

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

**1,6-DİAMİNOHEKZAN METAL(II) TETRASYANONİKEL KONAK-KONUK
BİLEŞİKLERİNİN FTIR SPEKTROSKOPİSİYLE İNCELENMESİ:
M(C₆H₁₆N₂)Ni(CN)₄.nG (M=Ni, Cd veya Co; G=Toluen, Bifenil veya Anilin)**

Güneş S. KÜRKÇÜOĞLU¹, Aytül KANAT²

ÖZ

Bu çalışmada, Hofmann tipi M(C₆H₁₆N₂)Ni(CN)₄.nG (M= Ni, Cd veya Co; G= Toluen, Bifenil veya Anilin; n= konuk sayısı) konak-konuk bileşikler kimyasal yollardan elde edilmiştir. Elde edilen bu bileşiklerin kırmızı altı spektrumları 4000 cm⁻¹-400 cm⁻¹ spektroskopik bölgesinde kaydedilmiş, ligand molekülün Ni(CN)₄²⁻ iyonunun ve konuk moleküllerin titreşim dalga sayıları belirlenmiştir. Ayrıca elde edilen konak-konuk bileşiklerinin elementel analizleri yapılarak moleküler yapının desteklendiği görülmüştür. Yapılan bu incelemeler ile elde edilen konak-konuk bileşiklerinin Hofmann tipine benzer yapıda oldukları, ligand molekül 1,6-diaminoheksanın azot atomundan M metal atomuna bağlı olduğu, konuk moleküllerin ise tabakalar arasında oluşan yapısal boşluklara hapsedildikleri sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Konak-konuk bileşikler, 1,6-diaminoheksan, Tetrasiyanonik el bileşikler, Aromatik konuk moleküller, Kırmızı altı spektrum.

**FTIR SPECTROSCOPIC STUDY OF 1,6-DIAMINOHEXANE METAL (II)
TETRACYANONICKELATE HOST-GUEST COMPOUNDS: M(C₆H₁₆N₂)Ni(CN)₄.nG (M=Ni, Cd
or Co; G=Toluene, Biphenyl or Aniline)**

ABSTRACT

In this study, Hofmann type M(C₆H₁₆N₂)Ni(CN)₄.nG (M= Ni, Cd or Co; G= Toluene, Biphenyl or Aniline; n= the number of guest) host-guest compounds were obtained chemically. The infrared spectra of these compounds were recorded in the spectroscopic region of 4000 cm⁻¹-400 cm⁻¹, and the vibrational wave numbers of ligand molecule, Ni(CN)₄²⁻ ion and guest molecules were determined. In addition, elemental analysis of the compounds were performed and the results were found to support given formula. The results indicated that the structure of the host-guest compounds was similar to those of Hofmann-type compounds, ligand molecule diaminohexane was coordinated to M metal atom through its nitrogen, the guest molecules were trapped in the structural cavities between the sheets.

Key Words: Host-guest compounds, 1,6-diaminohexane, Tetracyanonickelate, Aromatic guest molecules, Infrared spectrum.

¹Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 26480, Eskişehir.

²Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Radyasyon Onkolojisi Anabilim Dalı, 26480, Eskişehir.

1. GİRİŞ

Konak-konuk bileşikleri (inclusion compounds) biri konak (host) diğeri konuk (guest) olmak üzere iki bileşenli moleküler yapılardır. Kafesli yapıya sahip olan konak-konuk bileşiklerinde birisi olan konuk molekül diğeri bileşenin yani konak molekülün oluşturduğu kafes örgü ile çevrilidir. Konuk moleküller konak örgüde oluşan değişik şekil ve büyüklükteki boşlukları doldururlar. Konak-konuk yapıdaki konuk moleküller vakum, ezme ve ısıtma gibi işlemler sonucu yapıyı terk edebilirler. Bu nedenle konak moleküllerin ana örgü atomlarına oranı her zaman aynı olmayabilir. Konak yapıdaki boşluğun büyüklüğüne uygun büyüklükte konuk moleküllerin hapsedilmesi nedeniyle konak-konuk yapılar moleküler elek olarak kabul edilirler (Davies, 1985, Davies, 1998). Konak-konuk molekülleri uçucu materyallerin saklanması, karışımların ayrılmasında, toksin ve zararlı maddeler içeren bir maddeyi saklama ve elde tutma işlemlerinde ve benzeri işlemlerde kullanılabilirler (Davies, 1998).

Genel formülü $MLM'(CN)_4.nG$ olan Hofmann tipi konak-konuk bileşiklerinde, M oktahedral düzende çevrili iki değerlikli bir geçiş metalini (Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Cu, gibi), M' kare düzlemsel (Ni, Pd, Pt, gibi) veya tetrahedral (Hg, Cd, Zn, gibi) iki değerlikli bir geçiş metalini, L bir tane çift dişli veya iki tane tek dişli ligand molekülünü, G konuk molekülünü (benzen, pirol, anilin gibi bir aromatik molekülü veya su, aseton, dioksan gibi küçük bir molekülü), n ise konuk molekül sayısını göstermektedir. Hofmann-tipi konak-konuk bileşiklerinde kare düzlemsel $[M'(CN)_4]^{2-}$ ($M'=Ni, Pd$ veya Pt) anyonları ve bu anyonlara azot ucundan bağlanan M metalleri $MLM'(CN)_4$ polimerik tabakalarını oluşturur. Farklı ligandlar kullanılarak bu polimerik tabakalar arasında farklı yapısal boşluklar oluşturulur (Iwamoto vd., 1968). Hofmann-tipi konak yapılar bu şekilde oluşur. Bu tip konak yapılarda oluşan boşluklara uygun büyüklükte organik konuk moleküller hapsedilerek Hofmann-tipi konak-konuk bileşikleri elde edilir (Iwamoto, 1981).

