



HOFMANN TİPİ M(O-AMİNOTİYOFENOL)Nİ(CN)₄ (M = CD VE HG) KOMPLEKSLERİNİN FT-IR SPEKTROSKOPİSİ İLE İNCELENMESİ

Zeki KARTAL¹, Abdülkerim YAVUZ^{2*}

¹Fen Edebiyat Fakültesi, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya, Türkiye. zeki.kartal@dpu.edu.tr

²Filyos Melek ve Ahmet Şanlı Çok Programlı Anadolu Lisesi, Zonguldak, Türkiye. abdulkerimvavuz@outlook.com.tr

Geliş Tarihi:22.09.2016

Kabul Tarihi:22.11.2017

ÖZ

Bu çalışmada, genel formülü M(o-Aminotiyofenol)Ni(CN)₄ (M = Cd ve Hg) olan Hofmann-tipi kompleksler kimyasal yollardan ilk kez elde edildi. Elde edilen komplekslerin infrared spektrumları (4000–400) cm⁻¹ spektroskopik bölgesinde alınarak soğurma titreşim modları belirlendi ve onların tanımlamaları yapıldı. Bu sonuçlar literatürde yer alan diğer Hofmann-tipi komplekslerle karşılaştırıldı ve benzer sonuçlar gözlemlendi. Bu çalışmamızdaki Hofmann tipi komplekslerin o-Aminotiyofenol (2ATP) ligand molekülünün kükürt ve azot atomları üzerinden geçiş metali atomlarına bağlanmasıyla oluştuğu ve [M–Ni(CN)₄]_∞ polimerik tabakalarının ise (–M–2ATP–M–) zincirleri tarafından paralel halde tutulduğu düşünülmektedir. Bu çalışma sonucunda Hofmann-tipi komplekslere iki yeni örnek kazandırılmıştır.

Anahtar kelimeler: Moleküler Spektroskopi, İnfrared Spektroskopisi, Hofmann-Tipi kompleksler, o-Aminotiyofenol (2ATP).

THE INVESTIGATION OF HOFMANN TYPE COMPLEXES OF M(O-AMINOTHIOPHENOL)Nİ(CN)₄ (M = CD AND HG) BY FT-IR SPECTROSCOPY

ABSTRACT

In this study, Hofmann Type complexes of o-Aminothiophenol–tetracyanonickel, given by the general formula M(o-Aminothiophenol)Ni(CN)₄ (M = Cd and Hg), is obtained for the first time through chemical methods. The FT-IR spectroscopic data in the region of (4000–400) cm⁻¹ was recorded and the IR frequencies were given and explained in detail. The spectral analyses, results of the newly synthesized complex of o-Aminothiophenol tetracyanonickel suggest that these complexes are new examples of the Hofmann-type complex. In our study, the Hofmann-type complex formed by bounding electrons of sulfur and nitrogen atoms of o-Aminothiophenol (2ATP) ligand molecule to transition metal atoms consist of the corrugated [M–Ni(CN)₄]_∞ polymeric layers which are held in parallel through the chain of (–M–2ATP–M–).

Keywords: Molecular Spectroscopy, Infrared Spectroscopy, Hofmann-type Complexes, o-Aminothiophenol (2ATP).

1. GİRİŞ

o-Aminotiyofenol (2-Aminotiyofenol), güçlü ve rahatsız edici bir kokuya sahip zehirli, yanıcı ve berrak bir sıvıdır. Yapısında azot ve kükürt atomlarını bulundurduğundan diğer organik moleküller ile kolayca kompleksler oluşturabilmektedir. Bunun yanında siyanür kompleksleri, madencilik, kömürün gazlaştırılmasında, ilaç ve organik kimyasalların üretimi gibi çeşitli endüstrilerde kullanılmaktadır [1-7]. Siyanürlerin, hidrojen siyanür, sodyum siyanür ve potasyum siyanür gibi serbest siyanür ve çinko siyanür, kadmiyum siyanür, nikel siyanür, bakır siyanür, kobalt siyanür ve demir siyanür gibi metal siyanür kompleksleri mevcuttur. Metal siyanür kompleksleri, ortamda asit varlığında ayrışmalarına göre sınıflandırılır. Zn, Cd, Ag, Cu, Hg ve Ni siyanür kompleksleri “zayıf siyanür kompleksleri”; Co, Fe ve Au siyanür kompleksleri de “güçlü siyano kompleksleri” olarak sınıflandırılır. Siyanür komplekslerinin varlığı sayesinde birçok polimerik metal kompleksleri oluşturulmuştur. [8, 9, 15, 18 ve 20-23]. Bu polimerik metal kompleksleri, bir, iki veya üç boyutlu metal-metal veya metal-ligand-metal köprü bağlantıları ile oluşturulan makro moleküllerdir. Son zamanlarda, [Ni(CN)₄]²⁻ tetrasiyanonikelat anyonundaki siyano gruplarının terminal veya köprü yapıcı ligandlar gibi davrandığı yapılan bilimsel çalışmalarda gözlenmiştir [10-13, 21].

