

INFRARED SPECTRA OF SOME TETRAMMINEPALLADIUM(II) COMPOUNDS

L. Šoptrajanova and B. Šoptrajanov

Hemiski fakultet, Univerzitet „Kiril i Metodij“ — Skopje

The ir spectra of four tetramminepalladium(II) compounds have been recorded and the characteristic features of some of the bands are discussed. Spectra-structure correlations are sought.

Ammine complexes are among the best known coordination compounds and it is only natural that they have been extensively studied by various methods, including ir spectroscopy [1]. There are several ir spectroscopic studies on tetramminepalladium(II) complexes as well [1], but it appears that the majority of workers have been dealing with either halide (mainly chloride) or tetrahalopalladate salts ($[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4] [\text{PdCl}_4]$ is known as Vauquelin Red Salt, VRS). In view of our continuous interest in the chemistry and spectroscopy of Pd(II) compounds (mainly palladium acetate and its derivatives [2—4]) on the one hand and of compounds (conveniently labelled *bicomplexes*) containing complex (ammine or ethylenediamine) cations *and* complex (cyanide) anions [5, 6] on the other, we decided to prepare acetate and tetracyanonickelate complexes containing $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]$ cations and to study their ir spectra. Since VRS is also a bicomplex, it was decided to reinvestigate its spectrum as well, whereas the recent crystallographic study [7] suggesting that the water molecules in $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4] \text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ are disordered was the reason to conclude, for the time being, the list of investigated compounds with this one, paying particular attention to the spectral regions in which the internal and librational bands of water are expected to appear.

EXPERIMENTAL

The studied compounds were prepared by known methods [8] or their adaptation, except for the tetracyanonickelate bicomplex which was obtained by mixing equimolar solutions of tetramminepalladium chloride and $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$. The white tetramminepalladium acetate was prepared by

evaporating an ammonia solution of palladium acetate which, itself, was prepared by the method of Stephenson *et al.* [9]. On standing it turns yellow, apparently as a result of partial loss of ammonia.

The ir spectra were recorded on a Perkin—Elmer 521 instrument as KBr pressed discs. The liquid-nitrogen temperature (LNT) spectra were obtained using a VLT-2 variable-temperature cell (RIIC-London).

RESULTS AND DISCUSSION

The most conspicuous feature in the spectrum of $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Fig. 1), as far as the regions of absorption by the water molecules are concerned, is the broadening of the spectrum below 650 cm^{-1} quite reminiscent of the similar feature of zeolitic water. No clearly defined librational maxima could be detected on this broad band and this seems to be in agreement with the crystallographic inference of a random displacement of the water molecules around their mean positions.

In the stretching region the bands are also broad, even at LNT (Fig. 2), despite their relatively high frequency and the possibility [7] of formation of only weak hydrogen bonds. Rather similar, in this region, is the spectrum of the acetate compound (Fig. 2), but there are, in its case, several clearly visible features in the water librational region (Fig. 3). It would, therefore, appear that the water molecules in the structure of this compound are ordered. Quite surprising, in this spectrum, is the low intensity of the band around 1230 cm^{-1} originating from the δ_s mode of the ammonia molecules, whereas the rocking (ρ) NH_3 mode appears as a split band between 850 and 800 cm^{-1} . The splitting to at least *three* components is more apparent in the LNT spectrum (Fig. 4). The splitting of the corresponding band in the case of VRS is much less pronounced, whereas in the case of the tetracyanonickelate bicomplex two separate bands are seen in the room-temperature spectrum (Fig. 5) and are further split at LNT (Fig. 4). In fact, for an idealized D_{4h} symmetry of the square-planar $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]$ ion, *two* ir active $\rho(\text{NH}_3)$ bands are expected to appear, although frequently (e. g. in the room-temperature spectrum of VRS) only one is seen. The pronounced splitting of the corresponding bands in the spectrum of the tetracyanonickelate bicomplex (clearly split in this case is not only $\rho(\text{NH}_3)$ but also $\delta_s(\text{NH}_3)$, as seen in Fig. 5) indicates a considerable reduction of the $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]$ cation symmetry (below C_{4v} and C_{4h}) and/or existence of non-equivalent tetramminopalladium ions in the structure of the bicomplex. The existence, in the cyanide stretching region of the spectrum of this compound, of four clearly defined bands (Fig. 6) shows that not only the cations but also the anions are of low symmetry and/or crystallographically and structurally non-equivalent.