Bu çalışmada 1,6 diaminoheksan ($C_6H_{16}N_2$) ligandı ile toluen, bifenil ve anilin konuk molekülleri kullanılarak Hofmann tipine benzer yeni konak-konuk bileşikleri ilk kez elde edilmiştir. Konak-konuk bileşiklerinin yapıları FTIR spektroskopik yöntem ile incelenmeye çalışılmıştır. Elde edilen konak-konuk bileşiklerinin kırmızı altı spektrumları diğeri araştırmacılar tarafından incelenen benzer konak-konuk bileşiklerinin kırmızı altı spektrumları ile karşılaştırılarak ligand molekül diaminoheksana, konuk moleküllere ve $Ni(CN)_4^{2-}$ iyonuna ait titreşim dalga sayıları belirlenmiştir. Ayrıca elde edilen konak-konuk bileşiklerinin elementel analizleri yapılmıştır. Bu bileşiklerin birim formülleri kullanılarak hesaplanan karbon (C), hidrojen (H), ve azot (N) yüzde miktarları elementel analiz sonuçları ile karşılaştırıldığında analiz sonuçlarının bileşiklerin birim formüllerini doğruladıkları görülmüştür.

2. DENEYSEL YÖNTEM

Kullanılan bütün kimyasallar hiçbir işleme tabi tutulmaksızın Merck firmasınınca üretilen yüksek kaliteli ürünlerden seçilmiştir.

Konak-konuk bileşiklerinin hazırlanmasında 1 mmol $K_2Ni(CN)_4$ 'ün sudaki çözeltisi, 1 mmol MCl_2 ($M= Ni, Co$ veya Cd) sudaki çözeltisi ile 1 mmol etilalkoldeki diaminoheksan çözeltisi ve 3 mmol etilalkoldeki G ($G= Toluene, Bifenil$ veya $Anilin$) çözeltisi kullanılmıştır. Bu çözeltiler birlikte manyetik karıştırıcı vasıtasıyla karıştırılmış, elde edilen bileşikler süzülükten sonra su, etilalkol ve eter ile birkaç kez yıkanmıştır. Daha sonra bileşikler konuk molekül buharıyla doyurulmuş desikatör içinde kurumaya bırakılmıştır. Elde edilen bileşiklerin spectrumları Mattson 1000 FTIR spektrometresinde KBr pencereler yardımıyla nujol ve heksaklorobütadien kullanılarak hazırlanan bulamaçları yardımıyla alınmıştır. Elementel analizleri için Elementar analyser-system GMBH varioel cihazı kullanılmıştır. Elementel analiz sonuçları Tablo 1'de verilmiştir. Konak-konuk bileşiklerinde bozulma söz konusu olduğu için elementel analiz sonuçlarında teorik hesaplamalara göre bir takım sapmalar söz konusudur. Fakat elde ettiğimiz değerlerin uygun aralıklarda olduğunu düşünmekteyiz. Tablo 1'deki elementel analiz sonuçları incelendiğinde, konuk moleküllerin konak yapıya değişik oranlarda girdikleri görülmektedir.

Tablo 1. M-Ni-G Bileşiklerinin Elementel Analiz Sonuçları (% bulunan / % hesaplanan)

| Bileşikler | C | H | N |
|--|-------------|-----------|-------------|
| $Ni(C_6H_{16}N_2)Ni(CN)_4.C_7H_8$ | 38,70/39,67 | 4,70/4,78 | 20,34/20,24 |
| $Cd(C_6H_{16}N_2)Ni(CN)_4.C_7H_8$ | 32,61/31,71 | 4,06/4,31 | 18,22/18,22 |
| $Co(C_6H_{16}N_2)Ni(CN)_4.C_7H_8$ | 34,73/35,65 | 4,41/4,78 | 20,89/20,23 |
| $Ni(C_6H_{16}N_2)Ni(CN)_4.2C_6H_7N$ | 50,07/50,43 | 4,67/5,77 | 19,75/21,37 |
| $Cd(C_6H_{16}N_2)Ni(CN)_4.C_6H_7N$ | 32,61/31,71 | 4,06/4,31 | 18,22/18,22 |
| $Co(C_6H_{16}N_2)Ni(CN)_4.C_6H_7N$ | 34,73/35,65 | 4,41/4,78 | 20,89/20,23 |
| $Ni(C_6H_{16}N_2)Ni(CN)_4.C_{12}H_{10}$ | 38,70/39,67 | 4,70/4,78 | 20,34/20,24 |
| $Cd(C_6H_{16}N_2)Ni(CN)_4.1,4C_{12}H_{10}$ | 53,49/53,00 | 4,71/4,97 | 13,22/13,83 |
| $Co(C_6H_{16}N_2)Ni(CN)_4.C_{12}H_{10}$ | 34,73/35,65 | 4,41/4,78 | 20,89/20,23 |

3. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada ligand molekül 1,6-diaminoheksan (dahxn) kullanılarak Hofmann-diam-tipi $M(dahxn)Ni(CN)_4.nG$ ($dahxn= C_6H_{16}N_2$; $M= Ni, Cd$ veya Co ; $G= Toluene, Bifenil$ veya $Anilin$; $n= konuk sayısı$) konak-konuk bileşikleri (kısaltılmış şekli M-Ni-G) ilk kez elde edilerek IR spektroskopik bölgesinde $4000-400\text{ cm}^{-1}$ aralığında titreşim dalga sayıları incelenmiştir. Kimyasal yollardan elde edilen bileşiklerin kırmızı altı spektrumları yorumlanarak titreşim dalga sayıları belirlenmiştir. Hazırlanan konak-konuk bileşiklerinin birbirine benzer oldukları ve benzer yapısal özelliklere sahip oldukları görülmüştür.