Hofmann-tipi kompleksler M(L)M'(CN)₄ genel formülü ile verilir. Burada, M: oktahedral düzende ve M': kare düzlem düzende çevrili iki değerlikli geçiş metalleri iken L: bir tane çift dişli (iki donör atomlu) ya da iki tane tek dişli (tek donör atomlu) ligand molekülünü göstermektedir. Değişik ligandlar kullanılarak birçok yeni Hofmann-tipi kompleksler sentezlenmiştir. Merkez geçiş metali atomunu saran molekül veya gruplara ligand denir. Hofmann-tipi konak komplekslerinde kare düzlemsel [M'(CN)₄]²⁻ (M' = Ni, Pd veya Pt) anyonları ve bu anyonlara ligandın donör atomlarından bağlanan [ML]²⁺ katyonları ile MLM'(CN)₄ polimer tabakalarını oluşturur. Farklı ligandlar kullanılarak bu polimer tabakalar arasında ligand molekülünün biçim ve büyüklüğüne bağlı olarak değişen farklı yapısal boşluklar oluşturulur [14].

Bu çalışmada *o*-Aminotiyofenol (kısaca 2ATP) molekülünü ligand olarak kullanıp açık formülü [M(II)(*o*-aminotiyofenol)Ni(CN)₄] (M = Cd ve Hg) Hofmann tipi kompleksler toz şeklinde elde edildi.

2. MATERYAL VE METOT

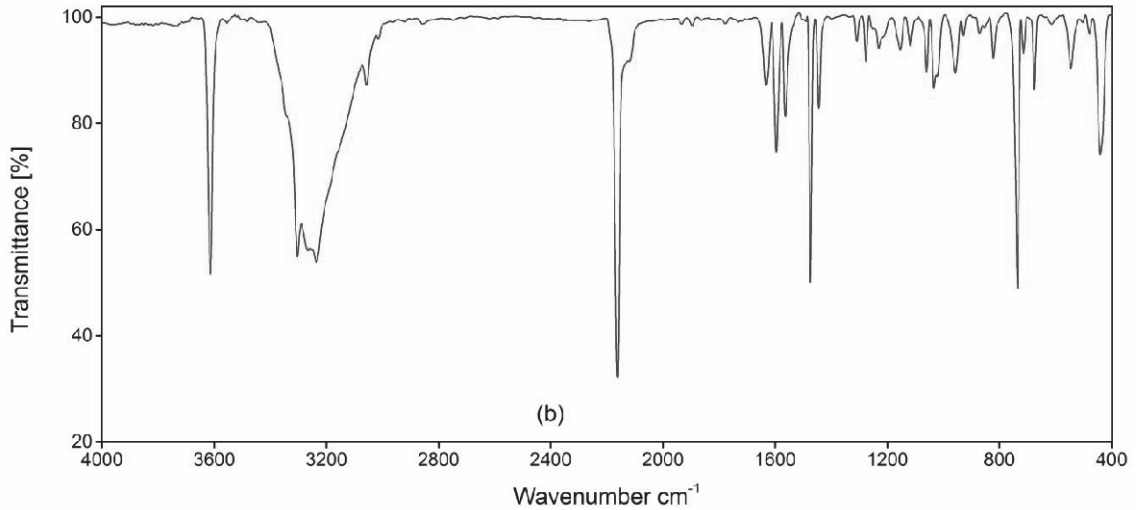
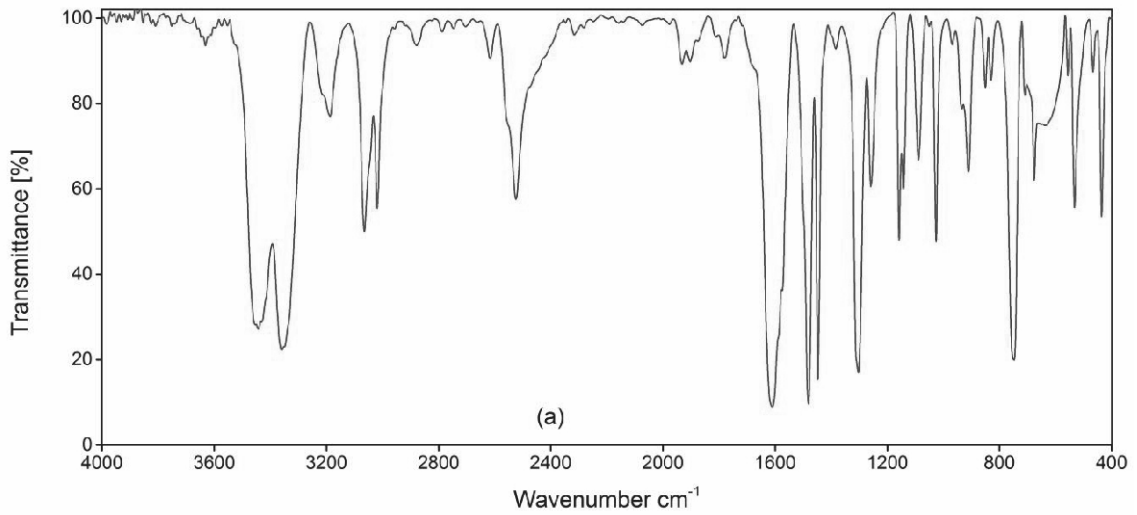
Bu çalışmada [M(II)(*o*-aminotiyofenol)Ni(CN)₄] (M = Cd ve Hg) formülü ile verilen Hofmann-tipi kompleksler kimyasal yollardan ilk kez elde edildi. Komplekslerin elde edilmesinde K₂Ni(CN)₄.H₂O başlangıç bileşiğinden yararlanılmıştır. Çalışmamızda kullanılan *o*-aminotiyofenol (C₆H₇NS; Aldrich, %99), ile CdCl₂.2,5H₂O (Fluka, %81) ve HgCl₂ anhydrous (Acros Organics, %99,5) kullanılmadan önce hiçbir işlemde geçirilmemişlerdir.

