

## HOFMANN TİPİ VE BENZER KLATRATLAR

Dr. Sevgi BAYARI (HAMAN) (\*)

### GİRİŞ

Konak-Konuk (Host-Guest) bileşikleri, konuk molekül ve ana örgü olmak üzere iki bileşenden oluşur. Ana örgü içindeki boşluklarda konuk moleküller yer alır ve genellikle konuk molekül ve ana örgü atomları arasında kimsiyal bir bağ yoktur<sup>(1)</sup>. Konak-Konuk bileşikleri bir çok alanda kullanılabilir. Bunlardan bazıları moleküler elek olarak saflaştırma, deniz suyunun damıtılması, izomerlerin ayrılması ve radikal-lerin ayrılması olarak sayılabilir<sup>(2)</sup>. Bu çalışmanın amacı konak-konuk bileşiklerinden olan Hoffman-tipi klatrat ve kompleksler üzerinde yapılan çalışmaların ana bir özetini vermektir.

### HOFMANN-TİPİ KLATRATLAR

Bu klatratların orijini Hofmann ve Küspert'in 1897'de hazırladıkları Ni (CN)<sub>2</sub> NH<sub>3</sub> C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> benzen bileşiğidir<sup>(3)</sup>. Bir kaç yıl sonra Hofmann ve grubu benzen yerine anilin ve pirrol kullanarak benzer bileşikler yapmışlardır<sup>(4,5)</sup>. Rayner ve Powell<sup>(6)</sup> amonyaklı benzen klatratı üzerinde X-ışınımı kırınım çalışması yaparak birim hücre formülünü Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub> 2C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> olarak vermiştir. Baur ve Schwarzenbach<sup>(7)</sup> ana örgüyü oluşturan Ni(II) metali yerine Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) kullanarak bu klatratların yeni bir serisini elde etmişlerdir. Bu yeni klatratlarda konuk molekül benzenin sistematik olmayan bir şekilde değişik durumlarda bulunması, araştırmacıları Hofmann-tipi ve benzeri bileşiklerin kimyasının incelenmesine yöneltmiştir.

### HOFMANN-TİPİ KLATRATLARIN YAPISI

Genel formülü M(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>M' (CN)<sub>4</sub> 2 G (burada M=Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cu, ve Cd, M' =Ni, Pd ve Pt, G= konuk molekül) olarak verilen Hofmann klatratlarında<sup>(8-11)</sup> M'(CN)<sub>4</sub> anyonları M(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> katyonları ile çevrelenerek ana örgüyü oluşturan M-M'(CN)<sub>4</sub> polimerik tabakaları oluşturmaktadır. Amonyak molekülleri bu tabakaların alt ve üstünde yer almaktadır. M' atomları siyanür grubunun dört karbon atomu ile düzgün karesel düzende, M atomları siyanür grubunun dört azotu ve amonyak

(\*) Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Araştırma Görevlisi

molekülünün (alttan ve üstten) iki azotu ile oktahedral düzende çevrilidir. Kadmiyumlu (12), bakırlı (13) ve Manganlı (14) klatratlar için tek kiristal X-ışını difraksiyon çalışması yapılmıştır . Hofmann tipi ve benzeri klatratlarda aromatik konuk moleküllerin durumu Iwamoto (15) tarafından incelenmiştir. Aromatik olmayan ilk konuk molekül (dioksan) klatrat Kendi ve Ülkü (16) tarafından analiz edilmiştir. Hofmann-tipi benzen ve anilin klatratlarının kararlılığı ve ana örgü-konuk molekül etkileşmeleri Akyüz ve arkadaşları tarafından incelenmiştir(17).

### HOFMANN BENZERİ KLATRATLAR

Bu klatratların elde edilmesinde üç yöntem kullanılmıştır:

1. Amonyak yerine etilendiamin(18-21), propilendiamin(22), monoetonoldiamin (23) veya 4,4' -bipiridil(24) gibi ligandlar kullanılarak genel formülü  $M(L)_4 nG$  ( $M=Cd$  veya  $Ni$ ,  $L=$ ligand,  $G=$ konuk molekül) olan Hofmann benzeri klatratlar elde edilmiştir. Bu klatratlarda ligand molekülleri kare- düzlemsel metal siyanid tabakalarının  $M(II)$  atomları arasında köprü görevi görmektedir.

