

**M(1,6-HEXANEDİTHİOL)Ni(CN)<sub>4</sub> BİLEŞİKLERİNİN KIRMIZIALTI  
SPEKTROSKOPİSİ İLE İNCELENMESİ (M=Ni, Cd, Co, Mn VE Zn)**

**Tuğba TÜRK, Zeki KARTAL\***

Dumlupınar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, KÜTAHYA,  
e-mail: zkartal@dumlupinar.edu.tr

*Received: 19 September 2006, Accepted: 26 September 2006*

**Özet:** Bu çalışmada, genel formülü M(1,6-Hexanedithiol)Ni(CN)<sub>4</sub> (M = Ni, Cd, Co, Mn ve Zn) olan Hofmann-tipi bileşikler kimyasal yollardan ilk kez elde edildi. Elde edilen bileşiklerin kırmızıaltı spektrumları, 4000 cm<sup>-1</sup>- 400 cm<sup>-1</sup> bölgesinde kaydedildi. Spektrumların incelenmesi, bileşik yapılarının  $[M-Ni(CN)_4]_{\infty}$  polimerik tabakalardan oluştuğunu ve ligand molekülünün, kare düzlemsel yapıdaki metal atomlarına kükürt atomlarından bağlandığını göstermektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Moleküler Spektroskopi, Kırmızıaltı Spektroskopisi, Hofmann-tipi Bileşikler, 1,6-Hexanedithiol (1,6-HDT)

**FT-IR SPECTROSCOPIC STUDY OF M(1,6-HDT)Ni(CN)<sub>4</sub> COMPLEXES  
(M = Ni, Cd, Co, Mn and Zn)**

**Abstract:** In this study Hofmann-type complexes, formulated as M(1,6-HDT)Ni(CN)<sub>4</sub> (M = Ni, Cd, Co, Mn and Zn), are obtained chemically for the first time. Infrared spectra of the obtained complexes are recorded in the interval 4000–400 cm<sup>-1</sup>. The spectral investigations show that the structure of complexes consists of  $[M-Ni(CN)_4]_{\infty}$  polymeric layers with the ligand molecules bound to metal, through the S atom.

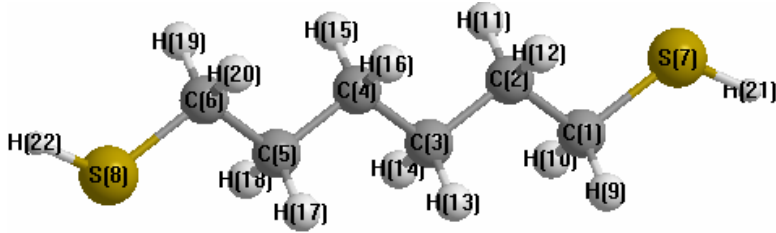
**Key Words:** Molecular Spectroscopy, Infrared Spectroscopy, Hofmann-type Clathrates, 1,6-HDT

## GİRİŞ

Bugüne kadar, M(L)Ni(CN)<sub>4</sub> genel formülü ile verilen çok sayıda Hofmann-tipi bileşik türetilmiştir. Burada M, iki değerlikli bir metal atomunu ve L, ya bir dişli iki tane, ya da iki dişli bir tane ligand molekülünü göstermektedir.

Bu çalışmada, 1,6-HDT molekülü ligand olarak ilk kez Hofmann tipi M(1,6-HDT)Ni(CN)<sub>4</sub> (M = Ni, Cd, Co, Mn ve Zn) bileşik çalışmasında kullanılmıştır. Ligand molekülü olarak kullandığımız 1,6-HDT' ün yapısında bulunan kükürt atomu, periyodik tablonun 6A grubundadır. Alkolün kükürtlü bileşikleri tiyol ya da merkaptan olarak adlandırılır. Merkaptan ismi Latince "mercurium captans" dan gelmektedir. Anlamı "civayı tutmak" demektir. Merkaptan civa iyonları ile ve diğer ağır metallerin iyonları ile kimya tepkimelerine girer. Tiyoller organik kimyada R-SH şeklinde gösterilirler.

