

**Einfluß des Lösungsmittels auf das Redoxverhalten von
Tetrakis(triphenylphosphin)-platin(0), Tetrakis(triphenyl-
phosphin)-palladium(0) und Tetrakis(triphenyl-
phosphin)-nickel(0)**

Von

Peter Rechberger, Gerhard Gritzner und Viktor Gutmann

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Wien, Österreich

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 8. Juni 1976)

Solvent Effects on the Redox Behaviour of Tetrakis(triphenylphosphine)-platinum(0), Tetrakis(triphenylphosphine)-palladium(0) and Tetrakis(triphenylphosphine)-nickel(0)

The redox behaviour of tetrakis(triphenylphosphine)-platinum(0) [Pt(*TPP*)₄], tetrakis(triphenylphosphine)-palladium(0) [Pd(*TPP*)₄] and tetrakis(triphenylphosphine)-nickel(0) [Ni(*TPP*)₄] has been studied in N,N-dimethylformamide (*DMF*), dimethyl sulfoxide (*DMSO*), acetonitrile (*AN*), propanediol carbonate (*PDC*), N,N-dimethylthioformamide (*DMTF*) N-methylpyrrolidine-2-thione (*NMTP*) and nitromethane (*NM*). The platinum complex was found to undergo irreversible two electron oxidations with partial or complete loss of the ligands in all solvents but nitromethane. The palladium complex was also oxidized to the divalent form in the solvents studied except in *PDC* and *NM* where the complex was found to be polarographically inactive; Ni(*TTP*)₄ was reversibly or almost reversibly oxidized to a monovalent form in *DMF*, *AN* and *DMTF* followed by an irreversible oxidation to a divalent complex. Direct oxidation to the divalent form occurred in *DMSO*, no oxidation was observable in *NMTP* and *PDC*, decomposition took place in nitromethane. The half-wave potentials were recorded versus bisbiphenylchromium iodide (*BBCr*)I as an internal standard. The influence of the solvents on the redox behaviour and the dissociation of ligands is discussed.

Untersuchungen an Bistriphenylphosphinquecksilber(II)-perchlorat zeigten, daß die Koordination von Lösungsmittelmolekülen an noch freien Koordinationsstellen dieses Komplexes zu einer, durch das Donor-

verhalten der Lösungsmittel bedingten Verschiebung des Redoxpotentials führt¹. Im folgenden wird über das Redoxverhalten von Tetrakis(triphenylphosphin)-komplexen des Platins, Palladiums und Nickels in nichtwässrigen Lösungsmitteln berichtet. Wie in vorherigen Arbeiten wurden die Potentialwerte auf Bisbiphenylchrom(I)jodid als Referenzsystem bezogen.

Experimenteller Teil

Die exper. Methoden, die verwendeten Apparate und die Reinigung der Lösungsmittel wurden vor kurzem beschrieben^{1, 2}. Die Großflächenelektrolysen an Quecksilber wurden mit der vor kurzem veröffentlichten Anordnung durchgeführt^{3, 4}. Tetrakis(triphenylphosphin)-nickel(0) $[\text{Ni}(\text{TPP})_4]$ wurde, wie von *Lehmkuhl*^{5, 6} beschrieben, gewonnen. Die Darstellung von Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) $[\text{Pd}(\text{TPP})_4]$ durch Reduktion von PdCl_2 in *DMSO* in Gegenwart von Triphenylphosphin (*TPP*) mit $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ erfolgte nach *Coulson*⁷. Die Darstellung von Tetrakis(triphenylphosphin)-platin(0) $[\text{Pt}(\text{TPP})_4]$ erfolgte durch Reduktion von K_2PtCl_4 durch eine alkal. Äthanollösung in Gegenwart von *TPP* nach *Ugo, Cariani* und *La Monica*⁸. Die Darstellung des Bisbiphenylchromjodids wurde vor einiger Zeit beschrieben⁹. Als Leitsalz stand Et_4NClO_4 in Verwendung.

Da die angeführten Komplexe in Lösung extrem empfindlich gegenüber O_2 waren, mußten die Lösungen unter Reinststickstoff dargestellt werden. Das Überbringen der Lösungen von der Trockenkammer in die mit Reinst- N_2 gespülte polarographische Zelle erfolgte in gasdichten, mit einer Graduierung versehenen Injektionsspritzen mit eingekitteten Nadeln (Fa. Hamilton). Die Nadelspitze war dabei durch ein Stück Silikon-gummi verschlossen. An der Zelle war, wie im Prinzip bereits beschrieben³, ein Silikonseptum gasdicht angebracht. Nach Durchstechen des Septums wurde die Lösung in die Zelle eingebracht. Alle Messungen wurden bei $25 \pm 0,02^\circ$ durchgeführt.

