

Rijksuniversiteit Groningen

Silicon-Bridged Donor-Acceptor Compounds: Synthesis and Nonlinear Optical Properties

Proefschrift

ter verkrijging van het doctoraat in de
Wiskunde en Natuurwetenschappen
aan de Rijksuniversiteit Groningen

op gezag van de

Rector Magnificus Dr. F. van der Woude

in het openbaar te verdedigen op

vrijdag 28 juni 1996

des namiddags te 2.45 uur precies

door

Catharina Everdina Hissink

geboren op 4 maart 1962

te Vorden

Promotor: Prof. Dr. G. Hadziioannou

Referent: Dr. P. F. van Hutten

Ter herinnering aan mijn broer

Henk

Dankwoord

Alvorens U begint met het lezen van dit proefschrift vind ik dat U moet weten dat dit proefschrift tot stand is gekomen met medewerking en aanmoediging van vele anderen. Ruim zes jaar geleden ben ik begonnen als AIO (promovenda) bij de vakgroep Polymeerchemie in de nieuwe onderzoeksgroep van *Prof. Dr. Georges Hadziioannou*. Ik wil hem graag bedanken voor de mogelijkheid die hij mij heeft geboden om in zijn onderzoeksgroep te promoveren, zijn vertrouwen in mij en de grote mate van vrijheid die ik heb gekregen om het onderzoek uit te kunnen voeren. Eén van de kenmerken van een nieuwe onderzoeksgroep is dat er veel kennis moet worden vergaard; ik ben Georges dan ook dankbaar dat hij mij in de gelegenheid heeft gesteld om enkele congressen, workshops en 'Summerschools' in de V.S. en Italië te bezoeken. Voor de financiering hiervan ben ik tevens dank verschuldigd aan het *MSC*, *NWO* en de *Shell*.

Als tweede wil ik mijn referent, *Dr. Paul van Hutten*, bedanken voor het zeer kritisch nakijken van het manuscript, de vele discussies (over wetenschap en andere zaken), de prettige samenwerking en het uitvoeren van de quantumchemische berekeningen die vermeld zijn in dit proefschrift.

De leescommissie: *Prof. Dr. F.C. De Schryver*, *Prof. Dr. A.J. Pennings* en *Prof. Dr. B. Feringa* dank ik hartelijk voor de snelle en accurate correcties. Met name de eerstgenoemde ben ik bijzonder erkentelijk voor de waardevolle discussies die wij hebben gevoerd over de spectroscopie van silaan-verbindingen en de suggesties voor enkele verbeteringen in dit proefschrift.

De studenten *Jeannet*, *Rien*, *Henk*, *Jan-Willem* en *Roy* hebben onmisbare bijdragen geleverd aan het onderzoek, alhoewel lang niet al hun werk is beschreven in dit boekje. Zonder de hulp van *Roy* (die na zijn afstuderen nog metingen voor mij heeft verricht), *George* en *Victor* en een goedwerkende laser was hoofdstuk 5 nooit tot stand gekomen.

Ik bedank *Dr. John Warman* van het IRI in Delft voor de discussies die wij hebben gevoerd over spectroscopie en voor de TRMC metingen, *Dr. Elwin Schomaker* voor zijn bijdrage aan het onderzoek in de beginjaren van mijn promotieperiode en zijn aanmoediging om toch vooral te gaan promoveren.

Fré van Bolhuis dank ik voor het oplossen van diverse kristalstructuren, waarvan er twee in dit proefschrift zijn beschreven.

De vele verbindingen die ik heb gesynthetiseerd, vaak m.b.v. de goede ideeën van *Jur Wildeman*, zijn op diverse afdelingen geanalyseerd. Ik bedank hiervoor: *Albert*, *Jannes*, *Jan* en *Harm* van de analyse-afdeling; de NMR-deskundigen *Wim Kruizinga* en *Ron Hulst* voor het oplossen van 'lock', 'shim' en andere problemen. Verder de overige diensten: de glasblazerij (in het bijzonder *Henk Knol*), de werkplaats, de bibliotheek

(o.a. *Lies, Alie, Ulco en Sjouke*), de magazijnen (*Henk en Piet*) en de portiers (o.a. *Willem Kuil, Bolhuis en Beekhuis*)

In de afgelopen jaren heb ik vele collega AIO's en studenten zien komen en gaan. Ik wil een ieder dan ook hartelijk bedanken voor de prettige samenwerking en gezellige werksfeer. In het bijzonder bedank ik de secretaresses *Betty* en *Marjan*; de AIO's *Jan, Kees, Gerald, Eddy, Richard* (de Mac is nu alleen voor jou), *Hendrik-Jan* (voor alle (on)gewenste intimiteiten), *Vagelis, Vasilis, Amalia, Theo, Erik K; Eric van der Vegte* voor het idee voor de voorpagina en de gezellige gesprekken over poezen en soapseries; *Geert* en *Harry Nijland* voor de hulp bij alle niet-Macintosh computer-aangelegenheden en het ontwerp van de voorpagina, waarvoor mijn twee trouwe huisdieren *Tarzan* en *Winnie* model hebben gestaan (gelopen).

Natuurlijk bedank ik ook mijn *vrienden* voor hun steun en interesse (kunnen de Sinterklaasgedichten eindelijk weer eens over iets anders dan promoveren gaan) en mijn paranimfen, *Ulco* en *Monique* voor alles wat ze nog zullen gaan doen.

