

## M(4-Pridinkarboksialdehid)Ni(CN)<sub>4</sub>.nG Hofmann Tipi Konak-Konuk Bileşiklerinin Kırmızıaltı Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi (M = Ni, Cd ve G = 1,4-Dioksan)

Zeki Kartal<sup>1,\*</sup>, Ömer İlhan Karatepe<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Dumlupınar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 43100, Kütahya, Türkiye

<sup>2</sup>Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 43100, Kütahya, Türkiye

\*Yazışılan yazar e-posta: zeki.kartal@dpu.edu.tr

Alınış: 05 Mayıs 2014, Kabul: 11 Temmuz 2014

**Özet:** Bu çalışmada ilk kez toz şeklinde elde edilen M(4-Pridinkarboksialdehid)Ni(CN)<sub>4</sub>.nG (M = Ni, Cd ve G = 1,4-dioksan) klatratlarının kırmızıaltı spektrumları (3000–400) cm<sup>-1</sup> spektroskopik bölgesinde alınarak soğurma titreşim modları ve onların tanımlamaları yapıldı. Bu tanımlamalar literatürde yer alan diğer Hofmann-tipi klatratlar ile karşılaştırıldı ve benzer sonuçlar gözlemlendi. Bu çalışmamızdaki Hofmann tipi dioksan klatratları 4-ridinkarboksialdehid ligand molekülünün piridin halkası üzerindeki azot atomu ve aldehit (-CH=O) grubunun oksijen atomunun geçiş metali atomlarına bağlanmasıyla oluştuğu ve |M–Ni(CN)<sub>4</sub>|<sub>∞</sub> polimerik tabakalarının ise (-M–4PCA–M-) zincirleri tarafından paralel halde tutulduğu anlaşılmıştır. Bu çalışma sonucunda Hofmann-tipi klatratlara iki yeni örnek kazandırılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Kırmızıaltı Spektroskopisi, Hofmann-Tipi Klatratlar, 4-ridinkarboksialdehid, 1,4-dioksan

## Investigation of the FT-IR Spectroscopic Properties of M(4-Pyridinecarboxaldehyde)Ni(CN)<sub>4</sub>.nG Hofmann Type Clathrates (M = Ni, Cd and G = 1,4-Dioxane)

**Abstract:** In this study, clathrate of 4-pyridinecarboxaldehyde tetracyanonickel-dioxane, given by the formula M(4-Pyridinecarboxaldehyde)Ni(CN)<sub>4</sub>.nG (m = Ni, Cd and G = 1,4-dioxane), is obtained for the first time through chemical methods. The FT-IR spectroscopic data in the region of (3000–400) cm<sup>-1</sup> was recorded and the IR vibrational modes frequencies were given and explained in detail. The spectral analyzes results of the newly synthesized clathrate of 4-pyridinecarboxaldehyde tetracyanonickel- dioxane suggests that these clathrates are new examples of the Hofmann-type dioxane clathrates. In our study, the Hofmann-type dioxane clathrates formed by bounding electrons of nitrogen-donor atom of pyridine ring and electrons of oxygen-donor atom of aldehyde group (-CH=O) of 4-pyridinecarboxaldehyde ligand molecule to transition metal atoms consist of the corrugated |M–Ni(CN)<sub>4</sub>|<sub>∞</sub> polymeric layers which are held in parallel through the chain of (-M–4PCA–M-).

**Key words:** Infrared Spectroscopy, Hofmann Types Clathrates, Tetracyanonickelate, 4-pyridinecarboxaldehyde, 1,4-dioxane

### 1. Giriş

Genel formülü M(L)M'(CN)<sub>4</sub>.nG ile verilen Hofmann-tipi klatratlarda, M: Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn veya Cd gibi oktahedral düzende çevrili iki değerlikli geçiş metallerini, M': kare düzlem düzende iki değerlikli Ni, Pd ve Pt veya tetrahedral düzende Zn, Cd ve Hg gibi geçiş metallerini, L: bir tane çift dişli (iki donör atomlu) ya da iki tane tek dişli (tek donör atomlu) ligand molekülünü, G: konuk molekülü ve n: konuk molekül sayısını göstermektedir. Değişik ligand ve konuk moleküller kullanılarak birçok yeni Hofmann-tipi kompleks ve Hofmann-tipi klatrat sentezlenmiştir. Bugüne kadar üzerinde çalışılan bu tip bileşikler özellikle konak yapıyı oluşturan bileşenlerden birisi olan M'(CN)<sub>4</sub><sup>-2</sup> anyonunun simetrisine göre "Hofmann-tipi" ve " Hofmann-T<sub>d</sub>-tipi" kompleks veya klatratlar olmak üzere iki ana grupta toplanabilir. Merkez geçiş metali atomunu saran molekül veya gruplar ligand denir. Hofmann-tipi konak bileşiklerinde kare düzlemsel [M'(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (M' = Ni, Pd veya Pt) anyonları ve bu anyonlara

