\text{asym}}(\text{C}=\text{C})$ of outermost thienyl rings
1489	1488	$\nu_{\text{asym}}(\text{C}=\text{C})$ of central thienyl ring
1431	1427	out-of-phase $\nu_{\text{sym}}(\text{C}=\text{C})$ of outermost thienyl rings
1354		$\nu_{\text{sym}}(\text{CN})$ of fused pyrazine ring
1293		$\delta_{\text{sym}}(\text{CH})$ of fused pyrazine ring
1225	1224	$\delta_{\text{asym}}(\text{C}_\beta\text{-H})$ of outermost thienyl rings
	1142	out-of-phase $\nu_{\text{inter-ring}}(\text{C}-\text{C}) + \nu_{\text{asym}}(\text{CN})$ of fused thiadiazole ring
1016		$\nu(\text{C}-\text{C}) + \delta_{\text{sym}}(\text{CH})$ of fused pyrazine ring
	1013	$\nu(\text{C}-\text{C}) + \text{in-plane } \delta(\text{CC})$ of fused thiadiazole ring
973		in-plane δ_{ring} of fused pyrazine ring
	847	$\nu_{\text{asym}}(\text{CS}) + \nu_{\text{asym}}(\text{SN})$
844		$\nu_{\text{asym}}(\text{CS}) + \text{in-plane } \delta_{\text{ring}}$
	832	$\nu_{\text{sym}}(\text{CS}) + \nu_{\text{asym}}(\text{SN})$
693	672	$\gamma(\text{CH})$ of outermost thienyl rings
475	498	γ_{ring}
	486	δ_{ring}

the same molecule: (i) the aromatic-like donor end rings and (ii) the quinoid-like central acceptor moiety.

Finally, in nonpolar oligothiophenes, the 1300–800 cm^{-1} infrared region is dominated by the appearance of the ring ν -($\text{C}_\beta\text{-C}_\beta$) and inter-ring $\nu(\text{C}_\alpha\text{-C}_\alpha')$ skeletal stretching modes and the in-plane $\delta(\text{C-H})$ bendings.¹⁰ The IR absorption profiles of **1** and **2** are a little bit more complex since, among other reasons, many of the characteristic vibrations of the *o*-quinoid acceptor unit take place in this spectral range (see Table 3 for their assignment).

The current Raman spectra of **1** and **2** are reproduced by the B3LYP/6-31G** calculations with remarkable accuracy (Figures 7 and 8). We first notice that for the two mixed trimers the Raman scattering spectral profile is simpler than the IR absorption one; the strongest lines are found in the 1600–1000 cm^{-1} Raman-shift spectral range (namely, most of them are associated to skeletal $\nu(\text{CC})$ stretching modes), while almost all Raman features below this region display a rather weak intensity. Moreover, we observe that **1** and **2** show an increased

number of Raman lines in comparison with unsubstituted terthiophene, the latter taken as the prototypical case for the class of nonpolar homogeneous oligothiophenes. In this regard, the three Raman lines measured for **2** near 1523, 1489, and 1429 cm^{-1} have a counterpart in the IR spectrum, whereas for unsubstituted terthiophene, the IR and Raman spectral patterns in the 1600–1000- cm^{-1} frequency range were found to be fully complementary (i.e., Raman lines displayed negligible IR activity and vice versa).³⁹

The overwhelming enhancement, commonly observed for the nonpolar oligothiophenes, of four characteristic Raman lines with respect to the very many Raman-active vibrations theoretically predicted by the optical selection rules was explained fifteen years ago in terms of lattice-dynamics, as mentioned in the introductory section, by assuming the existence in these quasi-one-dimensional systems of a large electron–phonon coupling.¹⁶ These four Raman scatterings were termed as *Lines A, B, C, and D*, and their spectroscopic behavior is as follows: (i) Line A largely shifts downward and becomes weaker with increasing length of the π -conjugated backbone and is due to a totally symmetric in-phase $\nu_{\text{asym}}(\text{C}=\text{C})$ stretching mainly located on the outer thienyl rings of the chain. (ii) Line B is always the strongest one of the spectrum, and its peak-position quickly meets saturation with increasing chain length; it results from a collective totally symmetric $\nu_{\text{sym}}(\text{C}=\text{C})$ mode along which all thiophene rings of the chain vibrate in phase and with similar amplitudes. (iii) Line C displays an appreciable intensity only for α - and/or β -substituted oligothiophenes, also due to a collective totally symmetric $\nu_{\text{sym}}(\text{C}=\text{C})$ mode along which the successive thiophene rings vibrate out-of-phase and with similar amplitudes. (iv) Finally, Line D arises from a totally symmetric in-plane $\delta_{\text{sym}}(\text{C-H})$ bending mode, along which all hydrogens at the β positions of the π -conjugated chain vibrate fully in phase. Lines A, B, C, and D are recorded, respectively, at 1524, 1453, 1417, and 1045 cm^{-1} for unsubstituted terthiophene,³⁹ whereas they upshift to 1546, 1488, 1445, and 1044 cm^{-1} for α,ω -dimethyl end-capped terthiophene as a result of the strengthening of the π -conjugated path due to the inductive effects by the alkyl side-chains.^{12a}