Da die Halbwellenpotentiale der Oxidation der verwendeten Komplexe nicht allzuweit von dem Halbwellenpotential der Bisbiphenylchrom(I)welle entfernt waren und die Jodidwelle ebenfalls eine Auswertung der Wellen erschweren würde, wurden die Halbwellenpotentiale zuerst gegen Kalium(I) vermessen. In getrennten Experimenten wurde der Abstand der Halbwellenpotentiale der K^+ - und der Bisbiphenylchromwelle bestimmt.

Ergebnisse

Polarographische Untersuchungen von $\text{Pt}(\text{TPP})_4$ ergaben an der Quecksilbertropfelektrode in *DMF*, *DMSO* und *AN* zwei anodische Wellen. Die bei positiveren Potentialen liegende anodische Welle entspricht dem bereits beschriebenen Vorgang der Bildung von Bis(triphenylphosphin)-quecksilber(II)¹, die zweite anodische Welle der Oxidation des Platins von der nullwertigen zur zweiwertigen Form. Der Elektrodenvorgang war, wie aus den beim *Tomeš*-Test erhaltenen Wer-

Tabelle 1. *Polarographische Daten des Tetrakis(triphenylphosphin)platin(0) in 0,1M-Et₄NClO₄, bez. auf Bisbiphenylchrom(I)jodid*

Lösungsmittel	$E_{\frac{1}{2}}$, V	Tomeš-Test, mV	Elektrode*
N,N-Dimethylformamid (<i>DMF</i>)	+ 0,72	50	<i>QTE</i>
Dimethylsulfoxid (<i>DMSO</i>)	+ 0,72	50	<i>QTE</i>
Acetonitril (<i>AN</i>)	+ 0,68	70	<i>QTE</i>
Propandiolcarbonat (<i>PDC</i>)	+ 0,66	80	<i>RPE/QTE</i>
N,N-Dimethylthioformamid (<i>DMTF</i>)	+ 0,88	220	<i>RPE</i>
N-Methyl-2-pyrrolidinthion (<i>NMTP</i>)	+ 0,60	120	<i>RPE</i>
Nitromethan (<i>NM</i>)	inaktiv	—	<i>QTE/RPE</i>

* *QTE*: Quecksilbertropfelektrode, *RPE*: Rotierende Platinelektrode.

Tabelle 2. *Polarographische Daten des Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) in 0,1M-Et₄NClO₄, bez. auf Bisbiphenylchrom(I)jodid*

Lösungsmittel	$E_{\frac{1}{2}}$, V	Tomeš-Test, mV	Elektrode
<i>DMF</i>	+ 0,72	50	<i>QTE</i>
<i>DMSO</i>	+ 0,72	50	<i>QTE</i>
<i>AN</i>	+ 0,71	80	<i>QTE</i>
<i>DMTF</i>	+ 0,61	200	<i>RPE</i>
<i>NMTP</i>	+ 0,63	170	<i>RPE</i>
<i>PDC</i>	inaktiv	—	<i>QTE/RPE</i>
<i>NM</i>	inaktiv	—	<i>QTE/RPE</i>

ten hervorgeht, irreversibel, der Grenzstrom diffusionsbedingt. Die Halbwellenpotentiale der Oxidation des Pt-Komplexes sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Messungen der *i* vs. *t*-Kurven zeigten in *AN* im ansteigenden Teil der polarographischen Welle sowohl bei der Triphenylphosphinwelle als auch bei der Welle der Oxidation des Platin-Komplexes an der Quecksilbertropfelektrode eine Überlagerung des Oxidationsvorganges durch Adsorptionserscheinungen.

In *PDC* konnte sowohl an der Quecksilbertropfelektrode als auch an der rotierenden Platinelektrode eine irreversible, der Oxidation des Pt-Komplexes entsprechende Welle gefunden werden.

Das Verhältnis der Wellenhöhe der Triphenylphosphinwelle zur Wellenhöhe der Platinoxidation betrug in *DMF*, *PDC* und *AN* 1 : 1, in *DMSO* 2 : 1.

