




**M(p-FENİLENDİAMİN)Ni(CN)<sub>4</sub>.2G (M = Co, Zn, Cd ve G = 1,4-DİKLOROBENZEN)  
HOFMANN TİPİ KLATRATLARIN SENTEZİ ve YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ**

Zeki KARTAL<sup>1,\*</sup>, Aytaç GÜNAL<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Dumlupınar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 43100, Kütahya, Türkiye, [zeki.kartal@dpu.edu.tr](mailto:zeki.kartal@dpu.edu.tr), 

<sup>2</sup> Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, 26470, Eskişehir, Türkiye, [aytacgunal@anadolu.edu.tr](mailto:aytacgunal@anadolu.edu.tr), 

Geliş Tarihi: 15.12.2017

Kabul Tarihi: 10.05.2018

## ÖZ

Bu çalışmada M(p-Fenilendiamin)Ni(CN)<sub>4</sub>.2G (M = Co, Zn, Cd ve G = 1,4-Diklorobenzen) klatratları ilk kez ve toz olarak elde edildi. Bu klatratların infrared spektrumları (4000 – 400) cm<sup>-1</sup> spektroskopik bölgesinde alındı ve soğurma titreşim modları işaretlendi. Bu işaretlemeler bilimsel kaynaklarda yer alan diğer Hofmann-tipi klatratların işaretlemeleri ile karşılaştırıldı ve benzer sonuçlar gözlemlendi. Bu klatratların termal davranışları, termogravimetrik analiz (TG), diferansiyel termal analiz (DTA) ve diferansiyel termogravimetrik analiz (DTG) yöntemleri ile incelendi. Bu çalışma sonucunda Hofmann-tipi klatratlara üç yeni örnek katılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Hofmann-Tipi Klatratlar, İnfrared Spektroskopisi, p-fenilendiamin, Termal Analiz Yöntemleri

**THE SYNTHESIS OF M(p-PHENYLENEDIAMINE)Ni(CN)<sub>4</sub>.2G (M = Co, Zn, Cd and G = 1,4-DICHLOROBENZENE) HOFMANN TYPE CLATHRATES and INVESTIGATION OF THEIR STRUCTURAL PROPERTIES**

## ABSTRACT

In this study, clathrates of M(p-Phenylenediamine)Ni(CN)<sub>4</sub>.2G (M = Co, Zn, Cd and G = 1,4-Dichlorobenzene) were obtained in powder form for the first time. The infrared spectra of these clathrates were taken in (4000 - 400) cm<sup>-1</sup> spectroscopic range and the absorption vibration modes were assigned. These assignments were compared with those of other Hofmann-type clathrates in the literature and similar results were observed. The thermal behaviors of these clathrates were studied by thermogravimetric analysis (TG), differential thermal analysis (DTA) and differential thermogravimetric analysis (DTG) methods. As a result of this study, three new examples were added to Hofmann-type clathrates.

**Keywords:** Hofmann-type clathrates, İnfrared Spectroscopy, p-Phenylenediamine, Thermal analysis methods

## 1. GİRİŞ

Konak-konuk bileşikler (klatratlar) iki bileşene sahip moleküler yapılardan meydana gelmektedir. Bu bileşikler kafes yapılara sahip olduklarından dolayı Latince “Clathratus” kelimesinden “Klatrat” adını almışlardır [1]. Bu tür yapılarda yapıyı oluşturan bileşenlerden birisi konak molekül, diğer bileşen ise konak yapının oluşturduğu kafes örgüde bulunan değişik şekil ve büyüklükteki boşlukları dolduran konuk moleküllerdir. Konak yapı ile konuk moleküller arasında herhangi bir kimyasal bağ yoktur. Bu nedenle konuk moleküller konak örgüdeki bir boşluğu doldurabildiği gibi ısıtma, vakumlama ve ezme gibi işlemler sonucu yapıyı terk de edebilir [2]. Konuk moleküller konak yapıdaki farklı boyut ve şekillerdeki boşluklara farklı oranlarda girebilir ve dolayısıyla konak yapıdaki bazı boşluklar işgal edilmeyebilir. Bu nedenle konak-konuk bileşikler kimyasal saflaştırmada ve kimyasal izomerlerin ayrılmasında kullanılabilir. Konak yapıdaki boşluğun büyüklüğüne uygun büyüklükte konuk molekülün hapsedilmesi nedeniyle konak yapılar bir seçicilik özelliği gösterirler. Bu nedenle de konak-konuk yapılar moleküler elek olarak kabul edilebilirler [3].