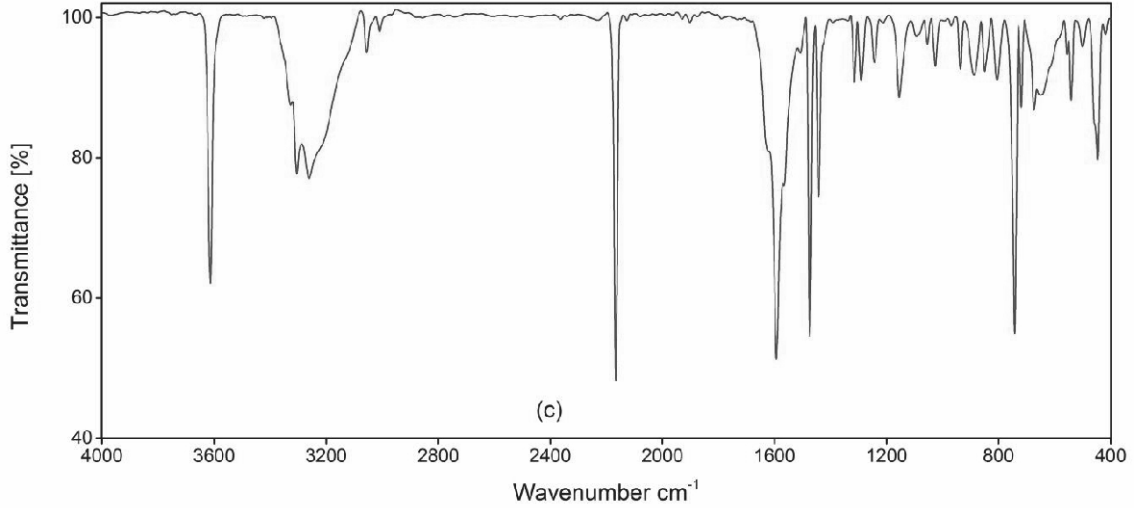
İlk olarak, 1 mmol K₂Ni(CN)₄.H₂O'nun saf sudaki çözeltisi hazırlandı. Bu çözelti manyetik karıştırıcıda karıştırılırken üzerine 1 mmol 2-Aminotiyofenol ligand maddesi ilave edilerek karıştırılmaya devam edildi. Saf suda çözölen 1mmol MCl₂ (M = Cd ve Hg), karışıma ilave edildi ve manyetik karıştırıcı ile yaklaşık 7 gün karıştırıldı. Daha sonra bu karışımlar, sıkı süzgeç kâğıdıyla süzöldü. Süzgeç kâğıdında kalan çökeltiler sırasıyla, üç kez saf su, iki kez etil alkol ve bir kez de, dietil eterle yıkanarak, nem tutucu silika jelin de bulunduğu desikatör içinde kurumaya bırakıldı.

Elde edilen yeni Hofmann-tipi komplekslerin; infrared spektrumları Dumlupınar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde bulunan VERTEX 70 FT-IR SPECTROMETER cihazı ile (4000 - 400) cm⁻¹ bölgesinde 2 cm⁻¹ çözünürlükte KBr disk metodu kullanılarak alındı.

3. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

o-aminotiyofenol (2-aminotiyofenol) ligandı ile ondan elde edilen Cd(C₆H₇NS)Ni(CN)₄ ve Hg(C₆H₇NS)Ni(CN)₄ komplekslerinin infrared spektrumları Şekil 1'de görülmektedir. Bu kompleksler bundan sonra sırasıyla kısaca Cd-2ATP-Ni ve Hg-2ATP-Ni şeklinde gösterilecektir. Bu spektrumlardan elde edilen veriler; **a)** Ligand 2ATP molekülü titreşimleri ve **b)** [Ni(CN)₄]²⁻ iyonlarının titreşimleri olmak üzere, sırasıyla Çizelge 1 ve Çizelge 2'de verilmektedir.



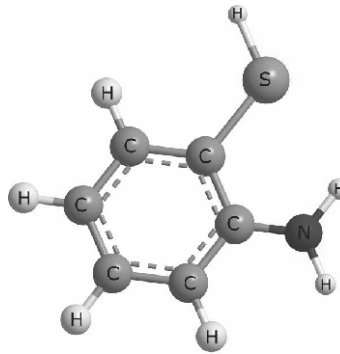


Şekil 1. a) 2ATP ligand molekülünün, b) Cd-2ATP-Ni, c) Hg-2ATP-Ni komplekslerinin infrared spektrumları.

3.1. o-aminotiyofenol (2ATP) Molekülünün Titreşimleri

2ATP, kimyasal formülü $C_6H_4(SH)(NH_2)$ olan bir bileşiktir. Yoğunluğu $1,200 \text{ gr/cm}^3$ 'tür. Yapısında kükürt atomu bulunduğundan için ağır kokulu bir kimyasal maddedir [15]. Ligand molekülü olarak kullandığımız 2ATP'nin yapısında bulunan kükürt atomu, periyodik tablonun 6A grubundadır. Alkollerin -2 değerli oksijeni yerine, -2 değerli kükürt gelirse bu yapı "tiyol" olarak adlandırılır. Tiyollerin diğer bir adı "merkaptan"dır. Merkaptan ismi Latince "mercurium captans"dan gelmektedir. Anlamı "cıvayı tutmak" demektir. Merkaptan cıva ile ve diğer ağır metallerin iyonları ile çökelti oluşturmak için tepkimeye girer. Tiyoller organik kimyada R-SH şeklinde gösterilirler [16].

Kullandığımız ligand molekülü 2ATP'nin-SH grubunun kükürt atomu ve -NH₂ grubunun azot atomu üzerinde ortaklanmamış elektronlar bulunduğu için diğer moleküllere ve metal atomlarına bu atomlardan bağlanma özelliğine sahiptir. Bu sebeple 2ATP ligand molekülü iki dişli bir ligand olup iyi kompleks oluşturma özelliğine sahiptir.



Şekil 2. 2ATP ligand molekülünün moleküler yapısı.

Çizelge 2. 2ATP ve M-2ATP-Ni (M = Cd ve Hg) komplekslerindeki 2ATP'nin infrared soğurma dalga sayıları (cm⁻¹).

İşaretlemeler *	Sıvı 2ATP	Cd-2ATP-Ni	Hg-2ATP-Ni
v _{as} (NH ₂)	3454 s	3302 s	3305 m
v _s (NH ₂)	3360 s	3235 s	3261 m
v _s (CH)	3065 m	3057 m	3055 w
v _s (CH)	3019 m	3015 vw	3009 vw
v _s (SH)	2524 m	—	—
δ _{scissors} (NH ₂)	1610 vs	1633 m	1622 sh
Ring stretch	—	1596 m	1593 vs
Ring stretch	1575 sh	1564 m	1566 sh
δ(CH) in-plane	1482 vs	1490 s	1474 vs
δ(CH) in-plane	1448 vs	1444 m	1443 m
Ring stretch	1384 vw	—	—
δ(CH) in-plane	1303 vs	1309 w	1315 w
v(C-N)	1259 m	1230 w	1243 w
δ(CH) in-plane	1158 s	1154 w	1155 m
δ(CH) in-plane	1143 m	1118 w	1126 w
δ _{twist} (NH ₂)	1089 m	—	1094 vw
Ring stretch	1051 vw	1060 w	1054 vw
δ(CCC)	1026 m	1034 m	1026 w
δ _{wag} (CH)	969 vw	957 m	969 vw
δ(SH) in-plane	910 m	929 w	936 w
Ring breathing	850 w	854 vw	850 w
δ _{wag} (CH)	831 w	822 w	860 w
δ _{wag} (NH ₂)	749 s	736 s	743 vs
δ _{wag} (CH)	710 w	715 w	720 m
v(C-S)	676 m	676 m	674 m
δ _{ring} (CCC)	533 m	546 w	541 m
δ(CCN)	467 w	480 w	460 sh
δ _{ring} (CCC)	436 s	442 m	447 m

* [17] işaretlemeler Griffith ve Koh'un çalışmaları esas alınarak oluşturulmuştur.