Kullandığımız ligand molekülü 1,6–HDT [ $\text{HS}(\text{CH}_2)_6\text{SH}$ ] koordinasyon kimyasında çok kullanılan 1,2–Ethanedithiol [ $\text{HS}(\text{CH}_2)_2\text{SH}$ ] bileşiğinin bir türevidir (Şekil 1). Ligandımız çift dişli bir ligand olup iyi bileşik oluşturma özelliğine sahiptir.



Şekil 1. 1,6–HDT molekülü

1,6-HDT'ün molekül yapısı ile ilgili olarak yapılan çalışmalarda (MOPAC), Şekil 1'de görülen S(7) ve S(8) kükürt atomlarının elektron yoğunlukları, sırasıyla, 6,0149 ve 6,0198 yaklaşık değerler olarak bulunmuştur. Bu, kükürt atomları üzerinde ortaklanmamış elektron çiftlerinin varlığını gösterir. Buna göre, ligand molekülünün kare düzlemsel yapıdaki metal atomlarına kükürt atomlarından bağlanmasını bekliyoruz. Literatürde, zeolitler üzerinde adsorbe edilen 1,6–HDT molekülüne ait IR (kırmızıaltı) titreşim çalışması vardır (ÖZTÜRK, ÇIRAK & BAHÇELİ 2005). Bununla birlikte, ligand molekülümüzle benzer yapıda bulunan etilendiamin ve 1,6-dichlorohexane molekülüne ait titreşim band işaretlemelerinden de yararlanılmıştır (JAISWAL, GARG & CROWDER 1990). SH grubu bir noktasal kütle gibi düşünüldüğünde, alifatik merkaptanların moleküler geometrisi, benzer alifatik kloridlerle aynı kabul edilebilir (JOO, HAN & KIM 2000).

## BİLEŞİKLERİN HAZIRLANMASI

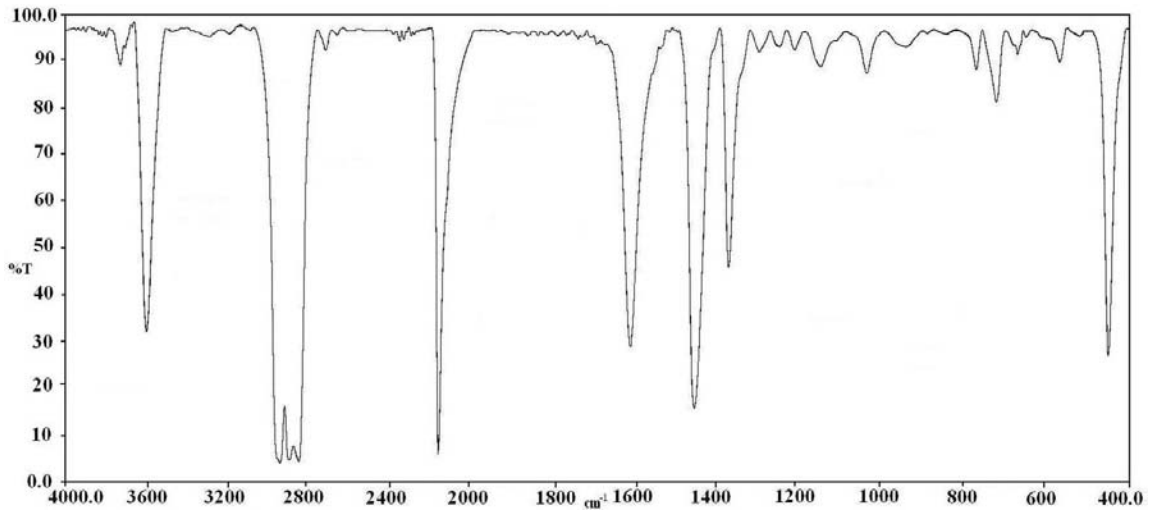
Çalışmamızda, ligand molekülü olarak aldığımız 1,6-Hexanedithiol (% 97 saflıkta) ( $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}_2$ ), kullanılmadan önce hiçbir işleme tabi tutulmamıştır. Bileşiklerin elde edilmesinde aşağıda belirtilen kimyasal sentez yolları kullanılmıştır.