$M(dahxn)Ni(CN)_4.nG$ ($M= Ni, Cd$ veya Co ; $G= Toluene, Bifenil$ veya $Anilin$) konak-konuk bileşiklerinin kırmızı altı spektrumları karşılaştırıldığında

spektrumların birbiriyle benzer olduğu görülmüştür. Bu nedenle, konak-konuk bileşiklerinin yapılarının da benzer olduğunu ve konuk molekül, dahxn ligandı ve $Ni(CN)_4$ grubunun kendi çevreleriyle olan etkileşme derecelerinin her bileşikde benzer olduğu sonucuna varılabilir. Konak-konuk bileşiklerindeki simetri kısıtlamaları farklı kristal simetri olasılıklarını etkili kılmamaktadır (Kasap vd., 1997). Bundan dolayı, titreşimleri üç ana grupta toplamak mümkündür. Bunlar diaminoheksan ligandına, $Ni(CN)_4$ grubuna ve konuklara ait titreşim bandları olarak sıralanabilir. Bu bandların titreşim dalga sayıları daha önceki çalışmalara ait bazı spektral verilerle karşılaştırmalı olarak Tablo 2-6'da verilmiştir.

Tablo 2. M-Ni-G (M= Ni, Cd veya Co,; G= Toluen, Bifenil veya Anilin Bileşiklerinde Dahxn Molekülünün Titreşim Dalga Sayıları (cm^{-1})).

| İşaretleme ^(a) | Sıvıdahxn ^(b) | Cd-Ni-G ^(c) | Ni-Ni-G G=Toluen | Cd-Ni-G G=Toluen | Co-Ni-G G=Toluen | Ni-Ni-G G=Bifenil | Cd-Ni-G G=Bifenil | Co-Ni-G G=Bifenil | Ni-Ni-G G=Anilin | Cd-Ni-G G=Anilin | Co-Ni-G G=Anilin |
|---------------------------|--------------------------|------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| $\nu_a(NH_2)$ | 3377s | 3348s | 3344vs | 3344vs | 3344vs | 3363s | 3348vs | 3363s | 3349s | 3367s | 3347s |
| $\nu_s(NH_2)$ | 3286s | 3290s | 3286s | 3286s | 3282s | 3290s | 3289s | 3289s | 3282s | 3282s | 3282s |
| $\nu(CH_2)$ | 2927vs | 2924vs | 2920vs | 2920vs | 2920vs | 2919vs | 2924vs | 2919s | 2924s | 2924vs | 2924s |
| $\nu(CH_2)$ | 2854vs | 2858vs | 2854vs | 2854s | 2854vs | 2854s | 2850vs | 2854s | 2858s | 2854vs | 2858s |
| $\delta(NH_2)$ | 1578s | 1587m | 1589m | 1589m | 1589m | 1585m | 1585m | 1585s | 1585m | 1585m | 1589m |
| $\delta(CH_2)$ | 1485s | 1494m | 1493m | 1492m | 1493m | 1492w | 1493vw | 1486w | 1497s | 1496m | 1497s |
| $\delta(CH_2)$ | 1437w | 1443vw | 1443w,sh | 1443vw | 1442vw | 1442vw | 1442vw | 1439vw | 1442vw | 1448vw | 1439vw |
| $\rho_a(CH_2)$ | 1389w | 1383vw | 1381w | 1381w | 1381w | 1385vw | 1384vw | 1384vw | 1384w,sh | 1381vw | 1380w,sh |
| $\rho_s(CH_2)$ | 1338w | 1336vw | 1338w,sh | 1338w,sh | 1338w,sh | 1346w,sh | 1342w,sh | 1346w,sh | 1341w | 1338w,sh | 1341vw |
| $\rho_l(NH_2)$ | 1305vw | - | 1308vw | 1308w | 1308vw | 1309vw | 1308vw | 1304vw | 1307vw | 1308vw | 1308vw |
| $\nu(CN)$ | 1075m | 1080m | 1088m | 1088m | 1088w | 1088w | 1088w | 1087w | 1087w | 1084m | 1083w |
| $\rho_a(NH_2)$ | 1052vw | 1062w,sh | 1065vw | 1065vw | 1057vw | 1053w | 1057vw | 1068w | 1065w | 1063vw | 1065w |
| - | - | 1014m | 1011w | 1011w | 1011w,sh | 1018w,sh | 1011w,sh | 1007vw | 1014vw | 1011vw | 1011vw |
| $\rho_l(CH_2)$ | 975vw | 964m | 972m | 960m | 968m | 971m | 972m | 968w | 976m | 964m | 972m |
| $\rho_l(CH_2)$ | 832m,br | 858vw | 852vw | 856w | 856w | 852w | 856vw | 850w,sh | 852w,sh | 856w,sh | 856vw |
| $\rho_l(CH_2)$ | 725w | 737w | 740w | 740w | 740w | 726w | 725w | 732w | 729m,sh | 729w | 736w |

^a(Giorgini vd., 1983)'den alındı.

^b CCl_4 deki çözeltisi içinde dahxn.

^c $Cd(dahxn)Ni(CN)_4.C_6H_6$ (Kasap vd., 1997)'den alındı.

ν_a = asimetric gerilme, ν_s = simetric esneme, δ = düzlem içi bükülme, ω = düzlem dışı sallanma,

t = düzlem dışı bükülme, r = düzlem içi sallanma, s = kuvvetli,

m = orta, w = zayıf, v = çok, sh = omuz, br = geniş.