It should be noted that the frequency of the $\rho(\text{NH}_3)$ band in the spectrum of the acetate (containing *univalent* anions) is *higher* than that found

in the spectrum of VRS in which the anion is *divalent**, contrary to the generalization of Müller and Baran [10] that the rocking NH_3 frequency should increase with increasing charge on the anion.

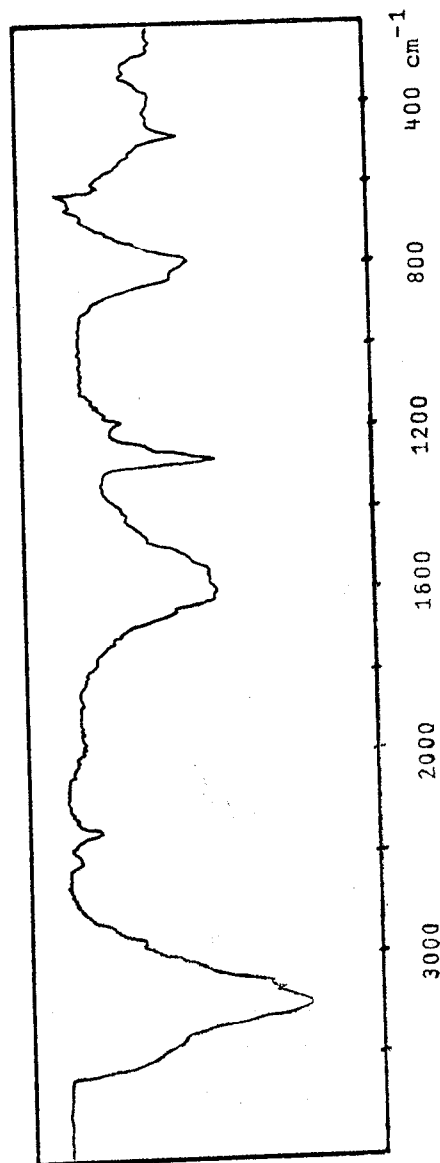


Fig. 1. Infrared spectrum of $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

*The components of this vibration in the spectrum of the tetracyanonickelate bicomplex fall in the regions where those of the acetate and of VRS (around 820 and 780 cm^{-1} respectively) appear, this being perhaps in line with the notion of non-equivalent ions.

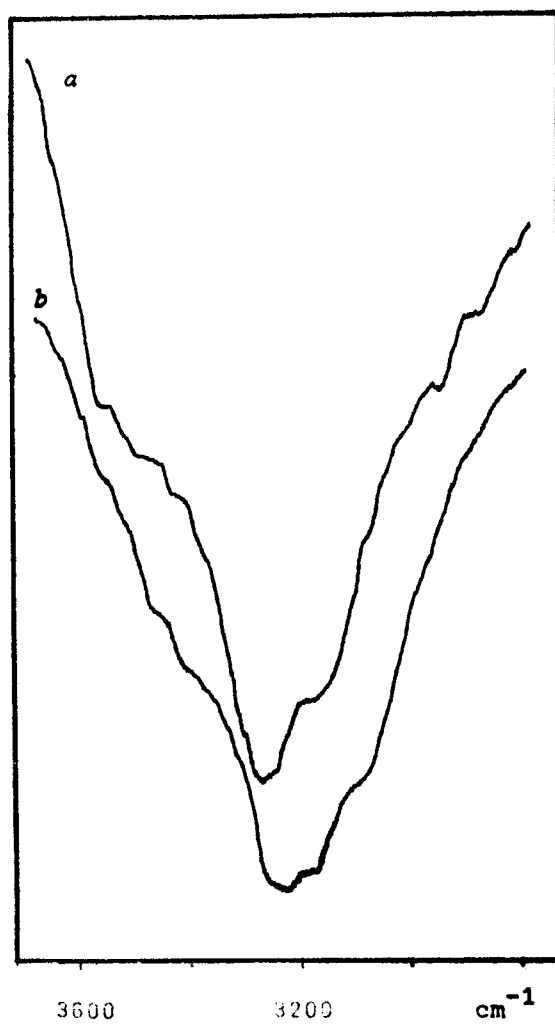


Fig. 2. The OH stretching region in the LNT spectra of
 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4] \text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (a)
and $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4] \text{Ac}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (b)