İlk olarak, önceden elde edilmiş olan 1 mmol  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ 'ün saf sudaki çözeltisi hazırlandı. Magnetik karıştırıcıda karıştırılırken üzerine 1 mmol ligand maddesi ilave edilerek karıştırılmaya devam edildi. Saf suda çözülen 1mmol  $\text{MCl}_2$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}$  ve  $\text{Zn}$ ), karışıma ilave edildi ve magnetik karıştırıcı ile yaklaşık 5 gün karıştırılarak bileşik elde edildi. Daha sonra bu karışımlar, sırasıyla, üç kez saf su, iki kez etil alkol ve bir kez de, dietil eterle yıkandıktan sonra desikatörlerde kurumaya bırakıldılar.

Elde edilen bileşiklerin infrared spektrumları, oda sıcaklığında, PERKIN-ELMER BX FT-IR spektrometresi ile ( $4000 - 400$ )  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde  $4 \text{ cm}^{-1}$  çözünürlükte kaydedildi.

## DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

$\text{Ni}(1,6\text{-HDT})\text{Ni}(\text{CN})_4$  bileşiğinin kırmızıaltı spektrumu, bir örnek olarak Şekil 2' de gösterilmiştir. Ligand 1,6-HDT molekülünün ve  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  iyonlarının her birinin kırmızıaltı titreşim bantlarındaki işaretlemeler ve kaymalar, ayrı ayrı incelendi. Kırmızıaltı spektrumundan elde edilen veriler; a) ligand molekülü titreşimleri, b)  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  iyonlarının titreşimleri olmak üzere iki grupta incelenebilir.



Şekil 2. Ni(1,6-HDT)Ni(CN)<sub>4</sub> bileşiğinin infrared spektrumu

### a) Ligand Molekülü 1,6-HDT'ün Titreşimleri

1,6-HDT molekülü çift dişli bir ligandır. M(1,6-HDT)Ni(CN)<sub>4</sub> bileşiklerinin IR spektrumlarında gözlenen 1,6-HDT molekülünün IR bantlarının dalga sayıları ve işaretlemeleri sıvı 1,6-HDT molekülünün dalga sayıları ile birlikte Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1'den görüldüğü gibi sıvı 1,6-HDT molekülünün titreşim frekansları ile hazırladığımız bileşiklerdeki ligand 1,6-HDT molekülüne ait titreşim frekansları karşılaştırıldığında, kimi titreşim frekanslarının yüksek frekans bölgesine, kimilerinin de düşük frekans bölgesine kaydığı saptanmıştır.

Ligand 1,6-HDT molekülünün spektrumunda, 2923 cm<sup>-1</sup> ve 2855 cm<sup>-1</sup> C-H gerilme bölgesinde gözlenen bandlar, CH<sub>2</sub> asimetrik ve simetrik gerilme frekanslarını gösterir. Bileşiklerin CH<sub>2</sub> gruplarına ait simetrik ve asimetrik CH<sub>2</sub> bandları zayıf şiddette bandlardır ve yüksek frekansı karakterize eder (PARLAK 2004). CH<sub>2</sub> grubuna ait bandlar arasında, simetrik gerilme ν<sub>s</sub>(CH<sub>2</sub>) titreşim bandında 1-5 cm<sup>-1</sup> kadar düşük frekansa kayma söz konusudur.

1,6-HDT ligand molekülünde 2556 cm<sup>-1</sup> de gözlenen S-H gerilme bandı ν(S-H), elde ettiğimiz bileşiklerin hiçbirinde de gözlenmemiştir. Bunun nedeni ν(S-H) titreşiminde ortaya çıkan bandların IR' de oldukça zayıf gözlenmesidir. Bu bandlar, Raman spektrumunda oldukça güçlüdür (JANKOVICS, PETTINARIB ve MARCHETTIB 2003). Bir başka neden de, SH grubundan H<sup>+</sup> iyonunun (protonun) ayrılması ve bunun yanında tiyol grubunun metal atomlarıyla koordinasyon bileşiği oluşturmasıdır (HAJNALKA ve arkadaşları 2003).