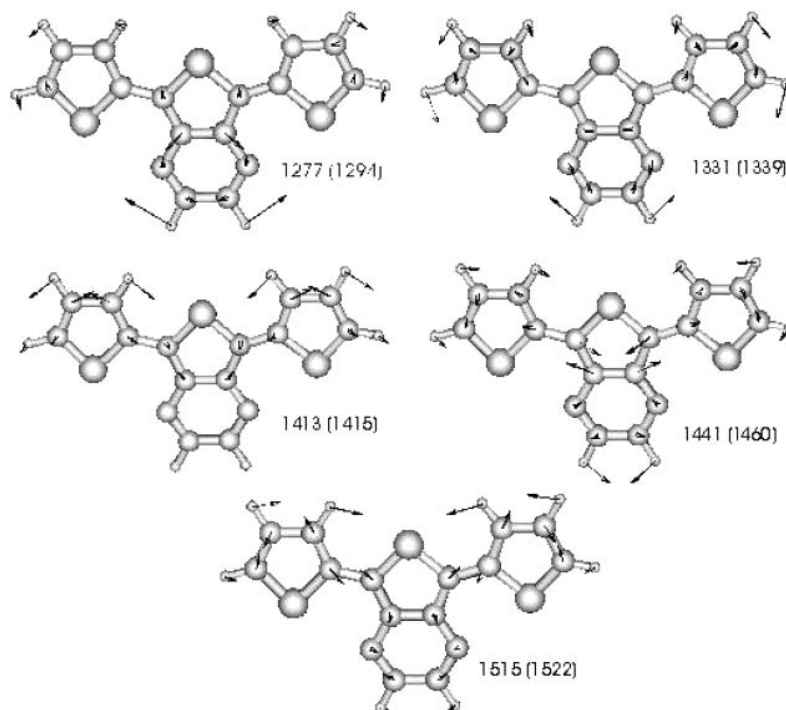


Figure 9. Selected Raman-active theoretical B3LYP/6-31G** vibrational eigenvectors for **1**. Theoretical and experimental (within parentheses) frequency values are given in cm^{-1} .

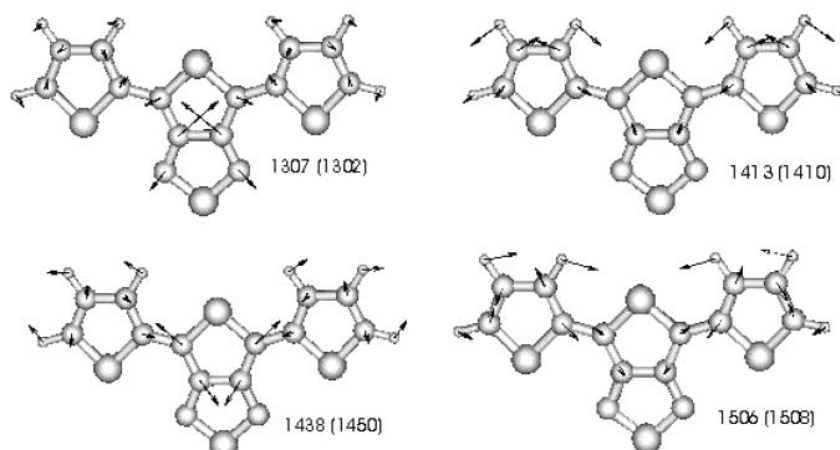


Figure 10. Selected Raman-active theoretical B3LYP/6-31G** vibrational eigenvectors for **2**. Theoretical and experimental (within parentheses) frequency values are given in cm^{-1} .