ligandın d6n6r atomlarından baēlanan  $[ML]^{2+}$  katyonları  $MLM'(CN)_4$  polimer tabakalarını oluşturur. Farklı ligandlar kullanılarak bu polimer tabakalar arasında ligand molek6l6n6n biēim ve b6y6kl6ēine baēlı olarak deēiřen farklı yapısal boşluklar oluşturulur [1]. Doēal durumlarında veya 6nemli bileşiklerinde yarı dolu d veya f tabakalarına sahip olan elementlere geēiř metalleri denir. Geēiř metalleri çok sayıda molek6llere veya ligand olarak adlandırılan gruplara etki ederek geēiř metali bileşiklerini oluştururlar. Bileşik oluşumunda ligandlar d6n6r atomları 6zerinde bulunan eşlenmemiş elektronlarını geēiř metalinin dolmamış y6r6ngelerine verirler. Liganlarla geēiř metalleri arasındaki baē kuvvetleri çok deēiřkendir. Bu baēlar kovalent baē yapısında olmalarına raēmen oēunlukla polar karaktere sahiptirler [2]. Hofmann-tipi konak yapılarada oluşan boşluklara uygun b6y6kl6kte organik konuk molek6ller hapsedilerek Hofmann-tipi klatratlar (konak-konuk bileşikleri) elde edilir [3].

Bu alışmamızda 4-pridinkarboksialdehid (kısaca 4PCA) molek6l6n6n ligand ve 1,4-dioksan (kısaca D) molek6l6n6n de konuk olarak kullanıp  $M(4PCA)Ni(CN)_4.D$  ( $M = Ni$  ve  $Cd$ ) klatratlarını toz şeklinde elde ettik.

## 2. Materyal ve Metot

Çalışmamızda kullanılan 4-pridinkarboksialdehid ( $C_6H_5NO$ ; Fluka, %99), ile  $NiCl_2.6H_2O$  (Fluka, %98) ve  $CdCl_2.2H_2O$  (Fluka, %96) ve 1,4-dioksan ( $C_4H_8O_2$ , Merck, %99) hiēbir işlemden geēirilmemiřlerdir. Hofmann tipi klatratları oluşturabilmek için 6nce  $K_2[Ni(CN)_4].H_2O$  bileřiēi kimyasal yollardan elde edildi. Hofmann tipi klatratların elde edililişinde ařaēıda belirtilen kimyasal sentez yolları kullanılmıştır.

İlk olarak 1 mmol  $K_2[Ni(CN)_4].H_2O$ 'nun saf sudaki 6z6ltisi hazırlandı. Bu 6z6lti manyetik karıştırıcıda karıştırılırken içine 1 mmol 4PCA damla damla eklendi. Bu karışım hızlı bir şekilde yaklaşık beş dakika karıştırıldı. Ardından 5 mmol konuk molek6l D karışıma damla damla katıldı. Daha sonra 1 mmol  $MCl_2$  6n ( $M = Ni$  ve  $Cd$ ) saf sudaki 6z6lteleri hazırlandı. Bu son 6z6lti 6nceki karışımın içine damla damla ilave edilip, beş g6n karıştırılmaya devam edildi. Elde edilen bileşikler s6z6l6p; 6 defa saf su, iki defa etil alkol ve bir defa da dietileter ile yıkanıp içinde konuk molek6l D buharının ve nem tutucu silika jelin de bulunduēu desikat6r içinde kurumaya bırakıldı. Elde edilen bileşiklerin kırmızıaltı spektrumları VERTEX 70 FT-IR SPECTROMETER cihazı ile ( $4000 - 400$ )  $cm^{-1}$  b6lgesinde  $2 cm^{-1}$  6z6n6rl6kte kaydedildi. Yeni sentezlenen  $M(4PCA)Ni(CN)_4.D$  ( $M = Ni$  ve  $Cd$ ) bileşiklerinin elementel analizleri metal miktarları için Perkin-Elmer optima 4300 DV ICP-OES, H, C ve N miktarları için CHNS-932 (LECO) cihazları ile yapıldı. Elde ettiēimiz Hofmann tipi klatratlarda 4PCA ligand molek6l6n6n iki dişli bir ligand olması ve genel olarak Hofmann tipi klatratlarda konuk molek6l sayısı olan  $n = 2$  olması g6z 6n6ne alınarak teorik elementel analiz sonuçları hesaplanmıştır. Deneysel elementel analiz sonuçları ile teorik olarak hesaplanan elementel analiz sonuçları Tablo 1'de g6r6lmektedir.

**Tablo 1.**  $M(4PCA)Ni(CN)_4.2D$  ( $M = Ni$  ve  $Cd$ ) bileşiklerinin elementel analizleri

Bileşiklerin kısa g6sterimi ve molar k6tlesi $M_r$ (g)	Elementel Analiz, Deneysel (%) / Teorik (%)				
	H	C	N	Ni	Cd
$Ni(C_6H_5NO)Ni(CN)_4.n(C_4H_8O_2)$	4,15	42,90	13,79	23,20	-
$Ni-4PCA-Ni-D M_r = 504,78$	(4,19)	(42,83)	(13,88)	(23,25)	(-)
$Cd(C_6H_5NO)Ni(CN)_4.n(C_4H_8O_2)$	3,84	38,65	12,58	10,57	20,19
$Cd-4PCA-Ni-D M_r = 558,50$	(3,79)	(38,71)	(12,54)	(10,51)	(20,13)