Als laatste wil ik mijn *ouders, broer* en *zussen* bedanken voor alle verwenweekenden in Vorden en het feit dat ze er altijd voor mij zijn, *Anneke* en *Herman Steven* voor alle hulp aan het thuisfront en het verlichten van de laatste loodjes.

Ter herinnering aan mijn broer

Henk

Het onderzoek beschreven in dit proefschrift werd gefinancierd door het Innovatiegerichte Onderzoeksprogramma Polymeercomposieten en Bijzondere Polymeren (IOP-PCBP) van het Ministerie van Economische Zaken (projectnummer: BP 108)

Contents

Chapter 1

Introduction

| | | |
|-----|---|----|
| 1.1 | Nonlinear optics..... | 1 |
| 1.2 | Conjugative properties of polysilanes and oligo(phenyl)silanes..... | 8 |
| 1.3 | Excited-state properties of aromatic disilanes..... | 12 |
| 1.4 | Nonlinear optical materials..... | 14 |
| 1.5 | Aim and outline of this thesis..... | 16 |
| 1.6 | References..... | 18 |

Chapter 2

Synthesis of *para*-disubstituted diphenylsilanes and fragments thereof; crystal structure of sulfonyl-acceptor compounds

| | | |
|-------|---|----|
| 2.1 | Introduction..... | 25 |
| 2.2 | Results and discussion..... | 26 |
| 2.2.1 | Synthesis of D σ A-compounds and fragments thereof..... | 26 |
| 2.2.2 | Diol-functionalization of a D σ A-compound..... | 31 |
| 2.2.3 | Crystal structure of two sulfonyl-acceptor containing D σ A-... compounds | 33 |
| 2.3 | Conclusions..... | 41 |
| 2.4 | Short-hand notation of D σ A-compounds and fragment molecules... | 41 |
| 2.5 | Experimental..... | 44 |
| 2.5.1 | Synthesis..... | 44 |
| 2.5.2 | X-Ray diffraction..... | 66 |
| 2.6 | References..... | 67 |

Chapter 3

Substituent effects in (σ - π)-conjugated systems: NMR spectroscopy

| | | |
|-------|---|----|
| 3.1 | Introduction..... | 69 |
| 3.2 | Experimental..... | 73 |
| 3.3 | Results and discussion..... | 73 |
| 3.3.1 | ^{29}Si substituent chemical shifts (s.c.s.)..... | 73 |
| 3.3.2 | ^{13}C substituent chemical shifts (s.c.s.)..... | 83 |
| 3.3.3 | Inverse behaviour of s.c.s of carbon atoms bonded to silicon | 89 |
| 3.3.4 | ^1H , ^{13}C and ^{29}Si NMR chemical shifts of oligosilanes ($n = 1, 2, 4, 6$) and their relation to reactivity..... | 93 |
| 3.4 | Conclusions..... | 97 |
| 3.5 | References..... | 98 |

Chapter 4

Spectral properties of $D\sigma A$ -compounds and their fragments

| | | |
|---------|--|-----|
| 4.1 | Introduction..... | 101 |
| 4.2 | Experimental..... | 103 |
| 4.2.1 | UV-Vis spectra..... | 103 |
| 4.2.2 | Fluorescence measurements..... | 103 |
| 4.3 | Results and discussion..... | 104 |
| 4.3.1 | Absorption properties..... | 104 |
| 4.3.1.1 | UV-Vis absorption properties of <i>p</i> -substituted compounds with the structures Me_3SiPhX and $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{PhX}$ | 104 |
| 4.3.1.2 | UV-Vis absorption properties of <i>p</i> -disubstituted compounds with the structure $\text{DPh}(\text{SiMe}_2)_2\text{PhA}$ | 108 |
| 4.3.1.3 | Effect of silicon-chain length on the absorption spectra..... | 118 |
| 4.3.2 | General conclusions concerning absorption properties..... | 120 |
| 4.3.3 | Fluorescence properties..... | 121 |
| 4.3.4 | General conclusions concerning fluorescence properties..... | 141 |
| 4.4 | References..... | 142 |

Chapter 5

Determination of the first hyperpolarizability, β , of D σ A- compounds and fragments thereof by hyper-Rayleigh scattering

| | | |
|-------|--|-----|
| 5.1 | Introduction..... | 145 |
| 5.2 | Experimental..... | 146 |
| 5.3 | Results and discussion..... | 150 |
| 5.3.1 | Reference method..... | 150 |
| 5.3.2 | Donor and acceptor substituent effects on the hyperpolarizability, β | 150 |
| 5.3.3 | Dicyanovinyl-acceptor compounds..... | 154 |
| 5.3.4 | Perfluorobutylsulfonyl-acceptor compounds and fragments..... | 157 |
| 5.3.5 | Comparison of experimental and computational results for SO ₂ C ₄ F ₉ N ₂ | 162 |
| 5.3.6 | Calculation of β_{ct} by the two-level model..... | 163 |
| 5.3.7 | Effect of silicon chain length on the hyperpolarizability, β | 165 |
| 5.3.8 | Acceptor-dependency of the hyperpolarizability, β , for compounds with the structure Me ₂ NPh-(SiMe ₂) ₂ -PhA..... | 166 |
| 5.3.9 | Nonlinearity-transparency trade-off..... | 167 |
| 5.4 | Conclusions..... | 169 |
| 5.5 | References..... | 170 |
| | Summary | 173 |
| | Samenvatting | 177 |