B3LYP/6-31G** vibrational calculations show that the experimental Raman scatterings at 1522 , 1460 , and 1415 cm^{-1} for **1** and at 1508 , 1450 , and 1410 cm^{-1} for **2** are to be correlated with the characteristic lines A, B, and C, respectively, of the homogeneous oligothiophenes (see eigenvectors in Figures 9 and 10). The redshift of lines A and B (i.e., 14 and 10 cm^{-1} , respectively) in passing from **1** to **2** indicates that the insertion of the *o*-quinoid thieno[3,4-*c*][1,2,5]thiadiazole acceptor unit between the two thienyl rings causes a larger softening of the π -conjugated backbone than in the 5,7-dithien-2-ylthieno[3,4-*b*]pyrazine mixed trimer, in agreement with the aforementioned UV-vis data. It is not straightforward however, for this type of narrow band gap heterocyclic co-oligomer, to assess reliable structural information only from the simple correlation of the peak positions of lines A and B between unsubstituted terthiophene, on one hand, and **1** and **2**, on the other hand, since for the latter two trimers some $\nu(\text{CN})$ stretchings of the fused

pyrazine and thiadiazole rings contribute to some extent to the eigenvectors associated to Raman lines A and B, as shown in Figures 9 and 10, whereas in homogeneous terthiophene they arise from pure skeletal $\nu(\text{CC})$ stretching modes of the thienyl units. In this regard, we also observe that the peak positions of lines A and C in **1** are roughly coincident with those found for unsubstituted terthiophene, but line B is upshifted by 7 cm^{-1} , whereas for **2**, line B appears at nearly the same frequency as in terthiophene, but now lines A and C are downshifted by 16 and 7 cm^{-1} , respectively.

Finally, calculations show that the two Raman scatterings measured for **1** at 1339 and 1294 cm^{-1} , and whose relative intensities are similar to that of line C, are due to totally symmetric $\nu(\text{CN})$ stretchings of the fused pyrazine ring somewhat mixed with in-plane $\delta(\text{C-H})$ bendings both of the thienyl and pyrazine rings. As for **2**, lines at 1302 and 1014 cm^{-1} are to be assigned, respectively, to $\nu_{\text{sym}}(\text{CN})$ stretching and an in-

plane $\delta(\text{CN})$ bending modes, and thus both Raman scatterings are associated to specific vibrations of the thiadiazole-fused ring.

Conclusions

In summary, we have reported on the synthesis of a novel mixed co-oligomer with a donor–acceptor–donor structure to complete a previously reported series of narrow band gap heterocyclic mixed trimers built around a central *o*-quinoid electron-withdrawing moiety. We have performed DFT quantum chemical calculations on the internal torsion potentials of the two mixed trimers, which reveal the preference for the fully coplanar arrangement of the various constituting donor/acceptor units of these D–A–D cooligomers. The DFT/B3LYP/6-31G** molecular geometry optimizations performed for the all-anti conformation of the two compounds studied in this work evidence the occurrence of short intramolecular contacts between nitrogen atoms of the central acceptor moiety and sulfur atoms of the adjacent thienyl end-capping rings. The analysis of the structure of the π -conjugated backbone of each compound in terms of B3LYP/6-31G** BLA values (evaluated as the difference between the average lengths of the skeletal C–C and C=C bonds) is consistent with a partial quinonoid-like pattern. The electrostatic picture of this type of D–A–D systems in terms of equilibrium NBO atomic charges also indicates that their ground-state structure really corresponds to a charge-separated state, in which the thienyl end rings lend some electron density to the central *o*-quinoid acceptor moiety, being almost all the net negative charge of the molecule stored either over the [3,4-*b*]pyrazine or the [3,4-*c*][1,2,5]thiadiazole-fused rings.