Genel olarak Hofmann tipine benzer konak-konuk bileşikler,  $ML_2M'(CN)_4.nG$  genel formülü ile gösterilir [4, 5]. Bu formülde M oktahedral düzende çevrili iki değerli bir geçiş metalini (Cu, Zn, Cd, Ni, Mn, Co,), M' kare düzlemsel yapıda dört koordinasyonlu iki değerli geçiş metalini (Ni, Pd, Pt), G ise konuk molekülünü (benzen, anilin, naftalin, furan, tiyofen gibi aromatik veya su, dioksan gibi aromatik olmayan) gösterir [6, 7].

## 2. MATERYAL ve METOT

Bu çalışmada p-Fenilendiamin ( $C_6H_8N_2$ : Sigma Aldrich, %99) (kısaca PPD),  $CoCl_2.6H_2O$  (Fluka, %98),  $ZnCl_2.6H_2O$  (Fluka, %96 ve  $CdCl_2.6H_2O$  (Fluka, %98) ve 1,4-diklorobenzen ( $C_6H_4Cl_2$ : Merck, %99) (kısaca PDCB),  $K_2[Ni(CN)_4].H_2O$  (Fluka, %98) gibi kimyasal maddeler kullanılmıştır. 1 mmol  $K_2Ni(CN)_4$  manyetik karıştırıcıda saf su eklenerek çözüldü. Ardından PPD molekülü iki dişli bir ligand olduğundan 1 mmol PPD saf suda çözülerek karışıma eklendi. Bir müddet karışım sağlandıktan sonra 4 mmol konuk molekülü PDCB karışıma damla damla eklendi. Daha sonra 1 mmol  $MCl_2$  (M = Co, Zn, Cd) metal klorür tuzları saf suda çözülerek karışıma damla damla ilave edildi ve yedi gün karıştırıldı. Daha sonra bu karışım 5 defa saf su ve iki defa da etanol ile yıkanarak açık havada kurutuldu. Sonra içinde konuk molekül buharı bulunan desikatöre yerleştirildi. Elde edilen bileşiklerin infrared spektrumları VERTEX 70-FT-IR SPECTROMETER cihazı ile (4000 – 400)  $cm^{-1}$  aralığında 2  $cm^{-1}$  çözünürlükle kaydedildi. Ayrıca klatratların termal grafikleri Pelkin Elmer, SII Exstar 6000 cihazı ile alındı.

Bu çalışmada PPD molekülü ligand ve PDCB molekülünü de konuk molekül olarak kullanıp  $M(C_6H_8N_2)Ni(CN)_4.n(C_6H_4Cl_2)$  (M = Co, Zn, Cd ve G = PDCB) klatratları elde edilmiştir. Klatratlar için yapılan elementel analiz sonuçlarına göre konuk molekül sayısının n = 2 olduğu bulunmuştur. Elementel analiz sonuçları Çizelge 1’de verilmiştir. Elde edilen klatratlar için bundan sonra sırasıyla aşağıda verilen kısaltmalar kullanılacaktır.  $Co(PPD)Ni(CN)_4.2(PDCB)$ : Co-PPD-Ni-PDCB,  $Zn(PPD)Ni(CN)_4.2(PDCB)$ : Zn-PPD-Ni-PDCB ve  $Cd(PPD)Ni(CN)_4.2(PDCB)$ : Cd-PPD-Ni-PDCB.