**Tablo 1.** M(1,6-HDT)Ni(CN)<sub>4</sub> (M = Ni, Cd, Mn, Co ve Zn) bileşiklerindeki 1,6-HDT molekülüne ait titreşim frekansları (cm<sup>-1</sup>)

İŞARETLEME *	SIVI 1,6-HDT	Ni-Ni 1,6-HDT	Cd-Ni 1,6-HDT	Mn-Ni 1,6-HDT	Co-Ni 1,6-HDT	Zn-Ni 1,6-HDT
v <sub>a</sub> (CH <sub>2</sub> )	2923 vs	2929 s	2924 s	2924 m	2923 s	2922 s
v <sub>s</sub> (CH <sub>2</sub> )	2855 s	2854 s	2850 m	2851 m	2851 s	2850 s
v(SH)	2556 m	-	-	-	-	-
	1611 vw	1617 s	1629 s	1633 s	1629 s	1627 br
δ <sub>a</sub> (CH <sub>2</sub> )	1460 s	1460 s	1458 m	1458 s	1463 m	1460 s
δ <sub>a</sub> (CH <sub>2</sub> )	1434 s	-	1436 m	1435 s	1437 w	1436 w
	1351 w	1377 s	1347 w	-	1348 w	1347 m
ω(CH <sub>2</sub> )	1292 m	1302 w	1287 vw	1288 vw	1285 w	1277 m
ω(CH <sub>2</sub> )	1270 s	1257 w	1265 w	1266 vw	1266 w	1267 s
tw(CH <sub>2</sub> )	1234 m	1218 w	1222 w	1215 w	1218 w	1218 w
v(C-C) <sub>T</sub>	1126 w	1115 vw	1116 w	1114 w	-	1147 w
v(C-S)	1073 w	1041 w	1032 w	1047 w	1043 w	1042 m
δ(CH <sub>2</sub> )	990 w	968 vw	987 w	990 w	987 vw	989 w
r(SH)	904 w	898 vw	934 w	917 vw	941 vw	898 vw
v(C-S)	757 m	774 w	861 vw	790 br	855 w	756 vw
v(C-S)	726 m	725 m	722 w	724 w	724 w	721 s
v(C-S)	654 w	673 w	668 m	668 w	669 vw	668 vw
δ(C-C-C)	408 w	-	-	-	-	-

\* (JAISWAL, GARG & CROWDER 1990 ve ÖZTÜRK, ÇIRAK & BAHÇELİ,2005)' den alınmıştır.

vs: very strong (çok şiddetli), s: strong (şiddetli), w: weak (zayıf), m: medium (orta), br: broad (geniş), vw: very weak (çok zayıf), sh: shoulder (omuz), v: stretching (gerilme), δ: in plane bending (düzlem içi bükülme), ω: out of plane rocking (düzlem dışı sallanma), r: in plane rocking (düzlem içi sallanma)

**b) Ni(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup> İyonlarının Titreşimleri**

1,6-HDT ligand molekülü ile elde ettiğimiz M(1,6-HDT)Ni(CN)<sub>4</sub> (M = Ni, Cd, Mn, Co ve Zn) bileşiklerinin infrared spektrumunda gözlenen Ni(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup> iyonunun titreşim dalga sayıları Tablo 2’de verilmiştir.

**Tablo 2.** M-Ni-(1,6-HDT) Bileşiklerindeki Ni(CN)<sub>4</sub> Grubuna Ait Titreşim Dalga Sayıları (cm<sup>-1</sup>)

İŞARETLEME *	Na <sub>2</sub> Ni(CN) <sub>4</sub> *	Ni-Ni 1,6-HDT	Cd-Ni 1,6-HDT	Mn-Ni 1,6-HDT	Co-Ni 1,6-HDT	Zn-Ni 1,6-HDT
v(CN)	2132	2172 s	2162 s	2153 vs	2160 vs	2192 vs
Sıcak band	2128	-	-	2113 sh	2119 sh	-
v(Ni-CN)	543	522 w	559 w	559 m	559 m	574 s
π(Ni-CN)	448	451 s	473 w	469 m	479 vw	522 vs
δ(Ni-CN)	433	421 vw	441 s	434 vs	442 s	459 s

\*(McCULLOUGH, JONES ve CROSBY 1960)’ dan alınmıştır. s: Kuvvetli, m: Orta, w: Zayıf, sh: Omuz

Ni(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup> iyonundaki band işaretlemeleri için McCullough ve arkadaşlarının (Jones, Crosby) katı Na<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub> tuzuyla ilgili çalışmaları referans alınmıştır (McCULLOUGH, JONES ve CROSBY 1960).