2. Hofmann-Td-tipi klatratlar: Bu gruptaki klatratlar, kare düzlemsel tetrasiyanonikelat(II)ların yerini tetrahedral tetrasiyanometalat (II)ların alması ile hazırlanır. Genel formülü  $Cd(L)_4 nG$  ( $M=Cd$  veya  $Hg$ ) olarak verilir(25-31). Yapı içinde metal atomları 4 CN grubunun dört karbonu ile tetrahedral düzende, Cd atomu ise siyanür gruplarının dört azotu ve iki ligand molekülünün iki azotu ile oktahedral çevrenmiştir. Bu yapıda konuk moleküller için iki çeşit boşluk (kavite) bulunmaktadır. Bunlardan  $\infty$  kavitesi Hofmann tipi konak yapıdaki gibi dikdörtgenler prizma yapısında iken  $\beta$  kavitesi biprizmatik yapı vermektedir.

3. Hofmann klatratlarında amonyak yerine değişik ligandlar kullanılarak genel formülü  $M(L)_2 Ni(CN)_4$  olarak verilen klatratlar elde edilmiştir (23).

### HOFMANN TİPİ KOMPLEKSLER

Hofmann tipi konak örgü yapısı ligand olarak pridin (32), dimetilsulfoksit (29,33), pridin-N oksit (30) gibi ligandlar kullanılarak elde edilmiştir. Bir başka çalışmada pridin türevleri 4-kloropridin ve 4-metilpridin amonyak ile birlikte hazırlanmış ve amonyak içeren 4-mepy moleküllerinin her ikisinin aynı metale ( $M$ ),  $M(NH_3)(4-mepy) Ni(CN)_4$  kompleksi verecek şekilde bağlandığı anlaşılmıştır (34). Aynı tür bir çalışma pridin ve dimetilsulfoksit ligandları kullanılarak yapılmıştır(29). Hofmann tipi pridin kompleksleri üzerinde yapılan X-ışını tek kristal (35) çalışmaları bu tür komplekslerin ana örgü yapılarının Hofmann tipi klatratlara benzer olduğunu göstermiştir.

Hofmann-tipi klatratlar üzerinde yapılan çalışmalardan bazıları kaynaklar kısmında verilmiştir(36-53).

## KAYNAKLAR

1. Hagan, M., "Clathrate Inclusion Compound" Reinhold New York (1962).
2. Davies, J.E.D., Kekula, W., Powel H.M.J. Inclusion Phenomena, 1,3 (1983).
3. Hofmann K.A. and Küspert F.ZS. Z. Anorg. Chem. 15, p. 204 (1897).
4. Hofmann K.A. and Höchtlen F. Chem, Ber., 30, p. 1149 (1903).
5. Hofmann K.A. and Arnoldi H., Chem. Per., 39, p. 339 (1906).
6. Rayner J.H. and Powell H.M., J. Chem. Soc. p. 319 (1952).
7. Baur R. and Schwarzenbach G., Helv. Chim. acta, 43, p. 842 (1960).
8. Iwamoto T., Miyoshi T., Miyomato Y. et al, Bull. Chem. Soc. Jpn., 40, p. 1174 (1967).
9. Nakano T., Miyoshi T., Iwamoto T. et al, Bull. Chem. Soc. Jpn., 40, p. 1297 (1967).
10. Morita M., Miyoshi T., Miyamoto T. et al, Bull. Chem. Soc. Jpn., 40, p. 1556 (1967).
11. Iwamoto T., Nakono T., Morita M. et al, Inorg. Chim. Acta. 2, p. 313 (1963).
12. Sasaki Y., Bull. Chem. Soc. Jpn. 42, p. 2414 (1969).
13. Miyoshi T., Iwamoto T. and Sasaki Y., Inorg. Chim. Acta 7, p. 7 (1973).
14. Kuroda R. and Sasaki Y., Acta Crystallogr. Sect. 3, 30, p. 30 (1974).
15. Iwamoto T., Isr. J. chem 18 p. 240 (1979).
16. Kendi E. and Ülkü D., Z. Kristallogr., 144, p. 91 (1976).
17. Akyüz S.; Demster A.B. and Morehouse R.L., Spectrochimica Acta Vol. 30 A, p. 1989 (1974).
18. Iwamoto T., Inorg. Chim. Acta 2, p. 269 (1968).
19. Iwamoto T., and Ohtsu Y., Chem. Lett. p. 463 (1972).
20. Miyoshi T., Iwamoto T., and Sasaki Y., Inorg. Nucl. Chem. Lett. 6, p. 21 (1970).
21. Miyoshi T., Iwamoto T. and Sasaki Y., Inorg. Chim. Acta 6, p. 59 (1972).
22. Nishikioni S., Iwamoto T. and Yoshino Y, Bull. Chem. Soc. Jpn. 53, p. 2236 (1980).
23. Iwamoto T., J. Molecular Structure, 75, p. 51 (1981).
24. Sungur A. and Akyüz S., J. Inclusion Phenomena 5, p. 491 (1987).