The two compounds show a similar optical absorption spectral pattern in the visible region, with a strong double-peak structured feature around 300–350 nm and a second absorption at lower energies (i.e., with its maximum at 528 nm for **1** and 618 nm for **2**). The lowest-energy absorption is largely redshifted in each case, by around 180–200 nm, with respect to the corresponding optical absorption of the unsubstituted *o*-quinoid electron-withdrawing moiety. TDDFT//B3LYP/6-31G** model chemistry predictions nicely agree with the experimental UV–vis features and show that the lowest-energy absorption is due to the one-electron excitation from the HOMO to the LUMO. The DFT topologies of these two frontier molecular orbitals indicate that, whereas the HOMO spreads over the whole CC backbone (with small contributions from the N=C bonds of the fused pyrazine ring in **1** and of the nitrogen atoms of the thiadiazole ring in **2**), the LUMO is almost exclusively located over the central *o*-quinoid acceptor unit. Consequently, the HOMO $\rightarrow$ LUMO transition for these narrow band gap co-oligomers implies certain electron-density transfer from the aromatic-like donor thienyl end rings to the central quinoid-like electron-acceptor unit. Calculations show that the band gap lowering in these D–A–D systems, with respect to the homogeneous oligothiophenes, comes not only from the partial stabilization of the LUMO but from a similar destabilization of the HOMO. In addition, TDDFT//B3LYP/6-31G** calculations show that the HOMO $\rightarrow$ LUMO + 1 excitation of these mixed trimers, which gives rise to their strong visible absorption around 350 nm, is clearly related to the π – π^* transition in α -linked oligothiophenes and that the topologies of the HOMO and LUMO + 1 in **1** and **2** greatly resemble those of the HOMO and LUMO, respectively, in common oligothiophenes.

The infrared and Raman spectra have been comprehensively assigned with the help of DFT//B3LYP/6-31G** calculations. The vibrational features of the π -conjugated backbone of the two molecules have been identified and compared with those

of the nonpolar oligothiophenes. The general frequency downshift of a few characteristic Raman scatterings of the terthienyl spine upon the attachment of a strong electron-withdrawing thiadiazole or pyrazine-fused ring to the central unit of the chain has been explained in terms of a significant softening of the π -conjugated backbone, specially in the case of **2**, induced by the evolution of the molecular structure to a more quinonoid-like pattern.

Acknowledgment. The authors would like to acknowledge the Dirección General de Enseñanza Superior (DGES, MEC, Spain) for support to this investigation through projects BQU2000-1156 and BQU2003-03194. The research was also supported by the Junta de Andalucía (Spain) under Grant FQM-0159. M.C.R.D. is grateful to the MEC for a personal grant.