**Çizelge 1.** M(PPD)Ni(CN)<sub>4</sub>.2(PDCB) (M = Co, Zn ve Cd) klatratlarının elementel analiz sonuçları.

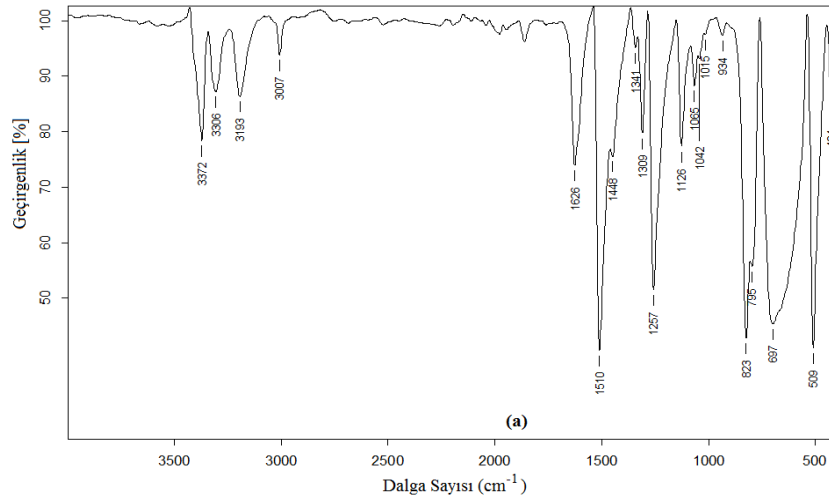
Klatratlar ve molar kütleleri M <sub>r</sub> (g)	Elementel analiz, Deneysel (%)/ (Hesaplanan) (%)						
	C	H	N	Co	Ni	Zn	Cd
Co-PPD-Ni-PDCB, M <sub>r</sub> = 623,84	42,58 (42,36)	2,41 (2,59)	13,75 (13,47)	9,23 (9,45)	9,17 (9,41)	- (-)	- (-)
Zn-PPD-Ni-PDCB, M <sub>r</sub> = 630,32	40,98 (41,92)	2,36 (2,56)	14,04 (13,33)	- (-)	9,50 (9,31)	10,15 (10,38)	- (-)
Cd-PPD-Ni-PDCB, M <sub>r</sub> = 677,32	39,46 (39,01)	2,49 (2,38)	12,87 (12,41)	- (-)	(8,67)	- (-)	16,25 (16,60)

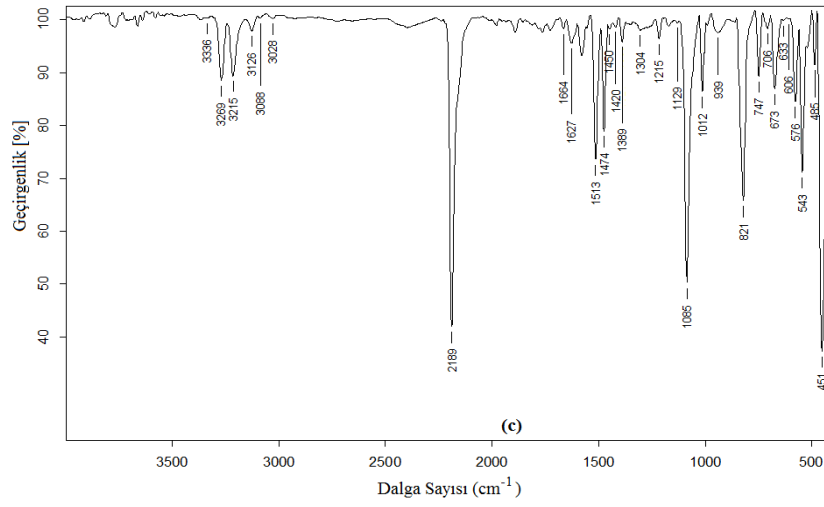
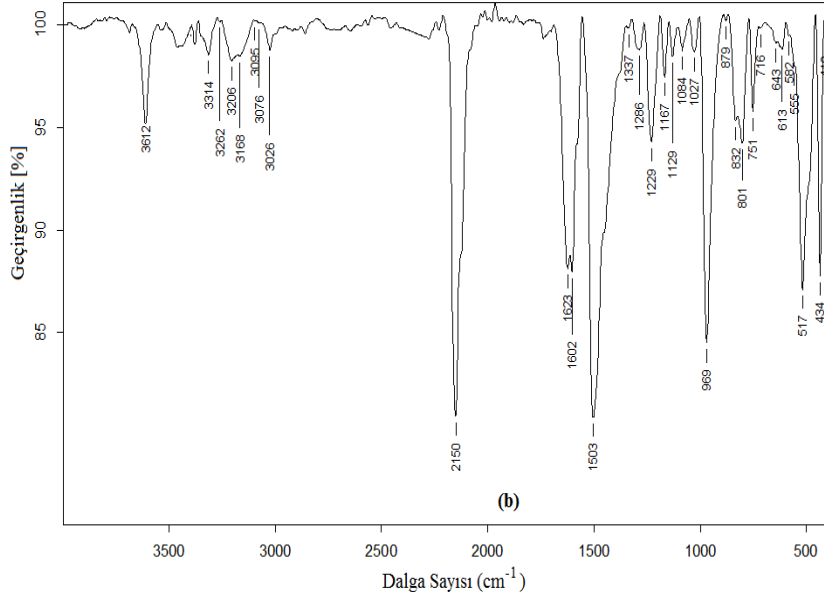
### 3. BULGULAR