—: Gözlemlenemeyen pikler, vs: Çok Kuvvetli, s: Kuvvetli, m: Orta, w: Zayıf, vw: Çok zayıf, sh: omuz, Ört: Örtülmüş, br: geniş.

2ATP ligand molekülü serbest halde on beş atomdan oluşur ve 3N-6 bağıntısına göre otuz dokuz normal titreşime moduna sahiptir. Çizelge 2'de kullanılan işaretlemeler bu otuz dokuz moddan bazı seçilmiş olanlarıdır. 2ATP ligand molekülünün yapısı Şekil 2'de görülmektedir. 2ATP ligand molekülünün yapısındaki yük davranışları, asitlik özelliği ve metal/yüzey bağlanma özelliklerinden dolayı en önemli atomlar, -SH grubu üzerindeki kükürt ve -NH₂ grubu

üzerindeki azot atomlarıdır. Bu çalışmamızda 2ATP ligand molekülü, geçiş metali atomlarına bu kükürt ve azot atomlarından bağlanarak M-ATP-Ni (M = Cd ve Hg) komplekslerini oluşturmuştur.

Yaptığımız bu çalışmada komplekslerdeki 2ATP ligand molekülünün infrared band işaretlemelerinde Griffith ve Koh'un [17] çalışmaları esas alınarak Çizelge 2 oluşturulmuştur. 2ATP ligand molekülünün geçiş metalleriyle kompleks oluşturduğu zaman değişiklik meydana gelecek en önemli titreşim modları $\nu(\text{SH})$ gerilme ve $\nu(\text{NH}_2)$ gerilme titreşimleridir. Çizelge 2'de görüldüğü gibi, 2ATP ligand molekülünde $\nu(\text{SH})$ gerilme titreşimi 2524 cm^{-1} dalga sayısında orta şiddetli bir bant, $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ gerilme titreşimi 3554 cm^{-1} ile ve $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ gerilme titreşimi 3360 cm^{-1} dalga sayısında şiddetli birer bant olarak gözlenmişlerdir.

Çizelge 1'den görüldüğü gibi sıvı 2ATP molekülünün titreşim frekansları ile hazırladığımız komplekslerdeki ligand 2ATP molekülüne ait titreşim frekansları karşılaştırıldığında, bazı titreşim frekanslarının yüksek frekans bölgesine, bazılarının da düşük frekans bölgesine kaydığı saptanmıştır.

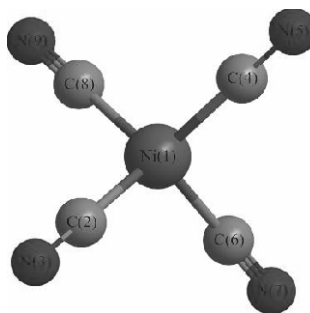
2ATP ligand molekülünde 2524 cm^{-1} de gözlenen $\nu(\text{SH})$ gerilme titreşimi bandı, elde edilen M-2ATP-Ni (M = Cd ve Hg) komplekslerinin hiçbirinde gözlenmemiştir. Bunun nedeni de, SH grubundan H^+ iyonunun (protonun) ayrılmasıyla tiyolat iyonunun oluşması ve bu tiyolat grubunun metal atomlarıyla koordinasyon bileşiği oluşturmasıdır [16].

Diğer bir yandan 3554 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ gerilme titreşimi bandı M-2ATP-Ni (M = Cd ve Hg) kompleksleri için sırasıyla 252 cm^{-1} ve 249 cm^{-1} kadar düşük frekans bölgesine, 3360 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ gerilme titreşimi bandı M-2ATP-Ni (M = Cd ve Hg) komplekslerinde sırasıyla 125 cm^{-1} ve 99 cm^{-1} kadar düşük frekans bölgesine kaymıştır. Bu kaymanın sebebi 2ATP ligand molekülünün NH_2 grubunun azot atomundan da geçiş metallerine (Cd ve Hg) bağlanmasıdır.