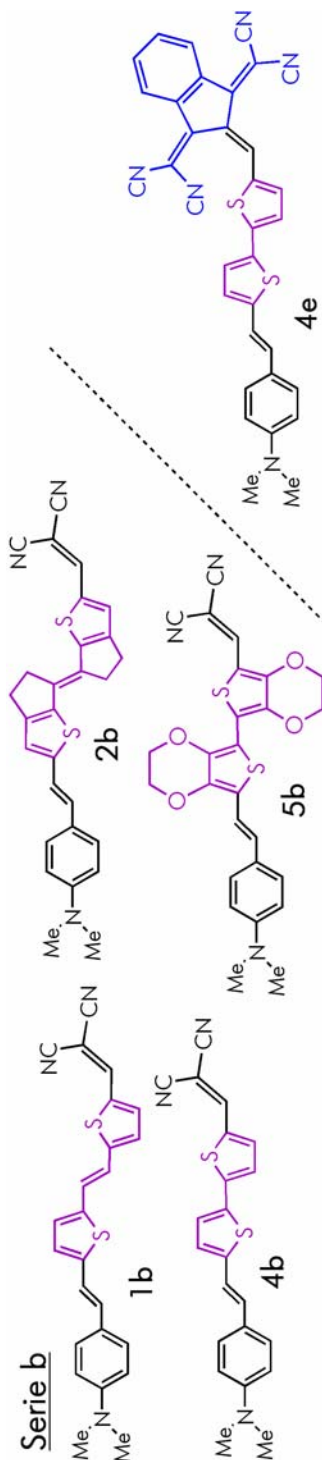
References and Notes

- (1) Roncali, J. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 711.
- (2) (a) Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Science* **1992**, 258, 1474. (b) Kraabel, B.; Hummelen, J. C.; Vacar, D.; Moses, D.; Sariciftci, N. S.; Heeger, A. J. *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 4267.
- (3) Havinga, E. E.; ten Hoeve, W.; Wynberg, H. *Polym. Bull.* **1992**, 29, 119.
- (4) Havinga, E. E.; ten Hoeve, W.; Wynberg, H. *Synth. Met.* **1993**, 55–57, 299.
- (5) Karikomi, M.; Kitamura, C.; Tanaka, S.; Yamashita, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6791.
- (6) Kitamura, C.; Tanaka, S.; Yamashita, Y. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 570.
- (7) Bakhshi, A. K.; Ago, H.; Yoshizawa, K.; Tanaka, K.; Yamabe, T. *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 5528.
- (8) Tachibana, M.; Tanaka, S.; Yamashita, Y.; Yoshizawa, K. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 3549.
- (9) (a) Kürti, J.; Surján, P. R.; Kertesz, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9865. (b) Tanaka, S.; Yamashita, Y. *Synth. Met.* **1993**, 55–57, 1251. (c) Hanack, M.; Schmid, U.; Röhrig, U.; Toussaint, J.-M.; Adant, C.; Bredás, J.-L. *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1487. (d) Ferraris, J. P.; Bravo, A.; Kim, W.; Hrnčir, D. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 991. (e) Kitamura, C.; Tanaka, S.; Yamashita, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1585. (f) Akoudad, A.; Roncali, J. *Chem. Commun.* **1998**, 2081.
- (10) Sakamoto, A.; Furukawa, Y.; Tasumi, M. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 4635.
- (11) Yokonuma, N.; Furukawa, Y.; Tasumi, M.; Kuroda, M.; Nakayama, J. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 255, 431.
- (12) (a) Hernandez, V.; Casado, J.; Ramirez, F. J.; Zotti, G.; Hotta, S.; Lopez Navarrete, J. T. *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 9271. (b) Casado, J.; Hernandez, V.; Hotta, S.; Lopez Navarrete, J. T. *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 10419. (c) Moreno Castro, C.; Ruiz Delgado, M. C.; Hernandez, V.; Hotta, S.; Casado, J.; Lopez Navarrete, J. T. *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 10419. (d) Moreno Castro, C.; Ruiz Delgado, M. C.; Hernandez, V.; Shirota, Y.; Casado, J.; Lopez Navarrete, J. T. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 7163.
- (13) (a) Casado, J.; Otero, T. F.; Hotta, S.; Hernandez, V.; Ramirez, F. J.; Lopez Navarrete, J. T. *Opt. Mater.* **1998**, 9, 82. (b) Casado, J.; Hernandez, V.; Hotta, S.; Lopez Navarrete, J. T. *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1258. (c) Casado, J.; Miller, L. L.; Mann, K. R.; Pappenfus, T. M.; Kanemitsu, Y.; Orti, E.; Viruela, P. M.; Pou-Amerigo, P.; Hernandez, V.; Lopez Navarrete, J. T. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 3872. (d) Casado, J.; Miller, L. L.; Mann, K. R.; Pappenfus, T. M.; Hernandez, V.; Lopez Navarrete, J. T. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 3597. (e) Casado, J.; Ruiz Delgado, M. C.; Shirota, Y.; Hernandez, V.; Lopez Navarrete, J. T. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 2637.
- (14) Hernandez, V.; Casado, J.; Effenberger, F.; Lopez Navarrete, J. T. *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 5105.
- (15) Gonzalez, M.; Segura, J. L.; Seoane, C.; Martin, N.; Garin, J.; Orduna, J.; Alcalá, R.; Villacampa, B.; Hernandez, V.; Lopez Navarrete, J. T. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 8872.
- (16) (a) Zerbi, G.; Castiglioni, C.; Del Zoppo, M. *Electronic Materials: The Oligomer Approach*; Wiley-VCH: Weinheim, 1998; p 345. (b) Castiglioni, C.; Gussoni, M.; Lopez Navarrete, J. T.; Zerbi, G. *Solid State Commun.* **1988**, 65, 625. (c) Lopez Navarrete, J. T.; Zerbi, G. *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 957 and 965. (d) Hernandez, V.; Castiglioni, C.; Del Zoppo, M.; Zerbi, G. *Phys. Rev. B* **1994**, 50, 9815. (e) Agosti, E.; Rivola, M.; Hernandez, V.; Del Zoppo, M.; Zerbi, G. *Synth. Met.* **1999**, 100, 101.
- (17) (a) Ehrendorfer, C.; Karpfen, A. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 7492. (b) Ehrendorfer, C.; Karpfen, A. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 5341.
- (18) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A., Jr.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi,