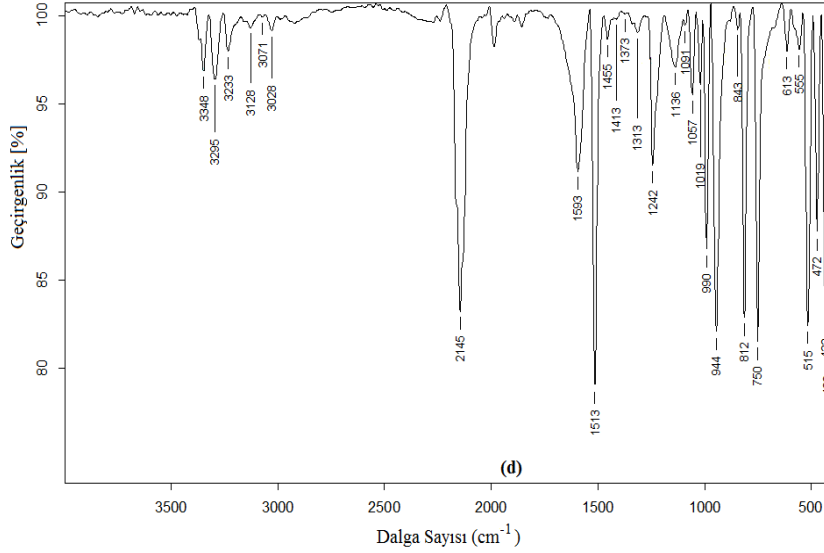
PPD ligandı ile M(PPD)Ni(CN)<sub>4</sub>.2G (M = Co, Zn, Cd ve G = PDCB) klatratlarının infrared spektrumları Şekil 1'de görülmektedir. Bu spektrumlardan elde edilen veriler ile a) ligand PPD molekülünün titreşimleri, b) Ni(CN)<sub>4</sub> polimerik yapı titreşimleri ve c) Konuk PDCB molekülünün titreşimleri sırasıyla Çizelge 2, 3 ve 4'de verilmiştir.

#### 3.1. PPD Ligand Molekülünün Frekans Kaymalarının İncelenmesi

Fenilendiamin molekülleri bir C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (Benzen) molekülüne iki NH<sub>2</sub> grubunun farklı yerlerden bağlanmasıyla oluşan moleküllerdir. NH<sub>2</sub> grubunun bulunduğu yere göre fenilendiamin molekülleri para-, meta-, orto- öneklerini almaktadır. PPD molekülü aynı zamanda Diaminobenzen olarak ta bilinmektedir ve aromatik halka üzerinde iki amino grubu içermektedir [8,9]. PPD ligand molekülünün yapısı Şekil 2'de görülmektedir. PPD molekülü 16 atomlu bir moleküldür ve 42 tane titreşim modu vardır.