25. Kuroda R., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 9, p. 13 (1973).
26. Iwamoto T. and Shriver D.F., *Inorg. chem.* 11, p. 2570 (1972).
27. Iwamoto T., *Chem. Lett* p. 723 (1973).
28. Iwamoto T., Kiyoki M. and Ohtsu Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 51, p. 488 (1978).
29. Haman S., *Doktora Tezi, G.Ü. Fen Fak.* (1989)
30. Ekici N., *Doktora Tezi, G.Ü. Fen Fak.* (1989)
31. Nishikiori S. and Iwamoto T., *J. Inclusion Phenomena* 3, p. 283 (1985).
32. Akyüz S., Demster A.B., Morehouse R.L. and Susuki S, *J. Mol. Struct.* 17, p. 105 (1973).
33. Kantarcı Z., *Hac. Bull. Nat. Scien. and Eng.*, 12, p. 187 (1983).
34. Akyüz S., Davies J.E.D., Demir Y., and Varman N., *J. Mol. Struct.* 79, p. 267 (1982).
35. Uemasu I., *Polyhedron* 2, No. 2 p. 115 (1983).
36. Nishikiori S. and Iwamoto T., *Chem. Lett.* 7, p. 1129 (1983).
37. Rehakova M., Sopkova A. *Thermochim Acta*, 74, No. 13 (1984).
38. Rehakova M., Sopkova A. *Thermochim Acta* 92 (1985)
39. Nishikiori S. and Iwamoto T., *Chem. Lett.* 3, p. 319 (1984).
40. Sopkova A., Terpakova E. and Bubanec J., *Thermochim acta* 92, p. 727 (1985).
41. Davies J.E., *J. Inclusion Phenom.* 3, No. 3, p. 269 (1985).
42. Ağustoslu Ş., *Doktora Tezi, H.Ü. Mühendislik Fak.* (1985).
43. Iwamoto T., Nishikiori S., Hasegava T., *J. Inclusion Phenomena* 5, No. 2, p. 225 (1987).
44. Hasegava T., Nishikiori S., Iwamoto T., *Chem. Lett.* No. 5 p. 797 (1986).
45. Rehakova M., Sapkova A., *Collect. Cserch. Chem. Commun.* 52, No. 12, (1987).
46. Yamasaki A., Nishikiori S., Iwamoto T., *Chem Lett.* No. 6 (1988).
47. Nishikiori S., Iwamoto T., *Anall. Sci.* 4, No. 1, p. 25 (1988).
48. Nishikiori S., Kitazawa T., Kuroda R., Iwamoto T., *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit Chem.* 7, No. 3 (1989).

49. Kitazawa T., Nishikiori S., Kuroda R., Iwamoto T., Chem. Lett. No. 10, (1988).
50. Nishikiori S., Takahoshi-Ebisudani Y., Iwamoto T., J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit Chem. 9, No. 2, (1990).
51. Nishikiori S., Ratcliffe C. I. Ripmester J.A., J. Phy, Chem. 94, No. 2, p. 811 (1990).
52. Minceva-Sukorawa B, Andreeva L., Iwanoski G., J. Mol. Struct. 219, (1990).
53. Lipkowski J., J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit Chem. 8, No. 4 p. 439 (1990).