Ligand olarak kullanılan diaminoheksan molekülünün CCl_4 'deki çözeltisinin kırmızı altı spektrumundan elde edilen frekans değerleri, daha önce çalışılmış bulunan M(1,6-diaminoheksan) $Ni(CN)_4.C_6H_6$ (M= Ni, Cd veya Co) (Kasap vd., 1997) klatratındaki değerlerle karşılaştırmalı olarak Tablo 2'de verilmiştir. Konak-konuk bileşiklerindeki dahxn ligandına ait NH_2 gruplarının simetrik ve asimetric gerilme titreşim bandları belirgin orta şiddetli bandlar-

Literatür taraması sonucunda bugüne kadar 1,6-diaminoheksan (dahxn) molekülü ile elde edilen Hofmann-diam-tipi $M(dahxn)Ni(CN)_4.nG$ (M=Ni, Cd veya Co; G= Toluen, Bifenil veya Anilin) konak-konuk bileşiklerinin çalışmalarına rastlanmamıştır.

3.1 Dahxn Ligand Molekülünün Temel Titreşimleri

Literatürde serbest 1,6-diaminoheksan (dahxn) molekülüne ait M-Ni-G (M=Ni, Cd veya Co; G= Toluen, Bifenil veya Anilin) şeklinde verilen kırmızı altı titreşim çalışmalarına rastlanmadığı gibi tamamlanmış titreşim işaretlemesi de yoktur.

dır ve yüksek frekansı karakterize ederler. Tablo 2'deki kırmızı altı spektrum sonuçlarında dahxn molekülünün yapı içindeki bağlantı şeklini tam olarak belirleyebilmek mümkün değildir. Titreşim frekansları incelendiğinde $3377-3286 cm^{-1}$ bölgesinde NH_2 asimetric ve simetric gerilme frekansı olarak işaretlenen bandların bileşiklerde serbest dahxn molekülüne göre daha düşük frekansa kayması dahxn molekülünün N uçlarından M (Ni, Cd veya Co) metaline bağlandığını

göstermektedir. Serbest dahxn molekülünün titreşim dalga sayıları elde edilen konak-konuk bileşiklerindeki dahxn molekülüne ait titreşim dalga sayılarıyla karşılaştırıldığında yüksek veya düşük frekans bölgesine kaymalar olduğu gözlenmiştir.

Bu kaymaların nedeni ligand molekülünün N ucundan bağlı olması nedeniyle peş peşe tekrarlanan CH₂ bandları tarafında oluşturulan ardışık indüktif etki veya G (Toluen, Bifenil veya Anilin) konuk molekülünün pi elektronları ile dahxn molekülünün H atomları arasındaki zayıf hidrojen bağı olabilir.

Tablo 3. M-Ni-G (M=Ni, Cd veya Co; G= Toluen, Bifenil veya Anilin) Bileşiklerinde CN Gruplarının Titreşim Dalga Sayıları (cm⁻¹).

| İşaretleme(a) | Na ₂ Ni(CN) ₄ a | Cd-Ni-Bzbc | Ni-Ni-G | Cd-Ni-G | Co-Ni-G | Ni-Ni-G | Cd-Ni-G | Co-Ni-G | Ni-Ni-G | Cd-Ni-G | Co-Ni-G |
|--|---------------------------------------|------------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|----------|
| | | | G=Toluen | G=Toluen | G=Toluen | G=Bifenil | G=Bifenil | G=Bifenil | G=Anilin | G=Anilin | G=Anilin |
| V _g (CN) ₄ E _u | 2132 | 2146vs | 2160vs | 2148vs | 2156vs | 2158vs | 2147vs | 2157vs | 2163vs | 2150vs | 2158vs |
| V _g (CN) ₄ E _u | 2128 | - | 2125w | 2121w | 2129sh | 2128w | - | 2128sh | 2128w | 2126w | 2131sh |
| V _g (NiC) ₄ E _u | 543 | 550m | 552m | 540m | 559m | 554m | 535m | 554m | 576m | 533m | 554m |
| π(NiC) ₄ A _{2u} | 448 | 467vw | 455vw | 455vw | 451wsh | 453vw | 466vw | 454vw | 455sh | 448sh | 452sh |
| δ(NiCN) ₄ E _u | 433 | 424vs | 436s | 424s | 436s | 436s | 424s | 435s | 439s | 427s | 437vs |

^a Kaynak (Mc Culloch vd. , 1960)' den alındı. ^b Cd (dahxn) Ni (CN)₄.C₆H₆, ^c Kaynak (Kasap vd. , 1997)' den alındı. s=kuvvetli, m=orta, w=zayıf, sh=omuz, br=geniş, v=çok.

Benzer gözlemler 1,7-diaminoheptan (Kasap vd., 1997), 1,8-diaminooktan (Kasap ve Özbay, 1997) ve 1,6-diaminoheksanın farklı konuk molekülleriyle yapılmış olan (Kasap vd., 1997, Kürkcüoğlu ve Şenel, 2001, Özçelik ve Sezgin, 2003) konak-konuk bileşiklerinde de gözlenmiştir. NH₂(CH₂)_nNH₂ ligand moleküllerinde; n=2 için 1096 cm⁻¹'de (Giorgini vd. , 1983), n=4 için 1070 cm⁻¹'de (Sağlam vd. , 1999) ve n=6 için 1075 cm⁻¹'de (Özçelik ve Sezgin, 2003) ve n=8 için 1089 cm⁻¹'de (Kasap ve Özbay, 1997) gözlenen CN gerilme titreşim bandı bu çalışmada 1075 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Konak-konuk bileşiklerinde bu bandın M metaline bağlı olarak yaklaşık 12 cm⁻¹ yukarı frekans bölgesine kayması, dahxn molekülünün N uçlarından M (Ni, Cd veya Co) metaline bağlandığını göstermektedir.