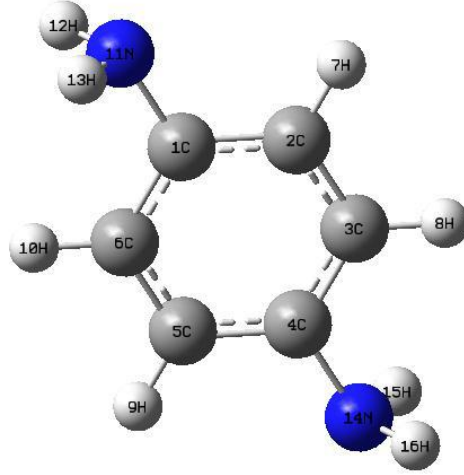




Şekil 1. a) PPD ligand molekülünün, b) Co(PPD)Ni(CN)<sub>4</sub>.2(PDCB), c) Zn(PPD)Ni(CN)<sub>4</sub>.2(PDCB) ve d) Cd(PPD)Ni(CN)<sub>4</sub>.2(PDCB) klatratlarının infrared spektrumları.

PPD fotokimyasal ilgiye sahip olan önemli bir molekül sınıfındadır ve yük aktarımı bileşimlerinde iyi bilinen bir elektron vericidir [8, 22]. PPD ligand molekülündeki NH<sub>2</sub> gruplarındaki azot atomları üzerinde eşlenmemiş elektronlar bulunmaktadır. Bu eşlenmemiş elektronlar ile PPD ligand molekülü geçiş metalleriyle veya diğer moleküllerle bağlar yaparak bileşikler oluşturabilir. Bileşik oluşumu neticesinde NH<sub>2</sub> gruplarına ait titreşim modlarında bir takım değişiklikler meydana gelir.

Tüm klatratların infrared spektrumlarındaki PPD molekülüne ait titreşim frekansları çizelgelerden görüldüğü gibi koordinasyon yapmış bir ligandın karakteristiklerini ortaya koymaktadır. Klatratların oluşumu nedeniyle, PPD ligand molekülünün titreşim modlarındaki frekanslardan bazıları düşük ve yüksek frekans bölgelerine kaymıştır. Bu kaymalar PPD ligand molekülünün metal atomlarına (M = Co, Zn ve Cd) bağlanmasıyla oluşan etkileşimlerden kaynaklanmaktadır. Serbest haldeki PPD molekülüne ait titreşim frekansları ile hazırlanan klatratlardaki PPD molekülünün titreşim frekansları karşılaştırıldığında bazı frekanslarda kaymalar olduğu gözlenmiştir (Çizelge 2). Küçük frekans kaymaları klatratlar oluşurken PPD molekülünün çevresinin değişiminden kaynaklanmaktadır. En belirgin frekans kaymaları NH<sub>2</sub> gerilme, NH<sub>2</sub> bükülme, NH<sub>2</sub> burulma ve NH<sub>2</sub> dalgalanma modlarında olmuştur. PPD molekülüyle yapılmış diğer çalışmalarda ve elde edilen klatratlarda NH<sub>2</sub> bükülme modunda düşük frekans bölgesine, NH<sub>2</sub> burulma ve NH<sub>2</sub> dalgalanma modlarında ise yüksek frekans bölgesine kaydığı gözlenmiştir [9,10]. Ancak, sadece Şekil 1-b'de Co(PPD)Ni(CN)<sub>4</sub>.2(PDCB) klatratında 3612 cm<sup>-1</sup>'de görülen pik kristal yapıda bağ yapmadan bulunan az sayıdaki su molekülünden ileri gelebilir. Gene aynı klatratdaki NH<sub>2</sub> dalgalanma modunun ikiye yarılanması, ligand molekülünün iki NH<sub>2</sub> grubundan birisinin diğerinden az farklı bir çevre şartlarına sahip olduğuna bağlanabilir.



Şekil 2. PPD ligand molekülünün yapısı.