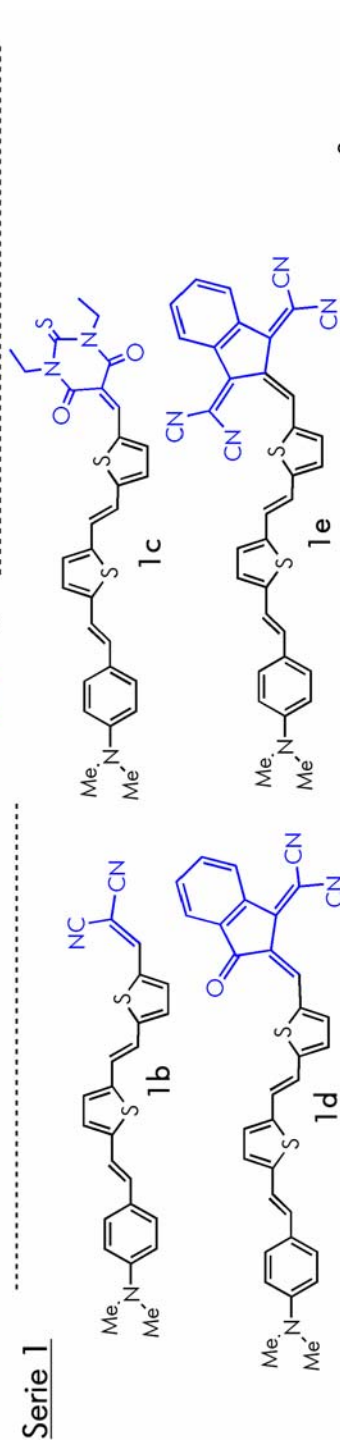
- M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, revision A.7; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 1998.
- (19) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372.
- (20) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, F. C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
- (21) Novoa, J. J.; Sosa, C. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 15837.
- (22) Scott, A. P.; Radom, L. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502.
- (23) Rauhut, G.; Pulay, P. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3093.
- (24) Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; Defrees, D. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654.
- (25) (a) Runge, E.; Gross, E. K. U. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 997. (b) Gross, E. K. U.; Kohn, W. *Adv. Quantum Chem* **1990**, *21*, 255. (c) *Density Functional Theory*, Gross, E. K. U.; Driessler, R. M., Eds.; Plenum Press: New York, 1995; p 149.
- (26) Casida, M. E. *Recent Advances in Density Functional Methods, Part I*; Chong, D. P., Ed.; World Scientific: Singapore, 1995; p 115.
- (27) Koch, W.; Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*; Wiley-VCH: Weinheim, 2000.
- (28) Tanaka, S.; Yamashita, Y. *Synth. Met.* **1995**, *69*, 599.
- (29) Casado, J.; Pappenfus, T. M.; Miller, L. L.; Mann, K. R.; Orti, E.; Viruela, P. M.; Pou-Amerigo, R.; Hernandez, V.; Lopez Navarrete, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2524.
- (30) Marder, S. R.; Gorman, C. B.; Meyers, F.; Perry, J. W.; Bourhill, G.; Brédas, J.-L.; Pierce, B. M. *Science* **1994**, *265*, 632.
- (31) Marder, S. R.; Perry, J. W.; Tiemann, B. G.; Gorman, C. B.; Gilmour, S.; Biddle, S. L.; Bourhill, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2524.
- (32) Bourhill, G.; Brédas, J.-L.; Cheng, L.-T.; Marder, S. R.; Meyers, F.; Perry, J. W.; Tiemann, B. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2619.
- (33) Raimundo, J. M.; Blanchard, P.; Ledoux-Rak, I.; Hierle, R.; Michaux, L.; Roncali, J. *Chem. Commun.* **2000**, 1597.
- (34) Radeaglia, R.; Dähne, S. *J. Mol. Struct.* **1970**, *5*, 399.
- (35) Tanaka, S.; Tomura, M.; Yamashita, Y. *Heterocycles* **1994**, *37*, 693.
- (36) Daminelli, G.; Widany, J.; Di Carlo, A.; Lugli, P. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 4919.
- (37) Zerbi, G. *Handbook of Conducting Polymers*; Skotheim, T. A., Elsenbaumer, R. L., Reynolds, J. R., Eds.; Marcel Dekker: New York, 1998.
- (38) Ruiz Delgado, M. C.; Hernandez, V.; Casado, J.; Lopez Navarrete, J. T.; Raimundo, J.-M.; Blanchard, P.; Roncali, J. *Chem.-Eur. J.* **2003**, *9*, 3670.
- (39) Harada, I.; Furukawa, Y. *Vibrational Spectra and Structure*; Durig, J., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 1981; Vol. 19, p 369.