3.2 Ni (CN)₄ Grubu Titreşimleri

Ni (CN)₄²⁻ iyonu kare düzlemsel yapıya sahiptir. Azot atomları karenin köşelerinde, nikel atomu köşegenlerin kesişim merkezinde, karbon atomları ise nikel ile azot atomları arasında köşegenlerin üzerinde yer alır. Na₂Ni(CN)₄ tuzunda Ni(CN)₄²⁻ iyonu Na⁺ iyonuna bağlı değildir ve bu yüzden Ni(CN)₄²⁻ iyonları D_{4h} simetrisinde izole birimler olarak düşünülür (Mc Culloch vd., 1960). Bu nedenle bu tuz ile ilgili çalışma M-NC (M= Ni, Cd veya Co) bağı oluşturduğu zaman titreşim dalga sayılarındaki değişimler yorumlanırken kullanılabilir. Kırmızı altı spektrumunda 400 cm⁻¹'in üstünde CN gerilme, NiC gerilme, Ni-CN düzlem dışı bükülme ve Ni-CN düzlem içi bükülme titreşim bandları şeklinde gösterilen dört temel titreşim bandı beklenir.

Elde edilen konak-konuk bileşiklerindeki Ni(CN)₄²⁻ iyonuna ait titreşim bandları ve işaretlemeleri McCulloch ve arkadaşlarının (Mc Culloch vd., 1960) işaretlemeleri temel alınarak

Na₂Ni(CN)₄'ün ve Cd(dahxn)Ni(CN)₄.C₆H₆ (Kasap vd., 1997) titreşim verileriyle Tablo 2'de karşılaştırılmalı olarak verilmiş ve benzer oldukları görülmüştür. Böyle frekans kaymaları, CN gruplarının her iki ucundan koordineli olduğu M-NC (Ni, Cd veya Co) titreşimleriyle Ni(CN)₄'ün iç modlarının mekaniksel bir çiftlenimi olarak açıklanmış ve diğer Hofmann-tipi klatratları için de gözlenmiştir (Akyüz vd. , 1973, Kasap vd. , 1997a , Kasap vd. , 1997b, Kasap ve Özbay, 1997, Sağlam vd., 1999, Kürkcüoğlu ve Şenel, 2001, Şenel vd., 2001, Özçelik ve Sezgin, 2003). Ni (CN)₄ grubunun karakteristik frekansları, Ni atomunun karesel koordinasyon çevresi olduğunu ve [M-Ni(CN)₄]_∞ tabakalarını koruduğu önerilen Hofmann-tipi klatratların karakteristik frekanslarına benzer olduğu bulunmuştur.

3.3 Konuk Moleküllerin Titreşimleri

Konuk molekül olarak toluen, bifenil ve anilin kullanılarak Hofmann-dahxn-tipi konak-konuk bileşikleri ilk kez hazırlanarak titreşim frekansları incelenmiştir. Konuk moleküllerin serbest haldeki titreşim dalga sayılarıyla birlikte konak-konuk yapısı oluşturulan sonraki titreşim dalga sayıları ve modları sırasıyla Tablo 4-6'da verilmiştir.

Spektrumlar incelendiğinde konuk moleküllerin serbest haldeki titreşim dalga sayılarıyla bileşik oluşturduktan sonraki titreşim dalga sayılarının birbirine yakın oldukları gözlenmiştir. Konak-konuk bileşiklerindeki konuk moleküllerin titreşim dalga sayılarında gözlenen birkaç cm⁻¹'lik kaymanın nedeninin konuk moleküllerin pi elektronları ile konak örgüdeki dahxn molekülü arasındaki zayıf hidrojen bağı olduğu söylenebilir. Bu durum konuk moleküllerin konak örgüdeki diğer moleküllerle kimyasal bir bağ yapmadığını göstermektedir. Benzer frekans kaymaları Ni(NH₃)₂.Ni(CN)₄.2G (M= Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd; G=Benzen

veya Anilin (Akyüz vd.1974), M(1,6-diaminoheksan) Ni(CN)₄.C₆H₆ (M=Ni, Co veya Cd) (Kasap vd., 1997), M(1,7-diaminoheptan) Ni(CN)₄.G (M=Ni veya Co; G= klorobenzen, m-ksilen veya naftalin) (Kasap vd., 1997), M(1,8-diaminoktan) Ni(CN)₄.G (M=Ni, Co veya Cd; G=Aromatik konuk moleküller (Kasap ve Özbay, 1997), M(NH₂.(CH₂)₁₂NH₂) Ni(CN)₄.G (M=Co, Ni veya Cd; G=Benzen, Naftalin, Antrasen, Fenantren veya Bifenil) (Şenyel vd., 2001), M(NH₂.(CH₂)₆NH₂) Ni(CN)₄.nG (M=Ni, Co veya Cd; G=Antrasen, Fenantren veya Trans-stilben) (Kürkçüoğlu ve Şenyel, 2001), G=Klorobenzen, 1,2-,

1,3, veya 1,4-diklorobenzen) (Özçelik ve Sezgin, 2003). konak-konuk bileşiklerinde de görülmüştür.

M-Ni-G Konak-konuk bileşikleri üzerine yapılmış X-ışınları kristalografik çalışmaları olmadığından dolayı konuk moleküllerin yeri bilinmemektedir.

Bununla birlikte kırmızı altı spektroskopisine ve elementel analiz sonuçlarına göre yapıya değişik oranlarda konuk molekülün girdiği tespit edilebilir. Sonuç olarak, bu çalışmada elde edilen konak-konuk bileşiklerinin Hofmann tipi konak-konuk bileşiklerine benzedikleri saptanmıştır.