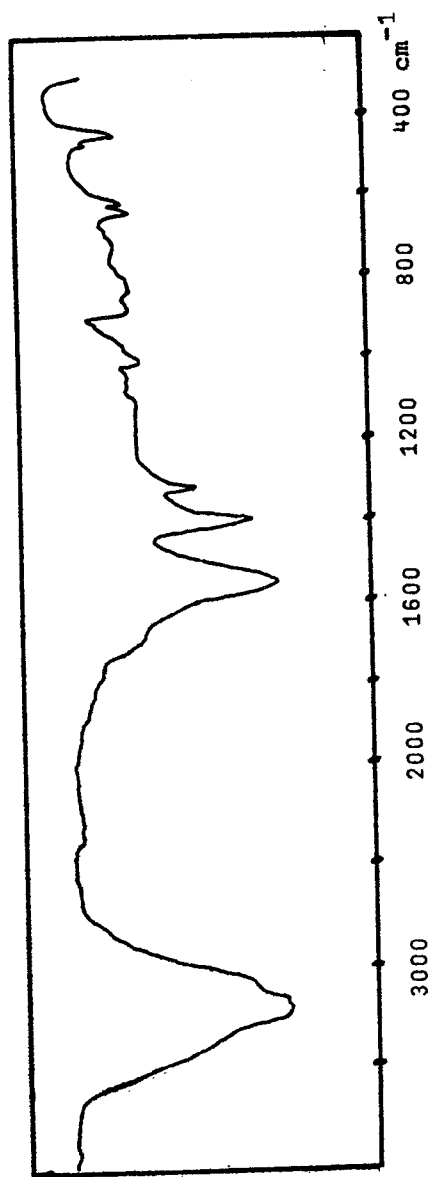


Fig. 3. Infrared spectrum of $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4] \text{Ac}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$



Fig. 4. The rocking (ρ) NH_3 region in the LNT spectra of:
[Pd(NH₃)₄]Ac₂ · xH₂O (a)
[Pd(NH₃)₄] [PdCl₄] (b)
[Pd(NH₃)₄] [Ni(CN)₄] (c)

