

Synthese und Charakterisierung von eindimensionalen
supramolekularen Platin-Komplexen und deren
Einbau und Orientierung in Polymeren

Abhandlung

zur Erlangung des Titels eines Doktors der Naturwissenschaften
der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

Juliane Breimi-Friedrich

Diplom-Chemikerin (TU Berlin)

geboren am 2. Juni 1973

von Berlin, Deutschland

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. P. Smith, Referent

Prof. Dr. U.W. Suter, Korreferent

PD Dr. W.R. Caseri, Korreferent

Zürich 1999

Zusammenfassung

In dieser Arbeit sind Synthesen von neuen eindimensionalen Platin-Verbindungen beschrieben. Die Verbindungen wurden umfassend charakterisiert und auf mögliche Anwendungen als elektrische Leiter untersucht. Weiterhin wurden Verbundstoffe aus eindimensionalen Platin-Komplexen und Polymeren hergestellt, orientiert und deren anisotrope Eigenschaften untersucht.

Nach einer Einführung (Kap. 1) in eindimensionale Systeme, insbesondere eindimensionale Platin-Verbindungen wird im Kapitel 2 die Synthese von Platin-Verbindungen des Typs $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{R})_4][\text{PtCl}_4]$ ($\text{R}=\text{Alkyl}$) beschrieben. Ähnlich wie bei den steifen Polymeren konnte durch die Einführung langer flexibler Seitenketten ($\text{R}\geq\text{Heptyl}$) eine Löslichkeit in verschiedenen organischen Lösungsmitteln erreicht werden. Weiterhin zeigte sich, dass Komplexe mit $\text{R}=\text{Heptyl}$ bis Tetradecyl in Lösung Gele bilden. Mit SAXS-Untersuchungen an kollabierten Gelen wurde nachgewiesen, dass die Verbindungen in Schichtstruktur oder hexagonaler Struktur kristallisieren. Es wurde gezeigt, dass der Schichtabstand von der Länge der Alkylseitenkette abhängt, und dem Abstand zwischen verschiedenen Platin-Ketten entspricht. Die Gele sind so stark vernetzt, dass sie mechanisch orientiert werden konnten. Ein für eindimensionale Platin-Komplexe relativ hohes Molekulargewicht ($>15000\text{ g/mol}$) wurde von $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{R})_4][\text{PtCl}_4]$ ($\text{R}=\text{Alkyl}$) Verbindungen bestimmt. Die Komplexe haben nur eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit ($<10^{-10}\text{ S/cm}$). Da eine partielle Oxidation der Platin-Komplexe eine bessere elektrische Leitfähigkeit bedingen würde, wurden verschiedene Oxidationsmethoden versucht. Dabei zeigte sich, dass unter drastischen chemischen oder thermischen Bedingungen der Komplex $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{R})_4][\text{PtCl}_4]$ in die thermodynamisch stabilere Form $\text{trans-PtCl}_2(\text{NH}_2\text{R})_2$ zerfällt.

Im dritten Kapitel wird die Synthese und die Charakterisierung von $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{R})_4][\text{PtCl}_4]$ mit verzweigten Liganden ($\text{R}=\text{2-Ethylhexyl}$) beschrieben, welcher sich in seinen physikalischen Eigenschaften deutlich von den Komplexen mit linearen Alkylketten unterscheidet. Durch die Einführung verzweigter Alkylseitenketten ($\text{R}=\text{2-Ethylhexyl}$) wurde die Gelbildung verhindert. Obwohl der Komplex nicht geliert, wurde ein hohes Molekulargewicht (ca. 400000 g/mol) bestimmt, was in Übereinstimmung mit der hohen Viskosität des Komplexes in Lösung ist. Interessanterweise zeigte diese Ver-

bindung einen thermochromen Übergang, der nicht bei den Komplexen mit linearen Alkylketten beobachtet werden konnte.