Çizelge 2'ye bakıldığında serbest haldeki PPD molekülünde  $3372\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen  $\text{NH}_2$  asimetric modu elde edilen  $\text{M}(\text{PPD})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{G}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}$  ve  $\text{Cd}$ ;  $\text{G} = \text{PDCB}$ ) klatratlarında ( $6 - 58$ )  $\text{cm}^{-1}$  kadar düşük frekans bölgesine kaydığı gözlenmiştir. Ayrıca serbest haldeki PPD molekülünde  $3306\text{ cm}^{-1}$  ve  $3193\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen  $\text{NH}_2$  simetrik modlarının da klatratlarda düşük frekansa kaydığı gözlenmiştir.

Serbest haldeki PPD molekülünde  $1257\text{ cm}^{-1}$  de çok şiddetli bir pik olarak gözlenen  $\text{C-NH}_2$  düzlem içi bükülme modu, elde edilen  $\text{M}(\text{PPD})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{G}$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cd}$  ve  $\text{G} = \text{PDCB}$ ) klatratlarında ( $15 - 28$ )  $\text{cm}^{-1}$  kadar düşük frekans bölgesine kaymış, şiddetli ve orta şiddetli pikler şeklinde gözlenmiştir.  $\text{NH}_2$  burulma modunda da bazı klatratlarda ( $17 - 26$ )  $\text{cm}^{-1}$  kadar yüksek frekans bölgesine kaydığı gözlenirken bazı klatratlarda da bu mod gözlenmemiştir. Ayrıca serbest haldeki PPD molekülün  $697\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen  $\text{NH}_2$  dal+ $\rho\text{NH}_2$ + $\delta\text{NH}_2$  modunun klatratlarda ( $272$ - $293$ )  $\text{cm}^{-1}$  kadar yüksek frekans bölgesine kaydığı gözlenmiştir.  $\text{NH}_2$  asimetric ve simetrik modlarında gözlenen bu düşük frekansa ve  $\text{NH}_2$  burulma ile  $\text{NH}_2$  dalgalanma modlarında gözlenen bu yüksek frekansa kaymalarının nedeni ligand molekülünün azot atomlarından metal atomlarına bağlanması ile meydana gelen indüktif etki sonucunda  $\text{N-H}$  bağının zayıflaması, bunun yanında  $\text{NH}_2$  grubunun düzlem içi ve düzlem dışı hareketlerinin zorlaşması ile ifade edilebilir. Buna benzer birçok frekans kaymaları diğer Hofmann-tipi klatrat çalışmalarında da gözlenmiştir [11, 12, 13]. Serbest haldeki PPD molekülünde  $424\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen düzlem dışı halka deformasyon modu klatratlarda  $\text{Ni}(\text{CN})_4$  polimerik yapısının o bölgede daha şiddetli bulunan  $\delta(\text{Ni-CN})$ ,  $\text{E}_u$  modu tarafından örtülmüştür. PPD ligand molekülüyle yapılmış diğer çalışmalarda PPD ligand molekülünün azotuyla  $\text{M}$  metal atomlarının birbirine bağlanmasından dolayı bazı titreşim modları yüksek frekansa kaymaktadır [9].  $\text{M}(\text{PPD})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{G}$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cd}$  ve  $\text{G} = \text{PDCB}$ ) klatratlarında  $\text{CH}$  bükülme,  $\text{NH}_2$  burulma,  $\text{CH}$  bükülme,  $\text{NH}_2$  dal+ $\rho\text{NH}_2$ + $\delta\text{NH}_2$ , halka deformasyonu modlarında yüksek frekansa kaymalar gözlenmiştir. PPD molekülüyle başka araştırmacılar tarafından yapılmış metal bileşiği çalışmalarındaki frekans kaymaları tarafımızdan elde edilen bileşikler ile hemen hemen uyum içerisinde [8, 9].

**Çizelge 2.** M(PPD)Ni(CN)<sub>4</sub>.2G (M = Co, Zn, Cd ve G = PDCB) klatratlarındaki PPD molekülünün titreşim dalga sayıları (cm<sup>-1</sup>).