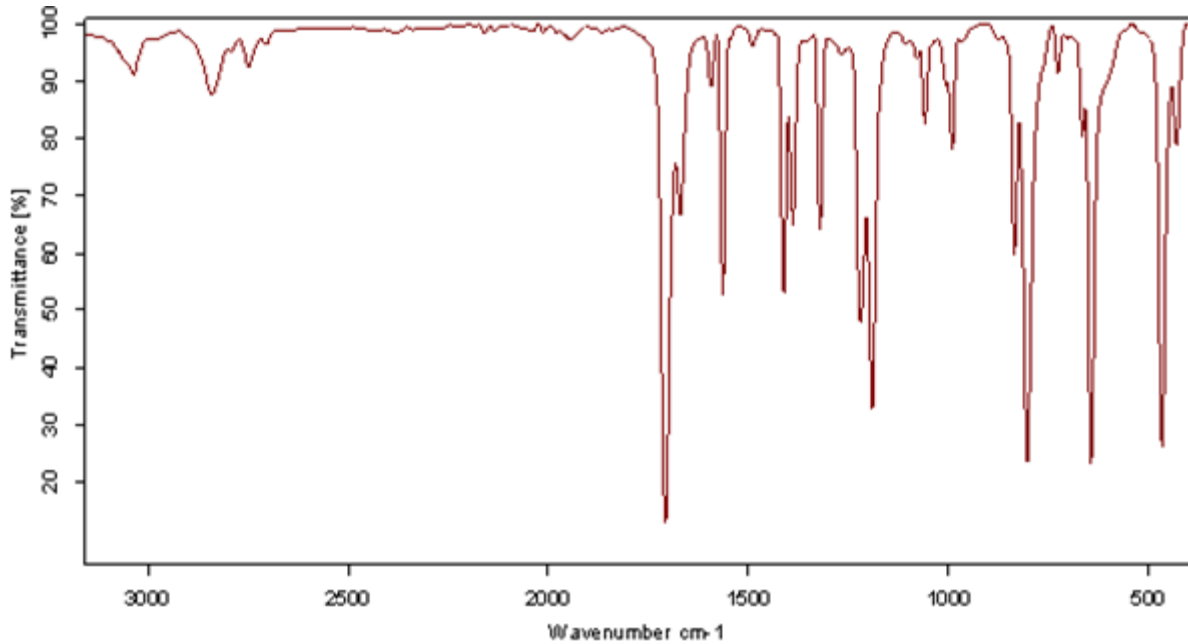
Klatratların deneysel elementel analiz sonuçlarına göre de konuk molekül D yapıya birim hücre başına yaklaşık olarak  $n = 2$  olacak şekilde girmiştir.