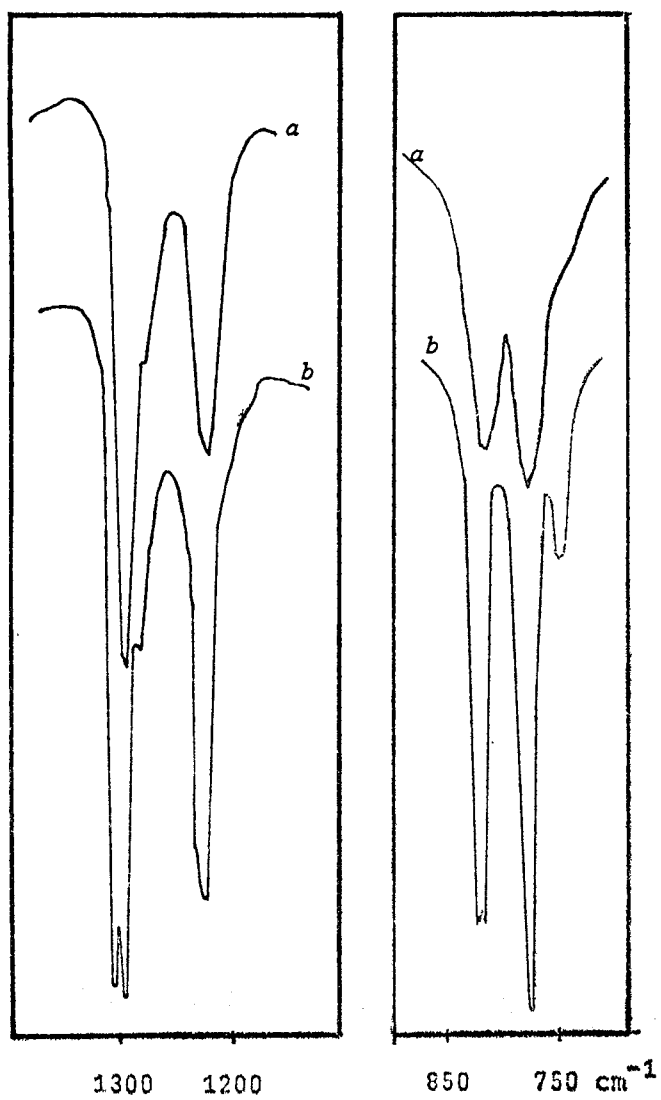


Fig. 5. The $\delta_s(\text{NH}_3)$ and $\phi(\text{NH}_3)$ regions in the room-temperature (a) and LNT spectra (b) of $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Ni}(\text{CN})_4]$

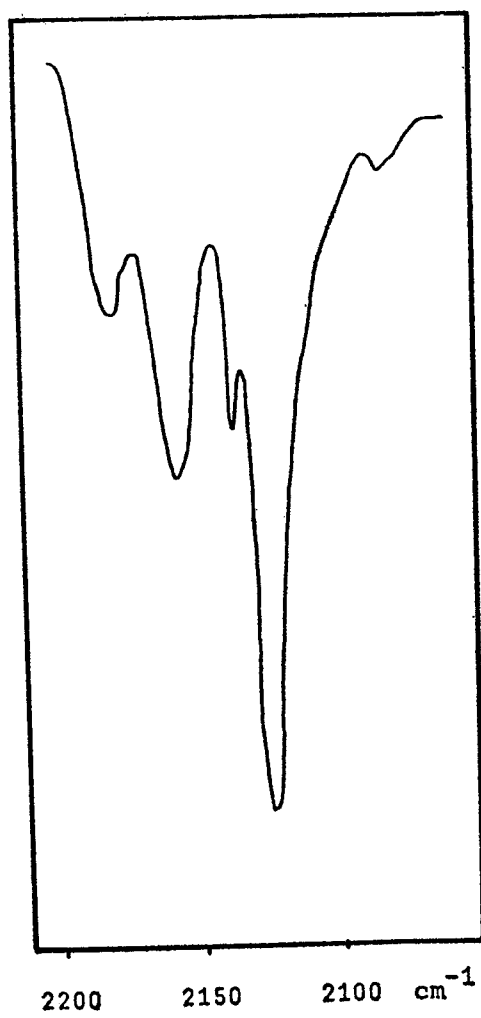


Fig. 6. The C≡N stretching region in the spectrum of
 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Ni}(\text{CN})_4]$

REFERENCES

1. K. H. Schmidt and A. Müller, *Coord. Chem. Rev.* **19**, 41 (1976) and references therein.
2. L. Šoptrajanova, *M. S. Thesis*, University of Belgrade, 1975.
3. V. Vajgand and L. Šoptrajanova, *4th Conference of Chemists and Technologists of Macedonia, Abstracts*, p. 28, Skopje, 1974; *5th Conference of Chemists and Technologists of Macedonia, Abstracts*, pp. 45, 47, Skopje, 1975.
4. L. Šoptrajanova and B. Šoptrajanov, *2nd Yugoslav Congress of Industrial Chemistry, Abstracts*, II—47, Skopje, 1976.
5. B. Šoptrajanov, M. Kostova and L. Projčeva, *3rd Yugoslav Congress of Pure and Applied Chemistry, Abstracts*, I—31, Ljubljana, 1972.
6. L. Projčeva and B. Šoptrajanov, *Bull. Chem. Technol. Macedonia* **1**, C57 (1974).
7. J. D. Bell, J. C. Bowles, H. J. Cumming, D. Hall, and R. V. Holland, *Acta Crystallogr.* **B32**, 634 (1976).
8. P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Vol. XIX, Masson, Paris, 1958.
9. T. A. Stephenson, S. M. Morehouse, A. R. Powell, J. P. Heffer, and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1965**, 3632.
10. A. Müller and E. J. Baran, *J. Mol. Struct.* **15**, 283 (1973).