Das nächste Kapitel (Kap. 4) behandelt Synthesen und Charakterisierungen von Pt-Komplexen, die zweizählige Liganden enthalten. Die thermische und chemische Zersetzung der $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{R})_4][\text{PtCl}_4]$ Komplexe in die thermodynamisch stabilere Form *trans*- $\text{PtCl}_2(\text{NH}_2\text{R})_2$ kann durch die Einführung zweizähliger Liganden umgangen werden. Es wurden zweizählige Liganden gewählt, die sich leicht oxidieren lassen, und die auch in den verschiedenen Oxidationsstufen stabil sind. Die Kristallstrukturanalysen zeigten, dass auch die $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{R})_4][\text{Pt}(\text{MNT})_2]$ Komplexe mit R=Octyl und Ethyl eindimensionale Stapel aus alternierenden Kat- und Anionen bilden. Die Pt-Pt Wechselwirkungen sind schwach, was sich auch in der elektrischen Leitfähigkeit widerspiegelt. Die Kristallstrukturanalyse des oxidierten $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{R})_4][\text{Pt}(\text{MNT})_2]_2$ mit R=Octyl zeigt die Dimerbildung der $[\text{Pt}(\text{MNT})_2]$ -Anionen. Diese Verbindung hat isolierende Eigenschaften. Die $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{R})_4][\text{Pt}(\text{MNT})_2]$ Komplexe emittieren zwischen 340 und 400 nm bei einer Anregungswellenlänge von 320 nm.

Die Synthese, Oxidation und Charakterisierung von Platin-Verbindungen des Typs $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{R})_4][\text{PtL}_2]$ mit L=DMIT als zweizähliger Ligand wird im Kapitel 5 erläutert. Die elektrische Leitfähigkeit der oxidierten Verbindung ist vergleichbar mit den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen am metallischen Leiter $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Br}_{0,3}$. Die Oxidation der $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{R})_4][\text{Pt}(\text{DMIT})_2]$ Komplexe verläuft im Gegensatz zur Oxidation des $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{R})_4][\text{Pt}(\text{MNT})_2]$ Komplexes mit R=Octyl nicht stöchiometrisch ab, d.h. man erhält partiell oxidierte Komplexe des Typs $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{R})_4]_n[\text{Pt}(\text{DMIT})_2]_x$ ($n=0,1, 0,65$; $x=0, 0,6$). Neben der guten elektrischen Leitfähigkeit (0.12 S/cm) verglichen mit Messungen an $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Br}_{0,3}$ ($1,5 \cdot 10^{-4}$ S/cm), dem Prototyp des eindimensionalen metallischen Leiter mit einer linearen Metallkette, zeigen die oxidierten $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{R})_4]_n[\text{Pt}(\text{DMIT})_2]_x$ Komplex eine tiefenergetische Absorption, die im NIR-Bereich liegt und damit eine potentielle Verbindung für Q-switching dyes von Lasern ist.

Im Kapitel 6 wurde demonstriert, dass die gewünschte vernetzte Struktur der Platin-Verbindung $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{R})_4][\text{PtCl}_4]$ R=Octyl, auch bei sehr geringem Anteil, bei einem Einbau in Polymere (z.B. PMMA) aufrechterhalten werden kann. Durch mechanische Orientierung in UHMW-PE konnte ein anisotroper Verbundstoff aus uniaxial ausgerichteter Platin-Verbindung und Polymer hergestellt werden. Die elektrischen Leitfähig-

keiten der Komplexe $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{R})_4][\text{PtCl}_4]$ sind sehr niedrig und somit auch die des Verbundstoffse aus $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{R})_4][\text{PtCl}_4]$ mit $\text{R}=\text{Octyl}$ und Polymeren. Da eine partielle Oxidation der Platin-Komplexe in der Regel zu einer besseren elektrischen Leitfähigkeit führt, wurde mit verschiedenen Methoden versucht, $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{R})_4][\text{PtCl}_4]$ zu oxidieren. Vergleichsweise konnten die Verbundstoffe aus $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ und Polyvinylalkohol durch uniaxiales Verstrecken nur vernachlässigbar orientiert werden. Die Verbundstoffe zeigten, wie erwartet, eine höhere elektrische Leitfähigkeit mit zunehmenden Anteil an Platin-Komplex (max. $\sim 10^{-5}$ S/cm).

Abstract

This work is concerned with the synthesis of new one-dimensional platinum compounds. The compounds were analyzed in great detail in particular with respect to their possible applications as electrical conductors. Furthermore, new composites were designed using one-dimensional platinum compounds and polymers. These composites were oriented and their anisotropic properties were examined.