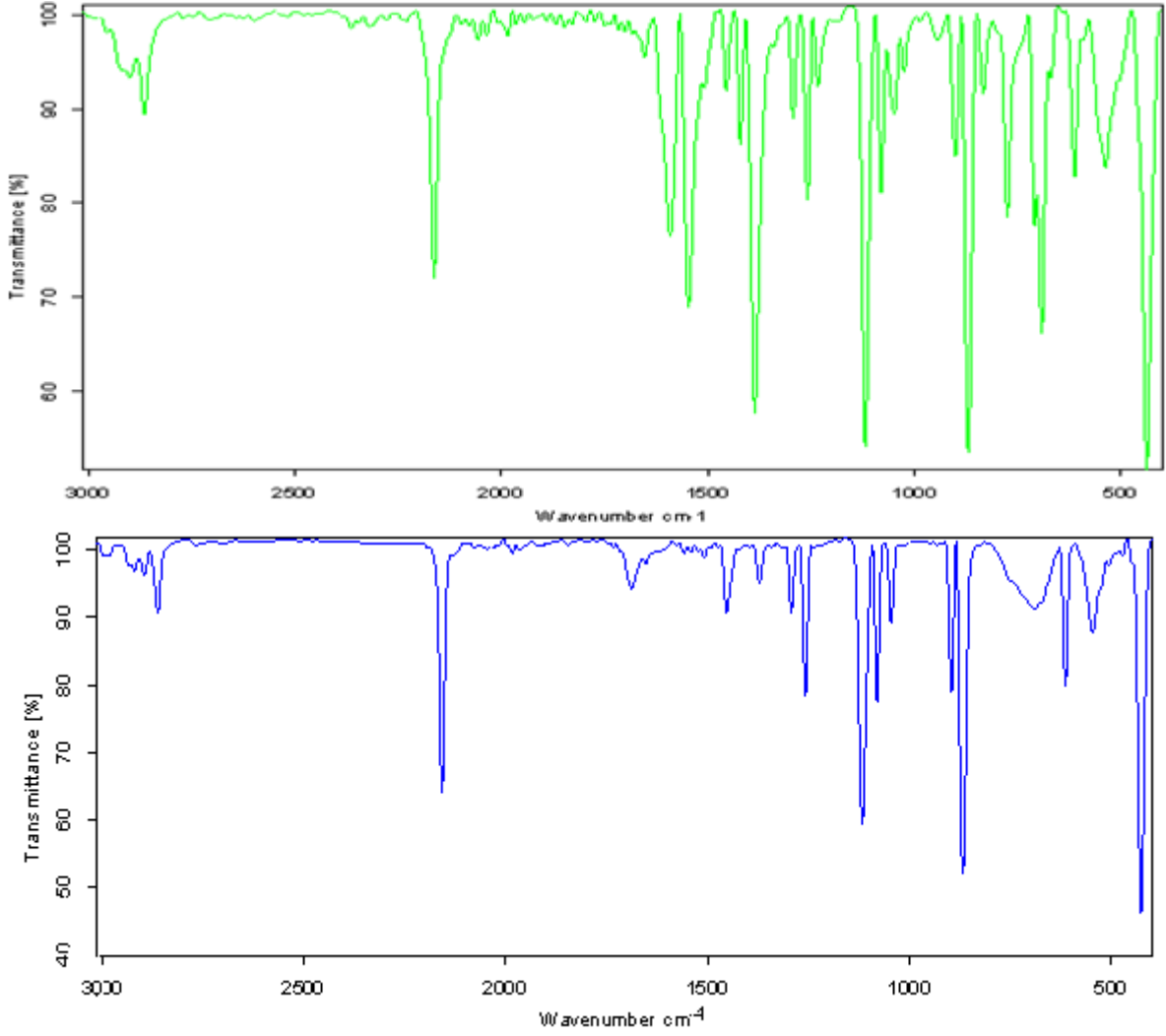
### 3. Bulgular

Sıvı 4PCA ligandı ile  $Ni(4PCA)Ni(CN)_4 \cdot D$  ve  $Cd(4PCA)Ni(CN)_4 \cdot D$  klatratlarının kırmızıaltı spektrumları Şekil 1’de görülmektedir. Bu spektrumlardan elde edilen veriler; a) ligand 4PCA molekülü titreşimleri, b)  $[Ni(CN)_4]^{-2}$  iyonlarının titreşimleri ve c) konuk D molekülün titreşimleri olmak üzere, sırasıyla Tablo 2, 3 ve 4’te verilmektedir.

#### 3.1. 4-pridinkarboksialdehid molekülünün titreşimleri

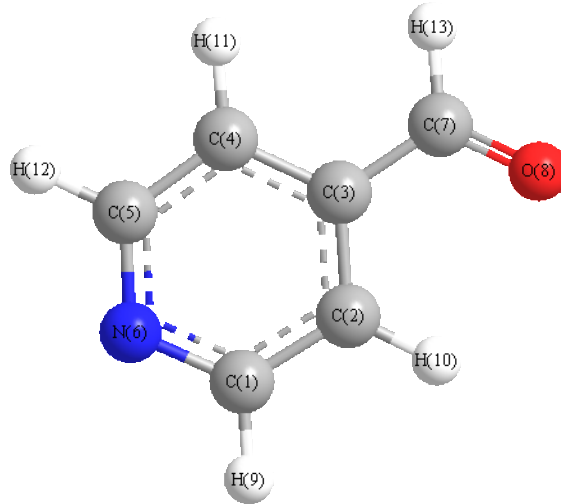
Pridinkarboksialdehidler (2PCA, 3PCA ve 4PCA)  $C_5H_4NCHO$  kapalı formülüne sahip, kendilerine has bir kokusu olan renksiz, yağsı sıvı organik bileşiklerdir. Bunlar koordinasyon kimyasında ve eczacılıkta ilgi çeken başka bileşikler elde etmek için bir ön madde olarak kullanılırlar. Pridinkarboksialdehidler, aldehid fonksiyonel grubundaki oksijen atomu ve pridin halkasındaki azot atomunun üzerinde bulunan ortaklanmamış elektronlardan dolayı iki dişli ligand olarak davranırlar [4]. Bu özellik pridinkarboksialdehidlerin metal bileşiklerinde üç çekirdekli, üç boyutlu çok çekirdekli ağların ve kare piramidal yapıların oluşmasına sebep olur [5-7].





Şekil 1. Sıvı 4PCA ligand molekülünün ve Ni(4PCA)Ni(CN)<sub>4</sub>.2D ve Cd(4PCA)Ni(CN)<sub>4</sub>.2D klatratlarının sıraya göre kırmızıaltı spektrumları

4PCA ligand molekülü düzlemsel bir yapıya ve  $C_s$  nokta grubuna ve  $\Gamma = 23A' + 10A''$  şeklinde gruplanmış toplam 33 titreşim moduna sahiptir [8]. 4PCA ligand molekülünün yapısı Şekil 2'de görülmektedir. 4PCA ligand molekülünün aldehit fonksiyonel grubundaki oksijen atomu ve piridin halkasındaki azot atomunun üzerinde bulunan ortaklanmamış elektron çiftleri bulunmaktadır. Bu çalışmamızda 4PCA ligand molekülü geçiş metali atomlarına bu azot atomu ve oksijen atomlarından bağlanarak  $M(4PCA)Ni(CN)_4 \cdot D$  ( $M = Ni$  ve  $Cd$ ) klatratlarını oluşturmaktadır. Literatürde 4PCA ligand molekülü ile ilgili yapılmış çeşitli çalışmalar vardır [8-13]. Yaptığımız bu çalışmada klatratlardaki 4PCA ligand molekülünün kırmızıaltı band işaretlemelerinde Umar'ın [8] çalışmaları esas alınarak Tablo 2 oluşturulmuştur.