Tablo 4. M-Ni-Toluen Bileşiklerinde Toluen Titreşimleri (cm⁻¹) ve Band İşaretlemeleri.

| İşaretlemeler ^a | Sıvı Toluen ^a | Cd-Ni-G ^{b,c} | Ni-Ni-G | Cd-Ni-G | Co-Ni-G |
|--|--------------------------|------------------------|-----------|------------|-----------|
| ν(CH), A ₁ | 3085 | 3083 vw | 3089 w | 3089 w | 3086 w |
| ν(CH), A ₁ | 3070 | - | 3070 vw | 3070 vw | - |
| ν(CH), A ₁ | 3058 | - | 3059 vw | 3059 vw | 3058 vw |
| ν(CH), B ₂ | 3037 | 3030 vw | 3036 vw | 3039 vw | 3035 vw |
| ν(CH), B ₂ | 3028 | - | 3028 vw | 3028 vw | 3032 vw |
| ν(CH ₃), B ₁ | 2979 | 2980 m | 2981 m | 2978 m | 2978 m |
| ν(CH ₃), B ₂ | 2950 | 2954 vw | 2950 vw | 2954 w | 2950 vw |
| ν(CH ₃), A ₁ | 2920 | - | 2923 s | 2920 s | 2920 s |
| ν(CC), A ₁ | 1604 | 1600 vw | 1605 w | 1608 w | 1605 w |
| ν(CC), B ₂ | 1584 | 1581 m,sh | 1585 w,sh | 1585 w,sh | 1585 w,sh |
| ν(CC), A ₁ | 1493 | - | - | - | - |
| δ(CH ₃), B ₂ | 1455 | 1477 m | 1457 w | 1456 w | 1455 w |
| δ(CH ₃), A ₁ | 1378 | - | 1377 w,sh | 1377 vw,sh | 1377 w,sh |
| ν(CC), B ₂ | 1331 | - | 1334 vw | 1334 vw | 1334 vw |
| β(CH), B ₂ | 1313 | 1310 vw | 1315 m,sh | 1313 m,sh | 1319 m,sh |
| ν(C-CH ₃) _{X-sens} , A ₁ | 1208 | - | 1211 vw | 1208 vw | 1208 vw |
| β(CH), A ₁ | 1176 | 1176 vw | 1173 m | 1173 m | 1176 m |
| β(CH), B ₂ | 1153 | 1155 w | - | - | - |
| β(CH), B ₂ | 1080 | 1082 w,sh | - | - | - |
| r(CH ₃), B ₁ | 1040 | 1041 vw | 1041 vw | 1041 vw,sh | 1038 w,sh |
| β(CH), A ₁ | 1028 | 1021 w | 1030 vw | 1026 w | 1030 w |
| Ring, A ₁ | 1002 | - | - | - | - |
| γ(CH), B ₁ | 983 | - | 987 vw | 987 vw | 987 vw |
| γ(CH), B ₁ | 893 | - | 894 w | 894 w | 891 w |
| α(CCC) _{X-sens} , A ₁ | 784 | 796 w | 787 w,sh | 786 w,sh | - |
| γ(CH), B ₁ | 734 | 750 s | 737 m | 737 m | 737 m |
| φ(CC), B ₂ | 690 | 701 m | 698 m | 694 m | 698 m |
| ? | - | 688 m | - | - | - |
| α(CCC), B ₂ | 620 | - | 621 vw | 621 vw | 621vw |
| α(CCC) _{X-sens} , A ₁ | 524 | 523 vw | 532 vw | 528 w,sh | 532vw |
| φ(CC) _{X-sens} , B ₁ | 467 | - | 467 w | 467 w | 467w |

^a Kaynak (Hitchcock vd., 1975) 'den alınmıştır. ^b Kaynak (Kasap vd., 1997)'den alınmıştır.

^c Cd(1,8-diaminooktan) Ni(CN)₄.Toluen. v=çok, s=kuvvetli, m=orta, w=zayıf, sh=omuz.

Tablo 5. M-Ni-G Bileşiklerindeki Bifenil Titreşimleri (cm^{-1}) ve Band İşaretlemeleri.

| İşaretleme ^a | Bifenil ^a | Cd-Ni-G ^b | Ni-Ni-G | Cd-Ni-G | Co-Ni-G |
|-------------------------|----------------------|----------------------|------------|------------|------------|
| ν_1, B_{3u} | 3080 ^b | 3082 w | 3082 w | 3081 w | 3081 w |
| ν_2, B_{3u} | 3072 ^b | 3070 w | 3074 vw | 3077 vw | 3074 vw |
| ν_{12}, B_{2u} | 3069 ^b | 3045 vw | 3070 vw | 3070 vw | 3070 vw |
| ν_{13}, B_{2u} | 3068 ^b | 3030 m | 3066 vw | 3066 vw | 3066 vw |
| ν_4, B_{3u} | 1597 | 1600 s | 1593 w,sh | 1593 w,sh | 1597 w,sh |
| ν_{14}, B_{2u} | 1570 | 1570 m | 1566 w | 1567 w,sh | 1573 w,sh |
| ν_5, B_{3u} | 1482 | 1481 s | 1481 vw | 1481 vw | 1481 vw |
| ν_{15}, B_{2u} | 1432 | 1429 m | 1431 vw,sh | 1430 vw,sh | 1431 vw,sh |
| ν_{16}, B_{2u} | 1383 | - | - | - | - |
| ν_{17}, B_{2u} | 1283 | 1269 vw | 1284 w,sh | 1284 w,sh | 1281 w,sh |
| ν_6, B_{3u} | 1176 | 1178 vw | 1172 vw | 1173 vw | 1176 vw |
| ν_{18}, B_{2u} | 1156 | 1163 vw | 1157 w | 1157 w | 1157 w |
| ν_{19}, B_{2u} | 1074 | 1076 m | 1076 vw | 1076 vw | 1076 vw |
| ν_7, B_{3u} | 1040 | 1039 w | - | - | - |
| ν_8, B_{3u} | 1008 | 1009 vw | - | - | - |
| ν_9, B_{3u} | 965 | - | 968 s | 965 s | 968 s |
| ν_{23}, B_{1u} | 903 | 908 w | 903 w | 906 vw | 903 vw |
| ν_{24}, B_{1u} | 736 | 740 s | 740 s | 743 s | 737 s |
| ν_{25}, B_{1u} | 698 | 700 s | 702 s | 702 s | 698 s |
| ν_{19}, B_{2u} | 626 | - | 629 w | 629 w | 628 w |
| ν_{10}, B_{3u} | 609 | 609 w | 609 m | 609 m | 609 m |
| ν_{26}, B_{1u} | 484 | - | 498 w | 494 w | 490 w |

^a Kaynak (Steele vd. , 1961) ' den alındı. ^b Kaynak (Kasap vd. , 1997) ' den alındı.