After an introduction (chapter 1) to one-dimensional systems with particular emphasis on platinum compounds, chapter 2 deals with the synthesis of compounds of the type $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{R})_4][\text{PtCl}_4]$ ($\text{R}=\text{alkyl}$). In analogy to polymers, the introduction of long flexible side-chains ($\text{R}\geq\text{heptyl}$) led to an improved solubility in various organic solvents. Additionally, complexes with $\text{R}=\text{heptyl}$ up to tetradecyl were found to form gels. SAXS investigations of collapsed gels indicate a crystallization in a layer or a hexagonal structure. Their characteristic distance was shown to depend on the length of the side-chains and to correspond to distance between different platinum chains. The gels show such a high degree of intermolecular interactions that they can be oriented mechanically. Additionally, the compounds of the type $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{R})_4][\text{PtCl}_4]$ ($\text{R}=\text{alkyl}$) were shown to have a high molecular weight (>15000 g/mol) compared with other one-dimensional platinum compounds. As a partial oxidation of the platinum compounds should lead to an improved electrical conductivity, several methods were tried to oxidize the compounds. However, the complexes of the type $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{R})_4][\text{PtCl}_4]$ ($\text{R}=\text{alkyl}$) tend to transform into the thermodynamically more stable form *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_2\text{R})_2]$ under the rather severe chemical or thermic conditions required.

The third chapter focuses on the synthesis and the characterization of $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{R})_4][\text{PtCl}_4]$ with branched ligands ($\text{R}=\text{2-Ethylhexyl}$). These complexes show a physical behavior which is distinctly different from the complexes with linear side-chains. The introduction of branched side-chains ($\text{R}=\text{2-Ethylhexyl}$) prevents the formation of gels. Though the complex does not form gels, it was found to have a high molecular weight (ca. 400000 g/mol) in agreement with the high viscosity of the compound. In contrast to the complexes with linear alkyl side-chains, interestingly the compound with branched ligands was found to undergo a thermochromic transition.

The next chapter (chapter 4) is concerned with the synthesis and the characterization of platinum complexes containing bidentate ligands. The thermal and chemical transformation of $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{R})_4][\text{PtCl}_4]$ into the thermodynamically more stable form *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_2\text{R})_2]$ can be prevented by the introduction of bidentate ligands. Bidentate ligands were chosen which can easily be oxidized and which are stable in different oxidation states. X-ray crystallographic analyses revealed that also the complexes of the kind $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{R})_4][\text{Pt}(\text{MNT})_2]$ with R=octyl and ethyl form arrays of alternating cations and anions. The Pt-Pt interactions are weak and thus is the electrical conductivity low. X-ray crystallographic analysis of the oxidized complex $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{R})_4][\text{Pt}(\text{MNT})_2]_2$ with R=octyl shows the formation of dimeric $[\text{Pt}(\text{MNT})_2]$ anions. This compound is insulating and emits between 340 and 400 nm upon excitation with 320 nm.

Chapter 5 describes the synthesis, oxidation and the characterization of platinum compounds of the type $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{R})_4][\text{PtL}_2]$ with L=DMIT a bidentate ligand. The electrical conductivity (0.12 S/cm) of the oxidized compound is about three order of magnitude higher as that of $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Br}_{0.3}$ ($1.5 \cdot 10^{-4}$ S/cm). In contrast to the oxidation of the $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{R})_4][\text{Pt}(\text{DMIT})_2]$ complexes, oxidation of $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{R})_4][\text{Pt}(\text{MNT})_2]$ with R=Octyl is non-stoichiometric; i.e. partially oxidized compounds of the type $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{R})_4]_n[\text{Pt}(\text{DMIT})_2]_x$ (with n=0.1 or 0.65 and x=0 or 0.6) are obtained. Besides the good electrical conductivity compared with $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Br}_{0.3}$, the prototype of one-dimensional conductors with a one-dimensional metal chain, the oxidized complex $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{R})_4]_n[\text{Pt}(\text{DMIT})_2]_x$ shows a low-energy absorption in the NIR region, which indicates that this compound might be useful for the Q-switching dyes of lasers.

In chapter 6 it is demonstrated that the network structure of the gelled platinum compound $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{R})_4][\text{PtCl}_4]$ with R=Octyl is conserved when built into polymers (e.g. PMMA), even if only small quantities are used. By mechanical orientation in UHMW-PE an anisotropic composite with uniaxially oriented platinum chains could be designed. The electrical conductivities of the compounds of the type $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{R})_4][\text{PtCl}_4]$ are very low and so are the conductivities of the polymeric composites containing $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{R})_4][\text{PtCl}_4]$ with R=octyl. As partial oxidation of platinum compounds leads to increased electrical conductivity, various methods have been tried to oxidize $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{R})_4][\text{PtCl}_4]$. By contrast, composites containing the low molecular weight complex $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ and polyvinylalcohol could hardly be oriented by uniaxial stretching. Both compounds show increasing electrical conductivity with increasing platinum content currently, up to $\sim 10^{-5}$ S/cm.