$\delta_{\text{ring}}(\text{CCC})$ düzlem içi bükülme titreşim bandı M-2ATP-Ni (M = Cd ve Hg) kompleksleri için sırasıyla 442 cm^{-1} ve 447 cm^{-1} dalga sayılarında orta şiddetli bir pik vermektedir (Çizelge 1). M-2ATP-Ni (M = Cd ve Hg) komplekslerinde $\delta(\text{CCN})$ titreşim bandı 480 cm^{-1} ve 460 cm^{-1} dalga sayısında gözlenmiştir.

3.2. Ni(CN)₄ Polimerik Yapı Titreşimlerinin İncelenmesi

Serbest haldeki $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ iyonu Şekil 3'de görüldüğü gibi kare düzlemsel bir yapıya sahiptir. İyon serbest halde dokuz atomdan oluşur ve 3N-6 bağıntısına göre yirmi bir normal titreşim moduna sahiptir. Bu titreşimlerden on beş tanesi düzlem içi, altısı ise düzlem dışıdır. Düzlem içi titreşimlerinin simetri türlerine dağılımı $2A_{1g}$, A_{2g} , $2B_{1g}$, $2B_{2g}$ ve $4E_u$ şeklindedir. Düzlem dışı titreşimlerinin simetri türlerine dağılımı ise $2A_{2u}$, $2B_{2u}$ ve E_g şeklindedir. Bu temel titreşimlerden sekizi ($2A_{2u}$, $2B_{2u}$, $4E_u$) infrared, yedisi ise ($2A_{1g}$, $2B_{1g}$, $2B_{2g}$, E_g) Raman aktiftir [18]. $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ iyonunun moleküler yapısı D_{4h} simetrisine sahip olduğundan titreşim spektrumunda yedi normal mod bulunur. Bunlardan dört tanesi infrared spektrumunda aktif iken geriye kalanı da Raman spektrumunda aktiftir. İnfrared aktif titreşim modları $\nu(\text{CN}) E_u$, $\nu(\text{Ni-CN}) E_u$, $\pi(\text{Ni-CN}) A_{2u}$ ve $\delta(\text{Ni-CN}) E_u$ 'dir. Bu dört bandı komplekslerimizin infrared spektrumlarında gözlediğimiz için komplekslerimiz kare düzlemsel yapıya sahiptir.



Şekil 3. [Ni(CN)₄]²⁻ iyonunun moleküler yapısı.

Komplekslerdeki [Ni(CN)₄]²⁻ grubunun titreşim frekanslarının işaretlemeleri Mc Cullough'un [19] Na₂Ni(CN)₄ deki [Ni(CN)₄]²⁻ iyonları üzerindeki çalışmaları temel alınarak yapılmıştır. M-2ATP-Ni (M = Cd ve Hg) komplekslerindeki [Ni(CN)₄]²⁻ iyonunun titreşim dalga sayıları Çizelge 2'de verilmiştir. Bu Çizelgedeki değerler daha önce yapılan başka çalışmalar ile uyum halindedir [20-25].

Çizelge 2. M-2ATP-Ni (M = Cd ve Hg) komplekslerindeki Ni(CN)₄ grubunun titreşim dalga sayıları (cm⁻¹).

İşaretlemeler *	K ₂ Ni(CN) ₄ .H ₂ O	Cd-2ATP-Ni	Hg-2ATP-Ni
v(CN) E _u	2122 vs	2162 vs	2166 vs
Sıcak Band	—	2122 sh	—
v(Ni-CN) E _u	544 w	Ört.	556 vw
π(Ni-CN) A _{2u}	442 w	Ört.	Ört.
δ(Ni-CN) E _u	420 s	—	418 vw