^b Cd (1,8-diaminooctane) Ni(CN)₄.G; v=çok, s=kuvvetli, m= orta, w= zayıf, sh= omuz.

Tablo 6. M-Ni-Anilin Bileşiklerinde Anilin Titreşimleri (cm^{-1}) ve Band İşaretlemeleri.

| İşaretlemeler ^a | Sıvı Anilin ^a | DFT ^b ν_{cal} | Mn-Ni-G ^c | Ni-Ni-G | Cd-Ni-G | Co-Ni-G |
|--|--------------------------|-------------------------------------|----------------------|------------|------------|------------|
| $\nu_{\text{a}}(\text{NH}_2)$ (A'') | 3440 s | 3493 | 3471 s | 3467 m | 3472 vs | 3465 m |
| $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ (A') | 3360 vs | 3399 | 3375 vs | 3356 s | 3356 w | 3356 w |
| $\nu(\text{CH})$ (A'') | 3088 w | 3077 | 3074 w | 3070 vw | 3074 vw | 3070 vw |
| $\nu(\text{CH})$ (A') | 3037 vw | 3038 | 3036 vw | 3035 vw | 3039 vw | 3035 vw |
| $\nu(\text{CH})$ (A'') | 3025 vw | 3039 | 3009 vw | 3012 vw | 3012 vw | 3012 w,sh |
| $\delta(\text{NH}_2)$ (A') | 1618 vs | 1627 | 1617 vs | 1620 s | 1619 m | 1618 s |
| $\nu(\text{CC})$ (A') | 1603 vs | 1608 | 1600 s | 1605 m | 1608 s | 1605 m |
| $\nu(\text{CC})$ (A'') | 1590 | 1593 | 1582 vw | - | - | - |
| $\nu(\text{CC})$ (A') | 1503 vs | 1503 | 1492 s | 1484 vw,sh | 1484 w,sh | 1482 w,sh |
| $\nu(\text{CC})$ (A'') | 1468 s | 1474 | 1467 vs | 1327 w,sh | 1330 vw,sh | 1327 w,sh |
| $\nu(\text{CC})$ (A'') | 1340 vs | 1343 | 1339 vw | 1338 w | 1338 w | 1338 w |
| $\delta(\text{CH})$ (A'') | 1308 vw | 1318 | 1314 w | 1311 w | 1311 vw | 1311 vw |
| $\nu(\text{C-NH}_2)$ (A') | 1278 s | 1271 | 1290 s | 1277 m | 1279 m | 1281 m |
| $\delta(\text{CH})$ (A') | 1173 | 1176 | 1175 s | 1173 vs | 1173 s | 1173 s |
| $\delta(\text{CH})$ (A'') | 1152 w | 1156 | 1152 s | 1157 vw | 1157 w,sh | 1153 vw |
| $\delta(\text{CH})$ (A'') | 1115 vw | 1117 | 1102 vw | 1119 vw,sh | - | 1119 vw,sh |
| NH_2 rocking (A') | 1054 m | 1044 | 1041 vw | 1055 w | 1056 w,sh | 1059 vw |
| $\delta(\text{CH})$ (A') | 1028 w | 1020 | 1022 w | 1029 w,sh | 1026 vw,sh | 1026 w |
| Ring breath. (A') | 996 m | 994 | 992 w | - | - | - |
| $\gamma(\text{CH})$ (A') | 957 w | 938 | - | - | - | - |
| $\gamma(\text{CH})$ (A'') | 751 | 751 | - | 757 s | 755 s | 756 s |
| $\gamma(\text{CH})$ (A') | 874 m | 869 | 888 m | 876 w,sh | 879 w | 876 vw |
| $\gamma(\text{CH})$ (A'') | 823 vw | 817 | 826 vw | 825 vw,sh | 825 w,sh | 825 vw,sh |
| $\nu_{\text{C-NH}_2} + \nu_{\text{CC}} + \delta$ ring (A') | 808 m | 809 | 812 vw | 755 m | 759 m | 752 m |
| $\gamma(\text{CH})$ (A') | 747 vs | 752 | 765 vs | 694 m | 694 w | 694 m |
| (γ_{ring}) (A') | 689 vs | 682 | 701 s | 671 w,sh | 671 vw,sh | 667 w,sh |
| (γ_{ring}) (A'') | 619 vw | 630 | 688 w | 694 m | 693 m | 692 m |
| NH_2 wagging (A') | 541 vw | 576 | - | 561 w | 547 vw | 566 w |
| (δ_{ring}) (A'') | 526 w | 529 | - | - | - | - |
| (γ_{ring}) (A') | 501 s | 492 | 508 | 505 m | 505 m | 501 m |

^a Kaynak [Evans, 1960]'dan alınmıştır. ^{b,c} Kaynak (Bayrak vd., 2006)'dan alınmıştır. v=very, s=strong, m=medium, w=weak, sh=shoulder.