Na<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub> molekülünde 2132 cm<sup>-1</sup> de gözlenen v(CN) gerilme titreşim bandı M(1,6-HDT)Ni(CN)<sub>4</sub> (M = Ni, Cd, Mn, Co ve Zn) bileşiklerinde ortalama 21-60 cm<sup>-1</sup> kadar yüksek frekansa kaymış çok şiddetli birer band olarak gözlenmiştir. Benzer kaymalar önceki Hofmann-Tipi bileşiklerde de gözlenmiştir (WHIFFEN 1971, AKYÜZ, DEMPSTER ve MOREHOUSE 1974, KASAP ve KANTARCI 1997).

Yüksek frekansa olan bu kayma, CN grubunun, M metaline azot ucundan bağlanması ve bunun sonucu olarak C≡N bağındaki mekanik çiftlenim nedeniyledir. CN gerilme titreşim frekansları metalin elektronegatifliği, koordinasyon sayısı gibi diğer etkenlere de bağlıdır (EL-SAYED ve SHELLINE 1958).

Ni(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup> iyonunun düzlem içi bükülme titreşimi δ(Ni-CN) 433 cm<sup>-1</sup> de bir band olarak işaretlenmiştir (GIORGINI, PELLETTI, PALIANI ve CATALIOTTI 1983). Elde edilen bileşiklerde bu titreşime ait bandlar 1-9 cm<sup>-1</sup> kadar yüksek frekans bölgesine kaymış olarak gözlenmiştir. Bu bandın yüksek frekansa kayması CN grubunun, M metaline azot ucundan bağlanması demektir. Metale az bağlı v(Ni-CN) gerilme titreşimi M(1,6-HDT)Ni(CN)<sub>4</sub> (M = Ni, Cd ve Zn) bileşiklerinde zayıf şiddette, M(1,6-HDT)Ni(CN)<sub>4</sub> (M = Mn, Co) bileşiklerinde orta şiddette birer band olarak gözlenmiştir.

Sonuç olarak, daha önceden yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında infrared spektrumundaki benzerlikler sonucu bileşiklerin yapısının sonsuz polimerik tabakalardan  $|M-Ni(CN)_4|_{\infty}$  olduğu ortaya çıkmıştır. Buna göre  $[Ni(CN)_4]^{2-}$  iyonları,  $[M-(1,6-HDT)]^{2+}$  katyonları ile kare düzlemsel tabaka yapısı içinde bir araya gelmişlerdir. 1,6-HDT molekülleri tabakaların alt ve üstünde yer almaktadır. Ni atomları düzgün karesel düzende CN grubunun dört karbon atomu ile metal atomları ise CN grubunun dört azotu ve 1,6-HDT moleküllerinin iki kükürt atomu ile çevrilidir.

## SONUÇ

Hofmann-tipi konak-konuk bileşikleri üzerine yaptığımız çalışmalarda,  $M(1,6-HDT)Ni(CN)_4$  ( $M = Ni, Cd, Mn, Co$  ve  $Zn$ ) bileşikleri kimyasal yollardan ilk kez elde edilerek, kırmızıaltı spektroskopisi ile incelendi. Bileşiklerin,  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  aralığındaki kırmızıaltı spektrumlarında, ligand moleküllerinden ve  $Ni(CN)_4$  grubundan ileri gelen titreşim bantlarının ataması yapılmıştır.

Oluşturulan yapılarda  $Ni(CN)_4$  grubuna ait,  $\nu(CN)$  gerilme titreşiminin yüksek frekansa kayması, CN grubunun M metaline azot ucundan bağlanması ve bunun sonucu olarak  $C\equiv N$  bağındaki mekanik çiftlenim nedeniyle açıklanmıştır.

Serbest  $Ni(CN)_4^{2-}$  anyonlarına ait  $\nu(CN)$  gerilme titreşim frekansının yüksek frekansa kayması, anyonların N-donör atomundan  $M(1,6-HDT)$  katyonuna bağlandığını ve bu bağlantıda  $Ni(CN)_4^{2-}$  anyonunun kare düzlemsel tabaka oluşturduğunu göstermektedir.

