

АЦЕТАТНИ КОМПЛЕКСИ НА ПАЛАДИУМ(II)

Л. Шоптрајанова

Институт за хемија, Природно-математички факултет, Скопје

Комплексните соединенија на паладиум се веќе подолго време предмет на нашите изучувања. Во овој преглед направен е краток пресек низ испитувањата на некои од ацетатните комплекси на паладиум(II).

Работата на ова поле е започната со приготвувањето на паладиум(II) ацетат /1/, соединение што, според принципот на Pearson /2/, е од типот мека киселина (Pd^{2+} -јоните) и тврда база (ацетатните лиганди). Паладиум ацетатот, инаку, се користи како катализатор во ред каталитички процеси што се одвиваат во средина на глацијална оцетна киселина, доста често во присуство на алкални ацетати. Како што покажале резултатите од изучувањето на кристалната структура на паладиум ацетатот /3/, ова соединение кристализира во моноклиничната система, во просторната група $P2_1/n$. Во елементарната ќелија има две нееквивалентни (но многу слични) тримерни единици $Pd_3(CH_3COO)_6$ и една молекула вода, поради што составот му се пишува како $2[Pd_3(CH_3COO)_6] \cdot H_2O$. Во секоја тримерна единица, трите паладиумови атоми се распоредени во вид на триаголник, а меѓусебно се премостени со шест ацетатни лиганда. Инфрацрвениот спектар е во согласност со најдените структурни карактеристики/4/. Така, раздвојувањето на лентите што потекнуваат од антисиметричните и симетричните валентни COO вибрации ($\Delta\nu=235\text{ cm}^{-1}$), како и местоположбата на тие ленти ($\nu_{as}(COO)\approx 1605\text{ cm}^{-1}$, $\nu_s(COO)\approx 1370\text{ cm}^{-1}$) се такви какви што се очекува да бидат за бидентатни, мостовно врзани, ацетатни лиганди /5/. Водата, пак, чија структурна улога не е јасна, дава две слабо интензивни ленти на висока фреквенција (на околу 3655 и 3570 cm^{-1}).

Изучувајќи го влијанието на ацетатите на натриум, калиум и амониум (супстанции што може да бидат присутни при одвивањето на каталитичките процеси во глацијална оцетна киселина) врз стабилнос-

та на паладиум ацетатот, заклучено е дека, при дадени експериментални услови (од кои особено битни се концентрацијата на алкалниот ацетат и времетраењето на неговото дејство врз катализаторот), тримерниот паладиум ацетат се трансформира во димерен ацетатен комплекс со состав $M_2[Pd_2(CH_3COO)_6]$, односно, при голем вишок на алкален ацетат, во мономерен терацетатен комплекс $M_2[Pd(CH_3COO)_4]$ /6/. Поради тоа што и димерниот паладиум ацетат покажува каталитички својства, можно е, регулирајќи ја концентрацијата на алкалниот ацетат во реакционата средина, да се обезбеди присуство на попогодната, за даден случај, форма на ацетатниот комплекс.

Димерниот комплекс е изолиран во чиста состојба што овозможи да се испитаат некои негови својства, а преку снимениот инфрацрвен спектар да се потврди постоењето на монодентатни и на бидентатни ацетатни лиганди во неговата структура. Тоа, пак, овозможи да претпоставиме дека и во овој комплекс конфигурацијата на лигандите околу паладиумовиот атом е квадратно планарна. Во цврста состојба беше добиен и мономерниот тетрацетатен комплекс кој, и покрај настојувањата, не беше можно да се оддели од алкалните ацетати што беа присутни во голем вишок.

Реакцијата меѓу паладиум ацетат и натрим, калиум, односно, амониум ацетат беше следена спектрофотометриски во средина на глацијална оцетна киселина /6/ и во смеса од анхидрид на оцетна киселина и глацијална оцетна киселина /7/. Се покажа дека, независно од природата на реакционата средина, реакцијата оди, квалитативно гледано, на ист начин. Различни се, меѓутоа, молскиот однос на реактантите и времето, потребни за постигнување на конечната рамнотежа.

Снимените UV-VIS спектри покажуваат постоење на јасно изразена изобестичка точка, што укажува дека во интервалот на концентрации на алкалните ацетати со кои беше работено (концентрацијата на алкалниот ацетат варираше од $0,020 \text{ mol/dm}^3$, до $0,110 \text{ mol/dm}^3$, при концентрација на паладиум ацетат $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) во рамнотежа се наоѓаат само два молекулски вида (тоа, очигледно, се тримерниот и димерниот паладиум ацетат). Резултатите од спектрофотометриските мерења беа искористени за да се процени вредноста на класичната константа на рамнотежа (K_c) за реакцијата на трансформа-

ција на тримерната форма на комплексот во димерна. Најдено беше дека оваа константа (кога алкалниот ацетат, на пример, е калиум ацетат) изнесува $(3,075 \pm 0,606) \cdot 10^3 \text{ mol}^{-5} \cdot \text{dm}^{15}$, кога средината е глацијална оцетна киселина, односно, $(2,074 \pm 0,597) \cdot 10^3 \text{ mol}^{-5} \cdot \text{dm}^{15}$ кога се работи во смеса од анхидрид на оцетна киселина и глацијална оцетна киселина. Резултатите беа и подробно статистички третирали. Најдените вредности за константите на рамнотежа се во согласност со оние најдени од други истражувачи /8/, за слични реакциони средини.

Изолирани беа, во цврста состојба, и неколку амински адукти на палладиум ацетат во кои, според резултатите од елементарната анализа, односот Pd : амин : ацетат е 1 : 2 : 2. Инфрацрвените спектри на изолираните соединенија можеше да бидат целосно интерпретирани тргнувајќи од извршената асигнација на спектарот на палладиум ацетат и постојните асигнации за спектрите на соодветните амини.

ЛИТЕРАТУРА

1. T.A. Stephenson, S.M. Morehouse, A.R. Powell, J.R. Heffer, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, 1965, 3632.
2. R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3533
3. A.C. Skapski, M.L. Smart, *Chem. Comm.*, 1970, 658
4. L. Šoptrajanova, B. Šoptrajanov, *J. Mol. Struct.*, , 1988
(ќе биде објавено)
5. G.B. Deacon, R.J. Philips, *Coord. Chem. Rev.*, 33 (1980) 227
6. Л. Шоптрајанова, Докторска дисертација, Хемиски факултет, Скопје, 1981
7. К. Јанковска, Магистерска работа, Технолошки факултет, Скопје, 1982
8. R.N. Pandey, P.M. Henry, *Can. J. Chem.*, 52 (1974) 1241

-L-

SUMMARY

ACETATE COMPLEXES OF PALLADIUM(II)

L. Šoptrajanova

Palladium(II) acetate in glacial acetic acid (where, most probably, it is trimeric as is in the solid state) reacts with sodium, potassium and ammonium acetate to form at first a dimeric $M_2[Pd(CH_3COO)_6]$ complex. The dimer was isolated in the solid state and its infrared spectrum was recorded and interpreted (the spectrum of the solid palladium(II) acetate was also studied and interpreted). At very high CH_3COO concentrations the reaction proceeds towards formation of a monomeric species, which, however, could not be isolated because of the presence of large quantities of unreacted alkaline acetate.

The reactions with alkaline acetates in glacial acetic acid and in the mixtures acetic anhydride and glacial acetic acid were followed spectrophotometrically and the equilibrium constants of the trimer-to-dimer reaction were estimated.

Amine adducts of palladium(II) acetate were isolated and their infrared spectra were studied.