In *DMTF* und *NMTP* kam es nur an der rotierenden Platinelektrode zur Ausbildung einer anodischen Welle, die der Oxidation des Pt(0)-

Komplexes zur zweiwertigen Form entspricht. Der Grenzstrom war in den drei Lösungsmitteln diffusionsbedingt, der Elektrodenvorgang irreversibel. In *NM* war das $\text{Pt}(\text{TTP})_4$ weder in dem an der rotierenden Platinelektrode noch in dem an der Quecksilbertropfelektrode zugänglichen Potentialbereich polarographisch aktiv.

Das polarographische Verhalten des $\text{Pd}(\text{TPP})_4$ war dem des $\text{Pt}(\text{TPP})_4$ ähnlich. An der Quecksilbertropfelektrode trat, neben der Welle der Oxidation des Pd-Komplexes zur zweiwertigen Form, die Triphenyl-

Tabelle 3. *Polarographische Daten des Tetrakis(triphenylphosphin)-nickel(0) in 0,1M-Et₄NCIO₄, bez. auf Bisbiphenylchrom(I)jodid*

Lösungsmittel	Reaktion	$\frac{E_{1/2}}{V}$	Tomeš-Test, mV	Elektrode
<i>DMF</i>	0 → 1	— 0,01	80	<i>QTE</i>
	1 → 2	+ 0,39	irr	<i>QTE</i>
<i>AN</i>	0 → 1	— 0,04	55	<i>QTE</i>
	1 → 2	+ 0,43	irr	<i>QTE</i>
<i>DMTF</i>	0 → 1	+ 0,44	56	<i>RPE</i>
	1 → 2	—	—	<i>RPE</i>
<i>NMTP</i>	—	inaktiv	—	<i>RPE</i>
<i>DMSO</i>	0 → 2	+ 0,28	50	<i>QTE</i>
<i>PDC</i>	—	inaktiv	—	<i>QTE/RPE</i>

phosphinwelle auf (Tab. 2). In *PDC* und *NM* wurden keine dem Pd-Komplex zuzuordnenden Wellen beobachtet, doch war der Komplex in beiden Lösungsmitteln beständig. In *NM* und *PDC* treten an der Quecksilbertropfelektrode nur die Wellen des Triphenylphosphins auf. In *AN*, *DMF* und *DMSO* waren ebenfalls neben den der Oxidation des Pd-Komplexes entsprechenden Wellen die dem Triphenylphosphin zuzuordnenden Wellen zu beobachten. Das Verhältnis der Welle des Pd-Komplexes zur Triphenylphosphinwelle betrug in *AN* und *DMF* 1 : 1, in *DMSO* 1 : 2. In *DMTF* und *NMTP* wurden nur an der rotierenden Platinelektrode die dem Pd-Komplex entsprechenden Wellen beobachtet. Der Grenzstrom aller, sowohl an der Quecksilbertropfelektrode als auch an der rotierenden Platinelektrode auftretenden Wellen, war diffusionsbedingt.

Tetrakis(triphenylphosphin)-nickel(0) ergab in *AN* an der Quecksilbertropfelektrode drei Wellen (Abb. 1). Die bei negativsten Potentialwerten liegende Welle entsprach einem reversiblen diffusionsbedingten Einelektronenvorgang, nämlich der Oxidation zum Komplex des einwertigen Nickels. Auf diese Welle folgte die Oxidation des einwertigen zum zweiwertigen Nickelkomplex. Die steile, asymmetrische Form dieser

Welle war, wie i vs. t -Messungen während der Lebensdauer von Einzeltropfen ergaben, von einem Adsorptionsvorgang überlagert, der Grenzstrom dieser Welle war jedoch diffusionsbedingt. Die positivste der drei Wellen entsprach der Triphenylphosphinwelle. An der rotierenden