Bu incelemeler sonucunda, elde edilen bileşiklerin yapısının sonsuz polimerik tabakalardan  $|M-Ni(CN)_4|_{\infty}$  olduğu ortaya çıkmıştır. Yani,  $Ni(CN)_4^{2-}$  iyonları  $[M-(1,6-HDT)]^{2+}$  katyonları ile tabaka yapısı içinde bir araya gelmektedirler. Bu polimerik tabakaların 1,6-HDT ligandında bulunan kükürtlerdeki ortaklanmamış elektronların, metal atomlarına bağlanmasıyla oluşan  $-M-1,6-HDT-M-1,6-HDT-$  zincirleri tarafından birbirlerine paralel durumda tutuldukları düşünülmektedir. Ligand 1,6-HDT molekülleri tabakaların alt ve üstünde yer almaktadır. Ni atomları düzgün karesel düzlemde CN grubunun dört karbonu ile, metal atomları ise CN grubunun dört azotu ve ligand moleküllerinin iki kükürtü ile çevrilidir. Oluşan bu konak yapıda boşluklar vardır. Yapıda bulunan bu boşluklara bazı konuk moleküller hapsedilebilir. Bu durumda da Hofmann tipi klatratlar elde edilebilirler.

## TEŞEKKÜR

Dumlupınar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na bu çalışmaya 46 numaralı proje olarak maddi ve Anadolu Üniversitesi Bitki İlaç Ve Bilimsel Araştırma Merkezi'ne (BİBAM) teknik destek sağladıkları için şükranlarımızı sunarız.

### KAYNAKLAR

- AKYÜZ, S., DEMPSTER, A.B. and MOREHOUSE, R.L., 1974, Host guest interaction and the stability of Hofmann-type benzene and aniline clathrates studied by IR spectroscopy, *Spectrochim. Acta*, 30A, 1989-2004.
- EL-SAYED, M.F. and SHELLINE, R.K., 1958, The position of the CN stretching frequency in organic and inorganic molecules: *J. Inorganic Nucl. Chem.*, 6, 187-193.
- GIORGİNİ, M.G., PELLETTI, M.R., PALIANI, G., CATALIOTTI, R.S., 1983, Vibrational spectra and assignments of ethylenediamine and its deuterated derivatives, *J. Raman Spectroscopy*, 14, 16-21.
- HAJNALKA ve arkadaşları, 2003, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 97, 370-376.
- JAISWAL, R.M.P., GARG, R.K., CROWDER, G. A., 1990, Vibrational spectra of 1,6-dichlorohexane, n-chloro-, 2-chloro-, 3-chlorohexanes, *Indian Acad. Sci.*, Vol 102, 661-667.
- JANKOVICS, H., PETTINARIB, C., MARCHETTIB, F., KAMU, E., NAGYC, L., 2003 Characterization of diorganotin (IV) complexes with captopril, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 97, 370-376.
- JOO, S.W., HAN, S. W., KIM, K., 2000, Adsorption Characteristics of 1,3-Propanedithiol on Gold: Surface-Enhanced Raman Scattering and Ellipsometry Study, Seoul National University, Seoul 151-742.
- KASAP, E., and KANTARCI, Z., 1997, Vibrational spectroscopic study on the T<sub>d</sub>-type clathrates, M(trimethylenediamine)M(CN)<sub>4</sub> (M = Mn or Cd; M' Cd or Hg), *J. Inc. Phenom.*, 28, 117-124.
- McCULLOUGH, R.L., JONES, L.H. and CROSBY, G.A., 1960, An analysis of the vibrational spectrum of the tetracyanonickelate (II) Ion in a crystal lattice, *Spectrochim. Acta*, Vol. 16, 929-937.
- ÖZTÜRK, N., ÇIRAK, Ç. and BAHÇELİ, S., 2005, FT-IR Spectroscopic Study of 1,5-Pentadithiol and 1,6-Hexanedithiol Adsorbed on NaA, CaA and NaY Zeolites, *Z. Naturforsch.* 60a, 633-636.
- PARLAK, C., 2004, Hofmann-Td-Tipi klatratların İnfrared Spektroskopik bölgesinde incelenmesi Ni(1,9-diaminononan)M(CN)<sub>4</sub>.2G, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi.
- TURK, T., 2005, M(1,6-HDT)Ni(CN)<sub>4</sub>.G Klatratlarının Yapısal Özelliklerinin ve Konak-Konuk İlişkilerinin İnfrared Spektroskopisi Yardımıyla Araştırılması.
- WHIFFEN, D.H., 1971, *Spectroscopy*, Second Edition, Longman, London.