İşaretleme <sup>a</sup>	PPD	Co-PPD-Ni-PDCB	Zn-PPD-Ni-PDCB	Cd-PPD-Ni-PDCB
NH <sub>2</sub> gerilme	3372 o	3314 z	3336 vw	3348 z
NH <sub>2</sub> gerilme	3306 z	-	3269 m	3295 z
NH <sub>2</sub> gerilme	3193 z	3168 z	3126 m	3128 z
CH gerilme	3007 z	-	-	-
NH <sub>2</sub> makaslama	1626 o	1623 k 1602 k	1627 z	1593 k
CC gerilme	1510 çk	1503 çk	1513 k	1513 çk
CC gerilme	1448 o	-	-	1413 çz
CC gerilme	1341 z	1337 çz	-	1313 z
CC gerilme	1309 o	1286 z	1304 z	-
C-NH <sub>2</sub> gerilme	1257 çk	1229 o	1215 z	1242 o
CH bükülme	1125 o	1129 z	1129 çz	1136 z
NH <sub>2</sub> burulma	1065 z	1084 z	ört.	1091 çz
NH <sub>2</sub> burulma	1040 z	1027 z	-	1057 o
CH bükülme (düzlem içi)	1015 çz	-	-	1019 z
CH bükülme (düzlem dışı)	934 çz	801 o	939 z	-
CH bükülme (düzlem dışı)	823 çk	555 z	ört.	843 z
v(C-NH <sub>2</sub> ) + δ <sub>halka</sub>	795 k	ört.	747 o	750 çk
NH <sub>2</sub> dal.+ρNH <sub>2</sub> +δNH <sub>2</sub>	697 çk	969 çz	990 çz	990 k
halka deformasyonu	509 çk	1084 z	576 o	579 z
halka deformasyonu	424 z	1027 z	ört.	ört.

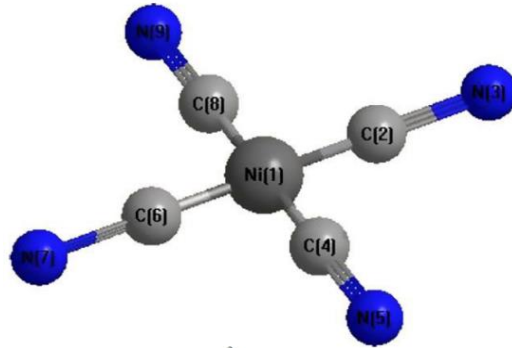
ç = çok, k = kuvvetli, o = orta, z = zayıf, om = omuz, ört. = örtülü, - = gözlenmedi; <sup>a</sup> [9]'dan alınmıştır.

### 3.2. Ni(CN)<sub>4</sub> Polimerik Tabaka Yapısının Titreşimlerinin İncelenmesi

M(PPD)Ni(CN)<sub>4</sub>.2G (M = Co, Zn, Cd ve G = PDCB) klatratlarındaki Ni(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup> grubunun IR titreşim frekanslarının atanması, Na<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub> tuzundaki tetrasiyanonikelat gruplarında McCullough ve arkadaşlarıncı yapılan çalışma ile karşılaştırmalı olarak yapılmıştır [14]. [Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> iyonunun moleküler yapısı Şekil 3'te görülmektedir.

K<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub> bileşiğinde 2122 cm<sup>-1</sup> de gözlenen CN grubuna ait gerilme titreşim bandı, elde edilen klatratlarda (19 - 67) cm<sup>-1</sup> kadar yüksek frekans bölgesine kaymış çok şiddetli bantlar olarak gözlenmiştir. 539 cm<sup>-1</sup> de gözlenen ν(Ni-CN) bandı, (19 - 32) cm<sup>-1</sup> kadar düşük frekans bölgesine kaydığı gözlenmiştir. Yine 474 cm<sup>-1</sup> de gözlenen π(Ni-CN) bandı (2 - 23) cm<sup>-1</sup> kadar düşük frekans bölgesine kaydığı gözlenmiştir. 416 cm<sup>-1</sup> de gözlenen δ(Ni-CN) bandı (16 - 18) cm<sup>-1</sup> kadar yüksek frekansa kayarak şiddetli ve çok şiddetli bantlar olarak gözlenmiştir [14, 15, 22].