Şekil 2. 4PCA ligand molekülünün moleküler yapısı

Tablo 2. 4PCA ve M-4PCA-Ni-D klatratlarındaki 4PCA'in kırmızıaltı soğurma dalgasayıları (cm<sup>-1</sup>)

İşaretleme*	4PCA	Ni-4PCA-Ni-D	Cd-4PCA-Ni-D
CH stretching	-	3068 vw	-
CH stretching	3037 w	3037 vw	-
CH stretching (CHO)	2841 w	2864 w	2895 w
<b>C=O stretching</b>	<b>1708 s</b>	<b>1684 w</b>	<b>1687 w</b>
CC stretching	1594 w	-	-
<b>CC+CN stretching</b>	<b>1564 m</b>	<b>1545 w</b>	<b>1559 w</b>
<b>CC+CN stretching</b>	<b>1491 vw</b>	<b>1502 vw</b>	<b>1508 vw</b>
CC stretching	1412 m	1421 w	1421 vw
CHO deformation	1389 m	ört	ört
CH bending	1321 m	-	-
CH bending	1267 vw	-	-
CH bending	1220 m	-	-
CH bending	1191 m	1195 vw	1173 vw
CH bending	1079 vw	1080 w	ört
CH bending	1059 w	1049 w	ört
<b>CH bending (out of plane)</b>	<b>1007vw</b>	<b>1026 w</b>	<b>1025 vw</b>
CH bending (out of plane)	991 w	988 vw	-
Ring bending, CH bending (out of plane)	965 vw	-	954 vw
CH bending (out of plane)	877 vw	-	896 m
Ring bending	836 vw	831 vw	ört
<b>CC bending (out of plane)</b>	<b>803 s</b>	<b>818 vw</b>	<b>811 vw</b>
CH bending(out of plane)	726 w	729 vw	723 vw
CO bending	666 w	670 w	671 vw
CCN bending	644 s	-	-
Ring bending	467 s	-	-
CC bending (out of plane)	431 w	ört	ört

\*(Umar, 2009) vs: Çok kuvvetli, s: Kuvvetli, m: Orta, w: Zayıf, vw: Çok zayıf, Ört: Örtülmüş

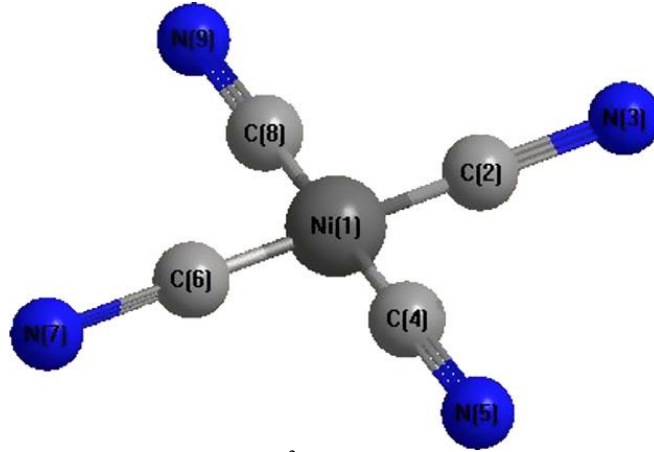
4PCA ligand molekülünün geçiş metalleriyle bileşik oluşturduğu zaman değişiklik meydana gelecek en önemli titreşim modları  $\nu(\text{C}=\text{O})$  gerilme titreşimi ve piridin halkası titreşimleridir [14]. Eğer piridin ve piridin türevlerinde bileşik oluşturma piridin halkası azotundan meydana gelirse  $\nu(\text{C}=\text{O})$  gerilme titreşimi ve piridin halkası titreşimleri yüksek frekans bölgesine kayar [15, 16]. Ancak bu durumun tam zıttı bir durum da meydana gelir. Eğer bileşik oluşturma karbonil grubunun oksijeninden de olursa  $\nu(\text{C}=\text{O})$  gerilme titreşimi ve

piridin halkası titreşimleri çok güçlü olarak düşük frekans bölgesine kayar [17, 18]. Tablo 2’de görüldüğü gibi, sıvı haldeki 4PCA ligand molekülünde  $\nu(\text{C}=\text{O})$  gerilme titreşimi  $1708 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında kuvvetli bir band olarak gözlenmiştir. Bu band klatratlarda  $(21-24) \text{ cm}^{-1}$  kadar düşük frekansa kaymıştır. Benzer şekilde 4PCA ligand molekülünde  $1564 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında orta şiddette bir band olan  $\text{CC}+\text{CN}$  gerilme titreşimi, Ni-4PCA-Ni-D ve Cd-4PCA-Ni-D klatratlarında sırasıyla,  $19$  ve  $5 \text{ cm}^{-1}$  düşük frekans bölgesine kaymıştır. Bu düşük frekanslara kaymanın sebebi karbonil grubundaki oksijen atomu ile piridin halkasında bulunan azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektronların metal atomları ile bağ yapmasıdır. Bu iki moddaki düşük frekansa kaymalar 4PCA ligand molekülünün karbonil grubu ve piridin halkasının azot atomlarından bileşik oluşturduğunu belirtir [17, 18]. Açıklanan sebeplerden dolayı meydana gelen düşük frekansa kaymalar Tablo 2’de yeşil renkle işaretlenmiştir. 4PCA ligand molekülünde  $1491 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında çok zayıf şiddette bir band olan  $\text{CC}+\text{CN}$  gerilme titreşimi klatratlarda  $(11-17) \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı kadar yüksek frekansa kaymıştır. Diğer yüksek frekansa kaymalar Tablo 2’de açık mavi renkle işaretlenmiştir. Bunun yanında CHO deformation ve CC bending (out of plane) gibi benzer birtakım modun da konuk D molekülünün ve  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{-2}$  iyonlarının bazı modları tarafından örtülmüş olduğu düşünülmektedir.