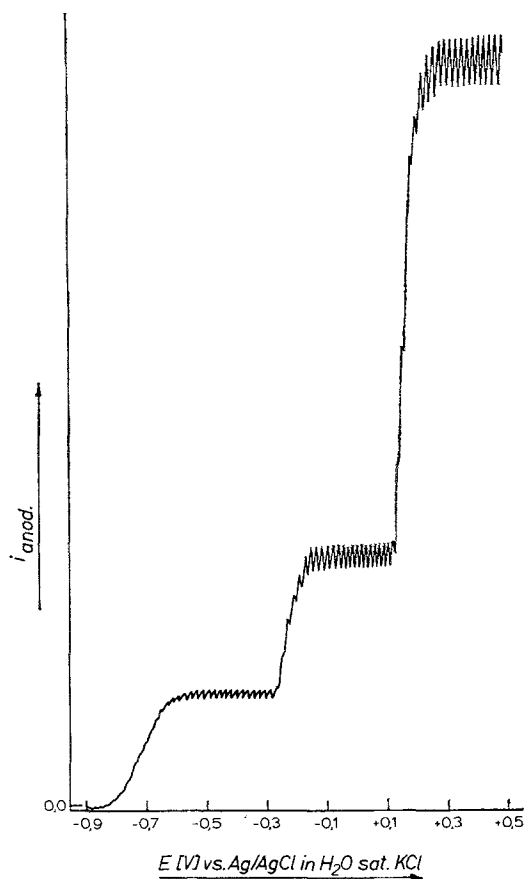


Abb. 1. Polarographische Wellen der Oxidation von $\text{Ni}(\text{TPP})_4$ in Acetonitril an der Quecksilbertropfelektrode

Platinelektrode wurden eine reversible, der Oxidation zur einwertig positiven Form des Komplexes entsprechende und eine flache irreversible, der Oxidation des einwertig positiven Komplexes entsprechende Welle gefunden. Die Höhen der beiden, der Oxidation von Ni-Komplexen zugeordneten Wellen waren gleich, die Triphenylphosphinwelle war viermal so hoch wie eine der Ni-Wellen.

Messungen, die mittels des *Kalousek*-Umschalters und der cyclischen Voltammetrie durchgeführt wurden, bestätigten die Reversibilität der

Oxidation des Ni^0 -Komplexes und die Irreversibilität der Oxidation des Ni^+ -Komplexes. Das Verhalten des $\text{Ni}(\text{TPP})_4$ in *DMF* war dem Verhalten in *AN* ähnlich. Es traten drei Wellen an der Quecksilbertropfelektrode auf, doch war die Oxidation des Ni^0 -Komplexes zum Ni^+ -Komplex leicht irreversibel. Die Oxidation des Ni^+ -Komplexes war wie in *AN* von Adsorptionsvorgängen überlagert. Das Verhältnis der Wellenhöhen zueinander war wie in *AN*.

Die Oxidation des $\text{Ni}(\text{TPP})_4$ in *DMSO* führte direkt zur zweiwertigen Form des Nickels. Die diesem Vorgang entsprechende Welle war irreversibel und diffusionsbedingt. An der Quecksilbertropfelektrode kann neben der Welle des Ni -Komplexes auch die Triphenylphosphinwelle beobachtet werden, das Höhenverhältnis betrug 1 : 2. In *PDC* konnte an der Quecksilbertropfelektrode nur die Triphenylphosphinwelle, an der rotierenden Platinelektrode bis 2 V gegen *BBCr* überhaupt keine Welle beobachtet werden. In *NM* wird der Nickelkomplex zersetzt.

Da die Oxidation des Quecksilbers in *DMTF* bei negativeren Potentialen als die Oxidation des $\text{Ni}(\text{TPP})_4$ liegt, konnte nur an der rotierenden Platinelektrode und der rotierenden glasartigen Kohleelektrode die Oxidation des Komplexes zur einwertigen Form studiert werden. Die Oxidation der einwertigen Form des Komplexes konnte wegen der bei + 1,1 V gegen *BBCr* einsetzenden Oxidation des Lösungsmittels nicht gemessen werden. In *NMTP* wurden an den in dieser Arbeit verwendeten Elektroden keine polarographische Wellen erhalten.

Versuche, $\text{Ni}(\text{TPP})_4$ durch elektrolytische Reduktion an der Quecksilberelektrode von Nickelperchlorat in der bereits beschriebenen Anordnung in Gegenwart von Triphenylphosphin darzustellen, waren nur in Acetonitril erfolgreich. In *PDC*, *DMF*, *DMSO* wurde ein grauer Niederschlag von metallischem Nickel erhalten. *DMTF* reagierte mit Nickelperchlorat und mußte daher ausgeschlossen werden.

Die Großflächenelektrolyse an einer Quecksilberelektrode wurde herangezogen, um in *AN* und *DMTF* den einwertigen Komplex des Nickels in polarographischen Konzentrationen darzustellen. Das Halbwellenpotential und die logarithmische Analyse der kathodischen Welle des einwertigen Nickels stimmten mit den Daten der entsprechenden anodischen Welle überein. Der einwertige und der nullwertige Komplex zersetzte sich in allen drei Lösungsmitteln rasch.