—: Gözlemlenemeyen pikler, vs: Çok Kuvvetli, s: Kuvvetli, m: Orta, w: Zayıf, vw: Çok zayıf, sh: omuz, Ört: Örtülmüş K₂Ni(CN)₄.H₂O'daki CN grubunun gerilme titreşim frekansı 2122 cm⁻¹ dalga sayısında şiddetli bir bant olarak gözlenirken M-2ATP-Ni (M = Cd ve Hg) komplekslerindeki v(CN) gerilme titreşim bandı (40 - 44) cm⁻¹ dalga sayısı kadar yüksek frekans bölgesine kaymıştır. Bu kaymanın sebebi siyan gruplarının Cd ve Hg geçiş metali atomlarına bağlanmasıdır. CN gerilme titreşim frekanslarındaki kaymanın değeri ayrıca metalin elektronegatifliği, koordinasyon sayısı ve oksidasyon durumu gibi diğer etkenlere de bağlıdır [24-26]. v(Ni-CN) gerilme titreşimi Hg-2ATP-Ni için 12 cm⁻¹ kadar yüksek frekansa kaymıştır. Benzer kayma Cd-2ATP-Ni için gözlenmemiştir. Bunun nedeni Cd-2ATP-Ni kompleksinde 546 cm⁻¹ de gözlenen 2ATP ligandının δ_{ring}(CCC) titreşim bandının daha şiddetli ve daha geniş bir bant vermesidir (Çizelge 1). Bunun sonucu olarak Cd-2ATP-Ni kompleksindeki v(Ni-CN) gerilme titreşiminin δ_{ring}(CCC) titreşim bandı tarafından örtüldüğü düşünülmektedir. Benzer şekilde π(Ni-CN) eğilme titreşiminin M-2ATP-Ni (M = Cd ve Hg) komplekslerinde ligandın δ_{ring}(CCC) titreşim bandı tarafından örtüldüğü düşünülmektedir. K₂Ni(CN)₄.H₂O yapısında 442 cm⁻¹ de gözlenen π(Ni-CN) titreşiminin M-2ATP-Ni (M = Cd ve Hg) komplekslerinde ligandın diğer δ_{ring}(CCC) titreşim bandı tarafından örtüldüğü düşünülmektedir (Çizelge 1). Cd-2ATP-Ni kompleksindeki δ(Ni-CN) düzlem içi bükülme titreşimi gözlenmez iken, Hg-2ATP-Ni kompleksindeki δ(Ni-CN) düzlem içi bükülme titreşimindeki değişme 2 cm⁻¹ kadar aşağı frekansa kaymıştır. Göz önüne aldığımız her iki bant da metale bağlıdır. Şu

halde kaymalar metale bağlılık göstermektedir. Metale bağlı olan bu kaymalar, metal-azot bağı gerilme titreşimlerinin CN gerilme titreşimleriyle çiftlenimi sonucu ortaya çıkmaktadır.

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Sonuç olarak yapılan bu çalışmada spektral veriler yeni hazırlanan M-2ATP-Ni (M = Cd ve Hg) komplekslerinin kafes yapıda olduğunu göstermiştir. Bu kompleksler yapısal olarak M(L)M'(CN)₄ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu Zn, Cd ile M' = Ni, Pt ve Pd) genel formülü ile temsil edilen Hofmann-tipi komplekslere benzediğini ortaya koymaktadır.

Bu çalışmamızdaki Hofmann tipi M-2ATP-Ni (M = Cd ve Hg) komplekslerindeki *o*-Aminotiyofenol (2ATP) ligand molekülünün kükürt ve azot atomları üzerinden geçiş metali atomlarına bağlanmasıyla oluştuğu ve $[M-Ni(CN)_4]_{\infty}$ polimerik tabakalarının ise (-M-2ATP-M-) zincirleri tarafından paralel halde tutulduğu düşünülmektedir. Bu çalışma sonucunda Hofmann-tipi komplekslere iki yeni örnek kazandırılmıştır.

TEŞEKKÜR: Teknik yardımlarından dolayı Dumlupınar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik ile Kimya Bölümlerine ve “İleri Teknoloji Merkezi (İLTEM)”ne teşekkür ederiz.

KAYNAKÇA

- [1] Acheampong, M.A. Meulepas, R.J.W. Lens, P.N.L. “Removal of heavy metals and cyanide from gold mine wastewater” J. Chem. Tech. Biotechnol. 85(5), 590-613 (2010).
- [2] Zagury, G.J. Oudjehani, K. Descheñes, L. “Characterization and availability of cyanide in solid mine tailings from gold extraction plants”, Sci. Total Environ. 320, 211-224 (2004).
- [3] Yngard, R.A. Sharma, V.K. Filip, J. Zboril, R. “Ferrate(VI) oxidation of weak-acid dissociable cyanides” Environ. Sci. Technol. 42, 3005-3010 (2008).
- [4] Shirzad Siboni, M. Samarghandi, M.R. Yang, L.K. Lee, S.M. “Photocatalytic removal of cyanide with illuminated TiO₂”, Water Sci. Technol. 64, 1383-1387 (2011).
- [5] Lito, P.F. Aniceto, J.P.S. Silva, C.M. “Removal of anionic pollutants from waters and wastewaters and materials perspective for their selective sorption”, Water Air Soil Pollut. 223, 6133-6155 (2012).
- [6] Smolinski, A. Stanczyk, K. Kapusta, K. Howaniec, N. “Chemometric study of the ex situ underground coal gasification wastewater experimental data”, Water Air Soil Pollut. 223, 5745-5758 (2012).
- [7] Pal, P. Kumar, R. “Treatment of Coke Wastewater: A Critical Review for Developing Sustainable Management Strategies”, Separation & Purification Reviews 43(2), 89-123 (2014).
- [8] Kürküoğlu, G.S. Yeşilel, O.Z. Çaylı, I. Büyükgüngör, O. “One- and Two-Dimensional Cadmium(II) Tetracyanonickelate(II) Coordination Polymers With Imidazole and 2-Methylimidazole Ligands”, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials 21(2), 306-315 (2011).
- [9] Hosoya, K. Sekiya, R. Nishikiori, S.I. “A Hofmann pyridine complex: poly[tetra-μ-cyano-dipyridine-manganese(II)nickel(II)]”, Acta Crystallographica Section E62, 1627-1629 (2006).