Ayrıca metale bağlılığı gösteren gerilme titreşimi modlarındaki değişiklikler aynı modların eğilme titreşimlerinde de yüksek veya düşük moda kaymalara sebep olur. Dikkate değer yüksek frekansa kaymalar da Tablo 2’de açık mavi renkle işaretlenmiştir.

### 3.2. $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{-2}$ iyonlarının titreşimleri

$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{-2}$  iyonlarının moleküler yapısı Şekil 3’de görülmektedir. Moleküler yapı  $D_{4h}$  simetrisine sahip olduğundan titreşim spektrumunda yedi normal moda sahiptir. Bunlardan dört tanesi kırmızıaltı R spektrumunda aktif iken geriye kalanı da Raman spektrumunda aktiftir. Kırmızıaltı aktif titreşim modları  $E_u\delta(\text{CN})$ ,  $E_u\nu(\text{Ni-CN})$ ,  $A_{2u}\pi(\text{Ni-CN})$  ve  $E_u\delta(\text{Ni-CN})$  dir. Bu dört bandı bileşiklerimizin kırmızıaltı spektrumlarında gözlediğimiz için bileşiklerimiz kare düzlemsel yapıya sahiptir. Bileşiklerdeki  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{-2}$  grubunun titreşim frekanslarının işaretlemeleri Mc Cullough’un [19]  $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  deki  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{-2}$  iyonları üzerindeki çalışmaları temel alınarak yapılmıştır.  $\text{M}(4\text{PCA})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{D}$  ( $\text{M} = \text{Ni}$  ve  $\text{Cd}$ ) klatratlarındaki  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{-2}$  iyonunun titreşim dalga sayıları Tablo 3’de verilmiştir. Bu tablodaki değerler daha önce yapılan başka bir benzer çalışma ile uyum halindedir [20].  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ’daki CN grubunun gerilme titreşim frekansları  $2122 \text{ cm}^{-1}$  bölgesinde şiddetli bir bant olarak gözlenirken  $\text{M}-4\text{PCA}-\text{Ni}-\text{D}$  ( $\text{M} = \text{Ni}$  ve  $\text{Cd}$ ) klatratlarındaki  $\nu(\text{CN})$  gerilme titreşim bandı  $(35-44) \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı kadar yüksek frekans bölgesine kaymıştır. CN gerilme titreşim frekanslarının değeri ayrıca metalin elektronegatifliği, koordinasyon sayısı ve oksidasyon durumu gibi diğer etkenlere de bağlıdır [21, 22].  $\text{M}-4\text{PCA}-\text{Ni}-\text{D}$  ( $\text{M} = \text{Ni}$  ve  $\text{Cd}$ ) klatratlarındaki benzer yüksek frekanslara kayma  $\delta(\text{Ni-CN})$  düzlem içi bükülme titreşimlerinde de meydana gelmiş ve değeri  $(6-20) \text{ cm}^{-1}$  kadardır. Göz önüne aldığımız her



Şekil 3.  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{-2}$  iyonunun moleküler yapısı

iki bant da metale bağlıdır. Şu halde kaymalar metale bağlılık göstermektedir. Metale bağlı olan bu kaymalar, metal-azot bağı gerilme titreşimlerinin CN gerilme titreşimleriyle

**Tablo 3.** M-4PCA-Ni-D klatratlarındaki  $\text{Ni}(\text{CN})_4$  grubu titreşim dalgasayıları ( $\text{cm}^{-1}$ )

İşaretleme *	$\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ni-4PCA-Ni-D	Cd-4PCA-Ni-D
$\nu(\text{CN})$	2122 vs	2166 s	2157 s
$\nu(\text{Ni-CN})$	544 w	556 w	546 w
$\pi(\text{Ni-CN})$	442 w	482 w	472 vw
$\delta(\text{Ni-CN})$	420 s	440 s	426 s

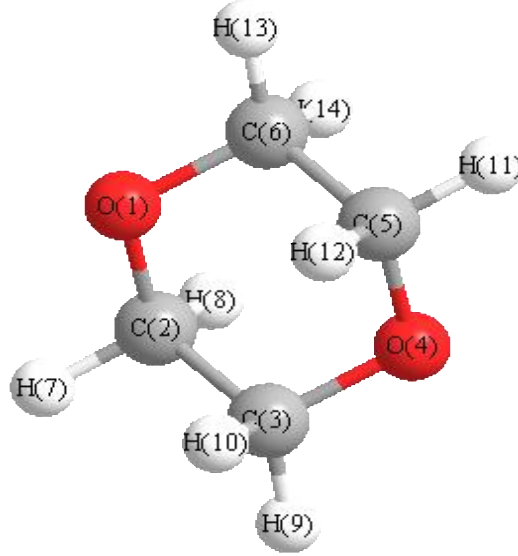
\* [19], s: Kuvvetli, m: Orta, w: Zayıf, sh: Omuz, Ört: Örtülmüş

çiftleniminden ileri gelmektedir.  $\nu(\text{Ni-CN})$  gerilme titreşimleri ve  $\pi(\text{Ni-CN})$  eğilme titreşimleri de sırasıyla  $(2-12) \text{ cm}^{-1}$  ve  $(30-40) \text{ cm}^{-1}$  kadar yüksek frekanslara kaymıştır.