ИНФРАЦРВЕНИ СПЕКТРИ НА НЕКОИ ТЕТРАМИНПАЛАДИУМ (II) СОЕДИНЕНИЈА

Л. Шоптрајанова и Б. Шоптрајанов

Хемиски факултет, Универзитет „Кирил и Методиј“ — Скопје

Снимени се инфрацрвените спектри на неколку соединенија што го содржат комплексниот тетраминпаладиум(II) јон, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Во врска со нашиот постојан интерес за хемијата и спектроскопијата на паладиумови соединенија (пред сè паладиум ацетат и неговите деривати) од една страна и соединенијата што содржат комплексен катјон и комплексен анјон (што згодно може да се наречат бикомплекси) од друга, за испитување беа одбрани соединенијата $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Ac}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$, $\text{pd}(\text{NH}_3)_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, а беше решено да се преиспита и спектарот на монохидратот на тетраминпаладиум (II) хлоридот. Спектарот на водата (особено во подрачјето на либрационите модови) кај последново соединение е во согласност со предложената претпоставка за статистичко изместување на молекулите вода од нивните рамнотежни положби во структурата, додека кај хидратот на ацетатното соединение изгледа постои среденост на молекулите вода. Забележително е расцепувањето на лентата

што потекнува од нишалната (*rocking*) вибрација на молекулите од координиран амонијак кај ацетатното и, особено, кај тетрацијаноникелатното соединение. Постоенето, во последниов случај, на мошне јасно забележливо расцепување и на лентата што потекнува од симетричната NH_3 деформација укажува на фактот дека или симетријата на комплексниот $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ јон е значително снижена (под C_{4v} или C_{4h}) или, пак, во структурата постојат нееквивалентни тетрамминпаладиум(II) јони. Последново изгледа поверојатно, бидејќи двете компоненти на нишалната NH_3 вибрација (на ниска температура се забележува и дополнително цепенје) се наоѓаат во подрачјата (околу 820 и 780 cm^{-1}) во кои се јавуваат лентите од истиот мод кај ацетатното соединение од една страна и кај тетрахлоропаладатот, од друга. Изгледот на лентите во валентната цијанидна област на спектарот на $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ покажува дека не само катјоните, туку и ањоните се со ниска симетрија и/или нееквивалентни. Треба да се забележи дека фреквенцијата на $\nu(\text{NH}_3)$ модот кај ацетатот е *повисока* одошто кај тетрахлоропаладатот, во спротивност со генерализацијата што била направена дека оваа фреквенција треба да *расије* со зголемување на полнежот на ањонот.

што потекнува од нишалната (*rocking*) вибрација на молекулите од координиран амонијак кај ацетатното и, особено, кај тетрацијаноникелатното соединение. Постојењето, во последниов случај, на мошне јасно забележливо расцепување и на лентата што потекнува од симетричната NH_3 деформација укажува на фактот дека или симетријата на комплексниот $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ јон е значително снижена (под C_{4v} или C_{4h}) или, пак, во структурата постојат нееквивалентни тетрамминпаладиум(II) јони. Последново изгледа поверојатно, бидејќи двете компоненти на нишалната NH_3 вибрација (на ниска температура се забележува и дополнително цепенје) се наоѓаат во подрачјата (околу 820 и 780 cm^{-1}) во кои се јавуваат лентите од истиот мод кај ацетатното соединение од една страна и кај тетрахлоропаладатот, од друга. Изгледот на лентите во валентната цијанидна област на спектарот на $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ покажува дека не само катјоните, туку и ањоните се со ниска симетрија и/или нееквивалентни. Треба да се забележи дека фреквенцијата на $\nu(\text{NH}_3)$ модот кај ацетатот е *повисока* одошто кај тетрахлоропаладатот, во спротивност со генерализацијата што била направена дека оваа фреквенција треба да *расије* со зголемување на полнежот на ањонот.