Listado de compuestos push-pull (D- π -A)

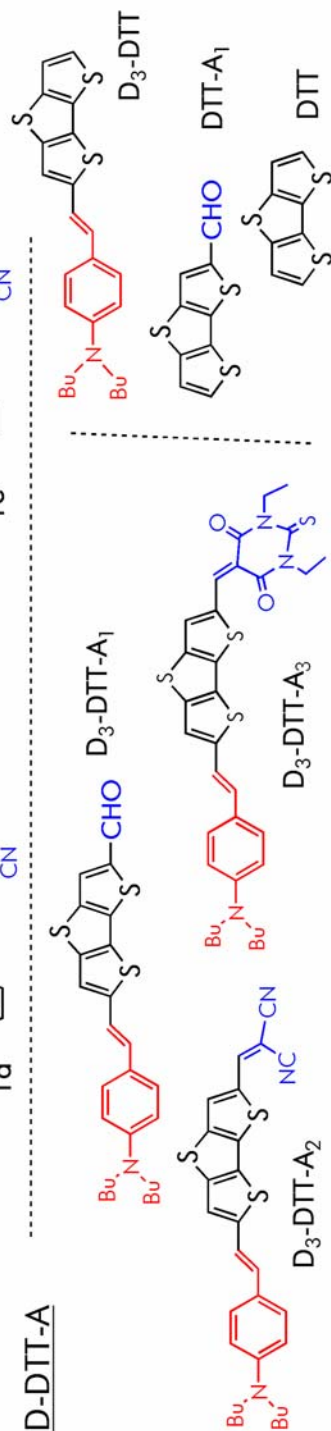
Serie b



Serie 1

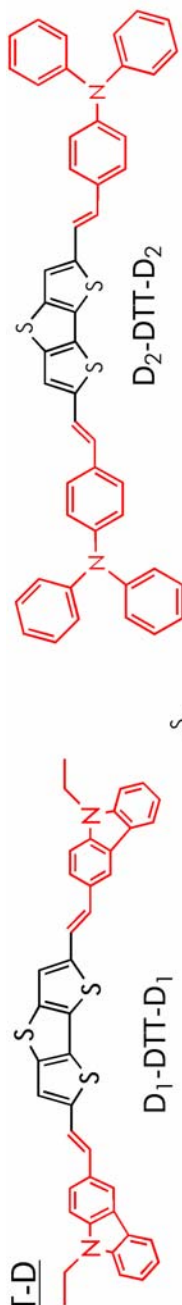


D-DTT-A

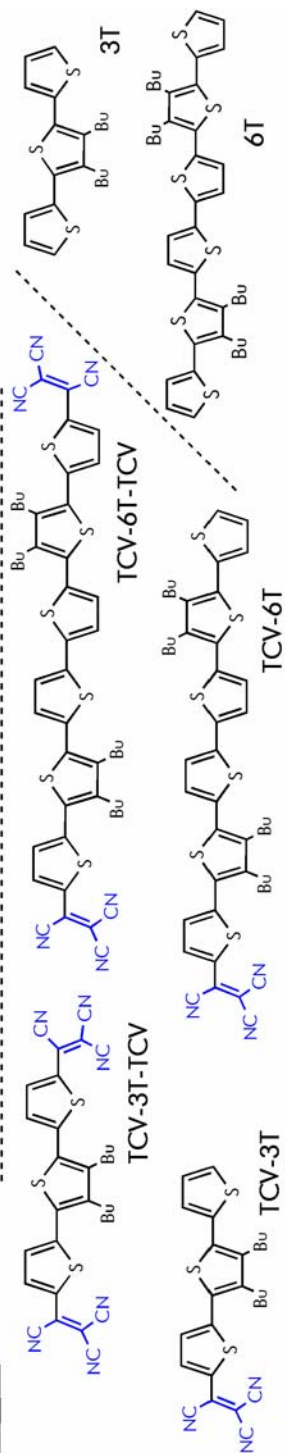


Listado de compuestos simétricos (D- π -D y A- π -A) y sistemas mixtos (D-A-D)

D-DTT-D



A- Π -A



D-A-D