### 3.3. Konuk 1,4-dioksan Molekülünün Titreşimleri

Şekil 4'de görülen 1,4-dioksan (D) molekülü bir iskemle (chair) yapısında olup, i simetri merkezine sahiptir. D molekülü ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ), 14 atomludur ve 36 titreşim moduna sahiptir. Titreşim modları  $10A_g$ ,  $8B_g$ ,  $9A_u$  ve  $9B_u$  şeklindedir. Bu titreşim modlarından  $9A_u$  ve  $9B_u$  kırmızıaltı aktif ve  $10A_g$  ile  $8B_g$  ise Raman aktif titreşim modlarıdır [23].  $\text{M}(\text{4PCA})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{D}$  ( $\text{M} = \text{Ni}$  ve  $\text{Cd}$ ) klatratlarının titreşim frekanslarının incelenmesi ilk kez tarafımızdan yapılmış olup, diğer araştırmacılar tarafından yapılan Hofmann-tipi klatratlar ile uyum içerisinde oldukları gözlenmiştir.

D konuk molekülünün serbest haldeki titreşim dalga sayılarıyla birlikte,  $\text{M}(\text{4PCA})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{D}$  ( $\text{M} = \text{Ni}$  ve  $\text{Cd}$ ) klatratları oluştuktan sonraki dalga sayıları sırasıyla Tablo 4'de beraber verilmiştir. Konuk D molekülüne ait temel titreşim bantlarının işaretlemelerinde Chapman ve Hester'in [23] yapmış olduğu çalışma temel alınmıştır.



Şekil 5. Konuk 1,4-dioksan molekülünün moleküler yapısı

D konuk molekülünün birçok konak yapıda konuk molekül olması kendi titreşim frekanslarında fazla bir değişime neden olmamaktadır. D titreşim bantlarında kaymanın olmaması  $M(4PCA)Ni(CN)_4 \cdot 2D$  ( $M = Ni$  ve  $Cd$ ) klatratlarındaki konak yapı ile konuk D molekülü etkileşmelerinin olmaması veya çok zayıf olmasından ileri gelmektedir.

Tablo 4. M-4PCA-Ni-D klatratlarındaki konuk D molekülünün kırmızıaltı soğurma dalgasayıları ( $cm^{-1}$ )

İşaretleme*	Sıvı D	Ni-4PCA-Ni-D	Cd-4PCA-Ni-D
$\nu_{11}(a_u), \nu_{28}(b_u)$	2961 vs	2971 w	2963 w
$\nu_{12}(a_u), \nu_{29}(b_u)$	2854 vs	2864 w	2862 w
$\nu_{30}(b_u)$	1453 m	1455 w	1453 w
$\nu_{14}(a_u)$	1366 m	1384 w	1371 w
$\nu_{32}(b_u)$	1289 s	1294 w	1292 w
$\nu_{15}(a_u)$	1255 s	1261 w	1258 m
$\nu_{16}(a_u)$	1122 vs	1123 m	1117 s
$\nu_{17}(a_u)$	1084 s	1078 w	1080 m
$\nu_{33}(b_u)$	1048 m	1049 w	1045 w
$\nu_{18}(a_u)$	874 m	871 s	868 s
$\nu_{35}(b_u)$	614 m	610 m	614 m

\* [23], s: Kuvvetli, vs: çok kuvvetli, m: Orta, w: Zayıf, vw: çok zayıf

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Sonuç olarak yapılan bu çalışmada spektral veriler yeni hazırlanan  $M(4PCA)Ni(CN)_4 \cdot 2D$  ( $M = Ni$  ve  $Cd$ ) klatratlarının kafes yapıda olduğunu göstermiştir. Bu klatratların yapısal olarak  $M(L)M'(CN)_4 \cdot nG$  ( $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$  ile  $M' = Ni, Pt$  ve  $Pd$ ) genel formülü ile temsil edilen Hofmann-tipi klatratlara benzediğini ortaya koymaktadır.

Bu çalışmamızdaki Hofmann tipi  $M(4PCA)Ni(CN)_4 \cdot 2D$  ( $M = Ni$  ve  $Cd$ ) klatratları 4PCA ligand molekülünün piridin halkası ve grubunun azot atomlarının geçiş metali atomlarına bağlanmasıyla oluştuğu ve  $[M-Ni(CN)_4]_{\infty}$  polimerik tabakalarının  $(-M-4PCA-M-)$  zincirleri tarafından birbirine paralel halde tutulduğu anlaşılmıştır. 1,4-dioksan molekülünün klatratlarda konuk bir molekül olarak bulunduğu görülmüştür. Bu çalışma sonucunda Hofmann-tipi klatratlara iki yeni örnek kazandırılmıştır.