Diskussion

Die Oxidation der Platin- und Palladiumkomplexe verläuft in allen untersuchten Lösungsmitteln irreversibel. Daher können die Halbwellenpotentiale nicht mit ΔG -Werten korreliert und Aussagen über den Lösungsmiteleinfluß auf das Redoxverhalten nur in eingeschränktem

Maße gemacht werden. An der Quecksilbertropfelektrode treten Wellen auf, die der Bildung von Bis(triphenylphosphin)-quecksilber(II) entsprechen. Dies zeigt die Substitution von *TPP*-Liganden durch Lösungsmittelmoleküle an. Im Falle des Platinkomplexes werden in *DMF*, *PDC* und *AN* zwei und in *DMSO* alle vier Liganden ausgetauscht. Der Palladiumkomplex gibt in *DMF* und *AN* zwei und in *DMSO* vier Liganden ab.

Triphenylphosphin ist um so stärker an das Koordinationszentrum gebunden, je stärker dessen π -Elektronendonatoreigenschaften sind. Es bildet mit Pt und Pd in der Oxidationszahl 0 stabilere Komplexe, als in der Oxidationsstufe +II. Daher ist anzunehmen, daß Ersatz der Triphenylphosphinliganden durch σ -gebundene Lösungsmittelmoleküle in der höheren Oxidationsstufe erleichtert wird.

Die Oxidation des $\text{Ni}(\text{TPP})_4$ zum Ni^{++} -Komplex erfolgt in *DMSO* in einer Stufe, in *DMF*, *AN* und *DMTF* in zwei Stufen. Die Oxidation zum Ni^+ -Komplex erfolgt in einem reversiblen (*AN*, *DMTF*) oder nahezu reversiblen Einelektronenübergang (*DMF*). Die Halbwellenpotentiale der Oxidation des $\text{Ni}(\text{TPP})_4$ zum Ni^+ -Komplex werden daher als E_{BBCr}^* bezeichnet¹³. Die geringe Zahl der untersuchten Lösungsmittel, in denen der Übergang $\text{Ni}^0 \rightarrow \text{Ni}^+$ beobachtet werden konnte, erlaubt nur begrenzte Aussagen über den Lösungsmiteleinfluß auf das E_{BBCr}^* . Die Verschiebung des E_{BBCr}^* -Wertes von 0,48 V zwischen *DMTF* und *AN* dürfte jedoch zu groß sein, um durch Lösungsmittelleffekte — verteilt auf die 12 Phenylgruppen — in äußerer Sphäre erklärt zu werden¹³. Möglicherweise liegen in *DMF*, *DMTF* und *AN* Ni-Komplexe vor, die schon in der Oxidationszahl Null sowohl Lösungsmittelmoleküle als auch *TPP* als Liganden enthalten.

Wie schon bei den Platin- und Palladiumkomplexen ist auch beim Nickel(II)-komplex der Verlust von zwei *TPP*-Liganden in *AN*, *DMF* und *DMSO* auf Grund der Stufenhöhe der $\text{Hg}(\text{TPP})_2^{++}$ -Welle eindeutig feststellbar.

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich wird für die Unterstützung dieser Arbeit im Rahmen des Projektes 1969 gedankt.

Literatur

- ¹ G. Gritzner, P. Rechberger und V. Gutmann, Mh. Chem. **107**, 809 (1976).
- ² P. Rechberger, Dissertation, Technische Universität Wien (1976).
- ³ G. Gritzner, Mh. Chem. **107**, 1055 (1976).
- ⁴ G. Gritzner, K. Danksagmüller und V. Gutmann, J. Electroanal. Chem. **17**, 177 (1976).
- ⁵ H. Lehmkuhl, W. Leuchte und W. Eisenbach, Ann. Chem. **1973**, 692.

- ⁶ *H. Lehmkuhl* und *W. Leuchte*, *J. Organometal. Chem.* **1970**, 23, C 30.
⁷ *D. R. Coulson*, *Inorg. Synth.* **13**, 121 (1972).
⁸ *R. Ugo*, *F. Cariati* und *G. La Monica*, *Inorg. Synth.* **11**, 105 (1968).
⁹ *V. Gutmann* und *G. Peychal-Heiling*, *Mh. Chem.* **100**, 813 (1969).
¹⁰ *K. A. Jensen*, *Z. anorg. Chem.* **229**, 225 (1936).
¹¹ *G. B. Kauffman* und *L. A. Teeter*, *Inorg. Synth.* **7**, 245 (1963).
¹² *G. W. Parshall*, *Inorg. Synth.* **12**, 27 (1970).
¹³ *G. Gritzner*, *Mh. Chem.* **107**, 1499 (1976).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. G. Gritzner
Institut für Anorganische Chemie
Technische Universität Wien
Getreidemarkt 9
A-1060 Wien
Österreich