KAYNAKLAR

- Davies, J.E.D. (1985). Clathrate and inclusion compounds. Part 8. An investigation of the usefulness of the spectral subtraction technique in analysing the infrared spectra of clathrates. *J. Incl. Phenom.* 3, 269-270.
- Davies, J.E.D. (1998). Vibrational spectroscopic studies of host-guest compounds. *Arı* 51, 120-125.
- Iwamoto, T., Nakano, T., Morita, M., Miyoshi, T., Miyamoto T. ve Sasaki, Y. (1968). The Hofmann-type clathrate: $M(NH_3)_2M'(CN)_4.2G$. *Inorg. Chim. Acta* 2, 313-316.
- Iwamoto, T. (1981). Recent developments in the chemistry of Hofmann-type and the analogous clathrates, *J. Mol. Struct.* 75, 51-65.
- Akyüz, S., Dempster, A.B., Morehouse, R.L. ve Suzuki, S. (1973). An Infrared and Raman spectroscopic study of some metal pyridine tetracyanonickelate complexes. *J. Mol. Struct.* 17, 105-125.
- Akyüz, S., Dempster, A.B. ve Morehouse, R.L. (1974). Host-guest interactions and stability of Hofmann-type benzene and aniline clathrates studied by i.r. spectroscopy. *Spectrochim. Acta*, 30A, 1989-2004.
- Kasap, E., Özbay, A. ve Özçelik, S. (1997). Infrared spectroscopic study of the Hofmann-diam-type clathrates: $M(1,6\text{-diaminohexane})Ni(CN)_4.C_6H_6$ (M=Ni, Co or Cd). *Spectr. Lett.*, 30, 491-496.
- E. Kasap, Özçelik, S. ve Özbay, A. (1997). Infrared and Raman Spectroscopic Study of the Hofmann-type Clathrates: $M(1,7\text{-diaminoheptane})Ni(CN)_4.G$ (M=Ni or Co; G=Chlorobenzene, m-Xylene or Naphthalene). *J. Mol. Struct.* 408, 425-430.
- Kasap, E ve Özbay, A. (1997). Infrared spectroscopic study on the Hofmann-daon type Clathrates: $M(1,8\text{-diaminooctane})Ni(CN)_4.G$ (M=Ni, Co or Cd; G=Aromatic Guest Molecules). *J. Incl. Phenom.* 28, 335-347.
- Şenyel, M., Sertbakan, T.R., Kürkçüoğlu, G.S., Kasap, E. ve Kantarcı, Z. (2001). Infrared spectroscopic studies on the Hofmann-diam-type 1,12-diaminododecanemetal (II) Tetracyanonickelate (II)-aromatic guest clathrates: $M(NH_2(CH_2)_{12}.NH_2)Ni(CN)_4.G$ (M= Co Ni or Cd; G= Benzene, Naphthalene, Anthracene, Phenanthrene or Biphenyl). *J. Incl. Phenom.* 39, 180-2001.
- Kürkçüoğlu, G.S. ve Şenyel, M. (2001). Hofmann-dahxn-Tipi Klatratlar: $M(NH_2(CH_2)_6NH_2)Ni(CN)_4.nG$ (M= Ni, Co veya Cd; G= Antrasen, Fenantren veya Trans-stilben) için FT-IR Spektroskopik Çalışmaları. *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi* 2(1), 197-202.
- Özçelik, S. ve Sezgin H. (2003). Vibrational Spectroscopic Studies on the Hofmann-type Clathrates: $M(1,6\text{-diaminohexane})Ni(CN)_4.G$ (M=Ni, Co or Cd; G= Chlorobenzene, 1,2-, 1,3, or 1,4-dichlorobenzene). *J. Incl. Phenom.* 45, 185-189.
- Giorgini, M.G., Pelletti, M.R., Paliani G., ve Cataliotti, R.S. (1983). Vibrational Spectra and assignments of ethylenediamine and its deuterated derivatives. *J. Raman Spectroscopy* 14, 16-21.
- S. Sağlam, T.R. Sertbakan, E. Kasap, ve Ziya Kantarcı. (1999) Investigation of host-guest interactions in the Hofmann-dabn type clathrates: $M(1,4\text{-diaminobutane})Ni(CN)_4.1,5G$ (M=Co or Ni, G= benzene derivatives). *J. Mol. Struct.* 482, 69-74.
- Mc Culloch, R.L., Jones, L.H., ve Crosby, G.A. (1960). An analysis of the vibrational spectrum of the tetracyanonickelate (II) ion in a crystal lattice. *Spectrochim. Acta*, 16, 929-936.
- Hitchcock, A.P. ve Laposa, J.D. (1975). Vibrational frequencies of toluene-d5. *J. Mol. Spectr.* 54, 2, 223-230.
- Steele, D. ve Lippincott, E.R. (1961). The crystal and solution vibrational spectra of Biphenyl. *J. Mol. Spectr.* 6, 238-264.
- Evans, J.C. (1960). The vibrational assignments and configuration of aniline, aniline-NHD and aniline-ND₂. *Spectrochimica Acta* 16, 428-442.
- Bayrak, C., Çivi, M. ve Kutucu, Y. (2006). Infrared spectroscopic study on the Hofmann Td-Type clathrates: $Mn(NH_3)_2M(CN)_4.2C_6H_5NH_2$ (M=Zn, Cd or Hg). *J. Incl. Phenom.* 55, 303-307.



Güneş S. KÜRKÇÜOĞLU, 1966 yılında Kütahya' da doğdu. 1989' da Fırat Üniversitesi Fizik Bölümünde lisans, 1992' de Anadolu Üniversitesi, Atom ve Molekül Fiziği ABD' da yüksek lisans, 1997' de Osmangazi Üniversitesi, Atom ve Molekül Fiziği ABD' da doktorasını tamamladı. Halen Eskişehir Osmangazi Üniversitesi'nde öğretim üyesi olarak çalışmaktadır. Evli ve iki çocuk annesidir.



Aytül KANAT, 1980 Yılında Kütahya' da doğdu. 2002' de Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümünde lisans, 2005' de Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Atom ve Molekül Fiziği ABD' da yüksek lisansını tamamladı. Halen Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Radyasyon Onkolojisi Anabilim Dalında radyoterapi fizikçisi olarak görev yapmaktadır.