## Teşekkür

Bu çalışma Dumlupınar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından 2011/1 numaralı projeye desteklenmektedir. Mali desteklerinden dolayı Dumlupınar Üniversitesine, teknik yardımlarından dolayı Dumlupınar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik ve Kimya Bölümleri ile Dumlupınar Üniversitesi “İleri Teknoloji Merkezi”ne teşekkür ederiz.

## Kaynaklar

- [1] Iwamoto T., Atwood J.L., Davies J.E.D., MacNicol D.D., 1984. Inclusion Compounds, vol. I, Academic Press, London, Chapter 2, p. 29
- [2] Graham Solomons T. W., 1996. Organic Chemistry, John Wiley & Sons, Inc. New York.
- [3] Iwamoto T, 1981. Recent developments in the chemistry of Hofmann-type and the analogous clathrates, *Journal of Molecular Structure*, 75 (1): 51-65.
- [4] <http://www.wikipedia.org> (10.04.2013)
- [5] Melnik M., Macaskova L., 1993. Structural aspects of red copper(I) compounds, *Coordination Chemistry Reviews*, 126(1-2): 71-92.
- [6] Sheeja Lovely K. L. P., Christudhas M. and Isac Sobana Raj C., 2012. The DNA cleavage and antimicrobial studies of Cu (II), Ni (II), Zn (II) and Co (II) complexes of 4- pyridine carboxaldehyde and Tryptophan, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 4(11): 4762-4769.
- [7] Lu J.Y., Babb A.M., 2001. An unprecedented interpenetrating structure with two covalent-bonded open-framework of different dimensionality, *Chemical Communications*, (9): 821-822.
- [8] Karabatsos G.J., Vane F.M., 1963. Structural studies by nuclear magnetic resonance. VI. The stereospecificity of coupling between protons separated by five bonds and conformations of some aromatic aldehydes, *Journal of American Chemical Society*, 85(23): 3886-3888.
- [9] Lunazzi L., Macciantelli D., Cerioni G., 1976. Conformational studies by dynamic nuclear magnetic resonance. Part 4. Rotational isomers and torsional barriers of pyridinecarbaldehydes, *Journal of Chemical Society, Perkin II*, (15): 1791-1796.
- [10] Georgiou K., Roussy G., 1980. The microwave spectrum of 4-pyridinecarbaldehyde (isonicotinaldehyde) *Journal of Molecular Spectroscopy*, 82 (1): 176-184.
- [11] Sağlam A., Uçun F., Güçlü V., 2007. Molecular structures and vibrational frequencies of 2-, 3- and 4-pyridine carboxaldehydes by ab initio Hartree-Fock and density functional theory calculations, *Spectrochimica Acta Part A*, 67(2): 465-471.
- [12] Umar Y., 2009. Density functional theory calculations of the internal rotations and vibrational spectra of 2-, 3- and 4-formyl pyridine, *Spectrochimica Acta Part A*, 71 (4): 1907-1913.
- [13] Małecki J.G., Zwoliński P., 2012. Synthesis, characterization and molecular structure of Pd(II) complex containing the methyl-hemiacetal form of isonicotinaldehyde, *Polyhedron* 39 (1): 85-90.
- [14] Ataç A., Bardak F., 2006. Synthesis and Vibrational Spectroscopic Study of Some Metal(II) Halide and Tetracyanonickelate Complexes of Isonicotinic Acid, *Turkish Journal of Chemistry*, 30(5): 609-618.
- [15] Yurdakul S., Ataç A., Şahin E. and İde S., 2003. Synthesis, spectroscopic and structural studies on metal halide complexes of isonicotinamide, *Vibrational Spectroscopy*, 31 (1): 41-49.
- [16] Yurdakul S., Ataç A., 2004. Fourier transform-infrared spectroscopic study of isonicotinamide metal(II) tetracyanonickelate and halide complexes, *Spectroscopy Letters*, 37(1): 33-42.
- [17] Nakamoto K., 1970. Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 2nd Edition, Wiley-Interscience, New York.
- [18] Can N., Ataç A., Bardak F. and Can S.E.S., 2005. Spectroscopic and luminescence properties of an isonicotinic acid, *Turkish Journal of Chemistry*, 29 (6): 589-595.
- [19] McCullough R.L., Jones L.H., Crosby G.A., 1960. An analysis of the vibrational spectrum of the tetracyanonickelate(II) ion in a crystal lattice, *Spectrochimica Acta*, 16(8): 929-944.
- [20] Kartal Z., Sayın E., 2011. FTIR spectroscopic and thermal study of M(Cyclohexanethiol)<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub>·(1,4-dioxane) clathrate (M = Mn, Co, Ni and Cd), *Journal of Molecular Structure* 994 (1-3): 170-178.
- [21] Bellamy L.J., Branch R.F., 1954. The infra-red spectra of chelate compounds. Part II. Metal chelate compounds of β-diketones and of salicylaldehyde, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, (0): 4491-4494.
- [22] Davies M., 1963. Infrared Spectroscopy and Molecular Structure, Elsevier, Amsterdam.

[23]Chapman D. M., Hester R. E., 1997. Ab Initio Conformational Analysis of 1,4-Dioxane, *The Journal of Physical Chemistry A*, 101 (18) 3382–3387.

*Ömer İlhan Karatepe e-posta: omerilhankaratepe@hotmail.com*