- [10] Çetinkaya, F. Kurkcuoğlu, G.S. Yeşilel O.Z. Buyukgungor, O. "Two dimensional heteropolynuclear Zn(II) and Cd(II)-tetracyanopalladate(II) complexes with the 1-ethylimidazole ligand exhibiting C–H···Pd interactions", Polyhedron 55, 10-17 (2013).
- [11] Çetinkaya, F. Kurkcuoğlu, G.S. Yeşilel O.Z. Hokelek, T. "One-dimensional cyano-bridged heterometallic (Cu/Ni and Cu/Pd) complexes with 1-ethylimidazole", Polyhedron 47, 126-133 (2012).
- [12] Gör, K. Kurkcuoğlu, G.S. Yeşilel O.Z. Buyukgungor, O. "Syntheses, crystal structures and spectroscopic properties of cyano-bridged two-dimensional coordination polymers with 3-methylpyridazine", Inorg. Chim. Acta 414, 15-20 (2014).
- [13] Kurkcuoğlu, G.S. Karaağac, D. Yeşilel, O.Z. Taş, M. "Synthesis, Spectroscopic and Structural Properties of Heteropolynuclear Cyano-Bridged Complexes" Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials 22(2), 324-331 (2012).
- [14] Iwamoto, T. Atwood, J.L. Davies, J.E.D. MacNicol, D.D. "Inclusion Compounds", Academic Press, vol. I, Chapter 2, London, 29 (1984).
- [15] İnternet: Online. <https://en.wikipedia.org/wiki/2-Aminothiophenol> (2016).
- [16] Türk, T. ve Kartal, Z. " M(1,6-Hexanedithiol)Ni(CN)₄ bileşiklerinin Kırmızıaltı Spektroskopisi ile İncelenmesi (M = Ni, Cd, Co, Mn ve Zn)", SDU Journal of Science (E-Journal), 9(2), 160 – 169, (2014)
- [17] Griffith, W.P. and Koh, T.Y." Vibrational spectra of 1,2-benzenedithioi, 2-aminothiophenol and 2-aminophenol and their SER spectra", Spectrochimica Acta , Vol. 51A, No. 2, pp. 253-267, (1995).
- [18] Parlak, C. "1 – Fenilpiperazin Molekülünün Titreşim Bandlarının Kuantum Kimyasal Hesaplamalarla Belirlenmesi ve Bu Moleküle Ait Hofmann Tipi Kompleks ve Klatratların Titreşim Spektroskopisiyle İncelenmesi", Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, 140 (2009).
- [19] McCullough, R.L. Jones, L.H. Crosby, G.A. "An analysis of the vibrational spectrum of the tetracyanonickelate(II) ion in a crystal lattice", Spectrochimica Acta 16 (8), 929-944 (1960).
- [20] Kartal, Z. Sayın, E. "FTIR spectroscopic and thermal study of M(Cyclohexanedithiol)₂Ni(CN)₄·(1,4-dioxane) clathrate (M = Mn, Co, Ni and Cd)", Journal of Molecular Structure 994 (1-3), 170-178 (2011).
- [21] Kartal, Z. "Synthesis, spectroscopic, thermal and structural properties of [M(3-aminopyridine)₂Ni(μ-CN)₂(CN)₂]_n (M(II) = Co and Cu) heteropolynuclear cyano-bridged complexes", Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 152 (2016), 577–583 (2015).
- [22] Kartal, Z. "FT-IR spectroscopic and thermal study of M(1,6-hexanedithiol)Ni(CN)₄·2(1,4-dioxane) clathrate (M = Mn, Co, Ni and Cd)", Journal of Molecular Structure 1014 (2012), 74–80 (2012).
- [23] Kartal, Z. "FT-IR spectroscopic study on some Hofmann-type clathrates: M(p-Benzoquinone)Ni(CN)₄·2G (M = Mn, Co, Ni or Hg; G = Aniline)", Journal of Molecular Structure, 938 (2009) 70–75 (2009).
- [24] Bellamy, L.J. Branch, R.F. "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 (1954).
- [25] Davies, M. "Infrared Spectroscopy and Molecular Structure", Elsevier, Amsterdam, (1963).
- [26] Nakamoto, K. "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 2nd Edition, Wiley-Interscience, New York, (1970).