Öte yandan elde edilen klatratlar için 539 cm<sup>-1</sup> dalga sayısındaki bant, temelde Ni(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup> grubunun ν(Ni-CN) gerilme kipidir. Bu belirtken IR frekansları, elde edilen bileşikler için Ni-CN yapısının tabakalı olduğunu göstermektedir ve polimerik tabaka yapısına sahip diğer Hofmann-tipi bileşikleriyle ve Hofmann-tipi klatratlarıyla uyumaktadır [16, 17].



Şekil 3. [Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> iyonunun moleküler yapısı.

Çizelge 3. M(PPD)Ni(CN)<sub>4</sub>.2G (M = Co, Zn, Cd ve G = PDCB) klatratlarındaki Ni(CN)<sub>4</sub> grubunun titreşim dalga sayıları (cm<sup>-1</sup>).

İşaretlemeler <sup>b</sup>	K <sub>2</sub> [Ni(CN) <sub>4</sub> ]	Co-PPD-Ni-PDCB	Zn-PPD-Ni-PDCB	Cd-PPD-Ni-PDCB
ν(CN), E <sub>u</sub>	2122	2150 çk	2189 çk	2145 çk
ν(Ni-CN), E <sub>u</sub>	539	517 k	520 z	515 çk
π(Ni-CN), A <sub>2u</sub>	474	-	485 z	472 çk
δ(Ni-CN), E <sub>u</sub>	416	434 k	451 çk	432 k

ç = çok, k = kuvvetli, o = orta, z = zayıf, om = omuz, - = gözlenmedi; <sup>b</sup> [14]'dan alınmıştır.



**Çizelge 4.** M(PPD)Ni(CN)<sub>4</sub>.2G (M = Co, Zn, Cd ve G = PDCB) klatratlarındaki PDCB molekülüne ait titreşim dalga sayıları (cm<sup>-1</sup>).

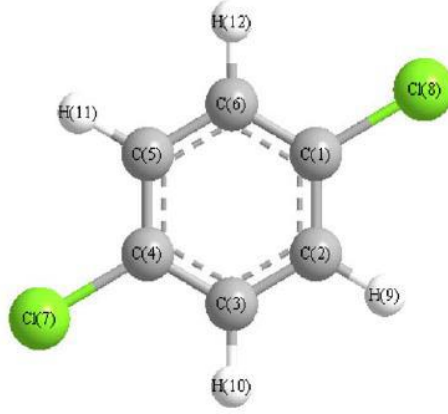
İşaretleme <sup>d</sup>	PDCB	Co-PPD-Ni-PDCB	Zn-PPD-Ni-PDCB	Cd-PPD-Ni-PDCB
v(CH), B <sub>2u</sub>	3088 z	3095 çz	3088 çz	3071 çz
v(CH), B <sub>1u</sub>	3025 çz	3026 z	3028 z	3028 z
v(CC), B <sub>1u</sub>	1473 k	1462 om	1450 çz	1455 z
v(CC), B <sub>2u</sub>	1389 o	1377 om	1389 çz	1373 çz
α(CCC), B <sub>2u</sub>	1223 z	-	-	-
β(CH), B <sub>2u</sub>	1109 o	1129 çz	-	-
X-sens., B <sub>1u</sub>	1082 çk	1084 z	1085 çk	1091 çz
β(CH), B <sub>1u</sub>	1009 k	1027 z	1012 z	1019 z
γ(CH), A <sub>u</sub>	951 o	-	-	944 çk
γ(CH), B <sub>3u</sub>	811 çk	801 o	821 k	812 çk
X-sens., B <sub>1u</sub>	558 z	555 z	557 z	555 z
φ(CC), B <sub>3u</sub>	480 k	ört.	ört.	ört.
φ(CC), A <sub>u</sub>	405 çz	410 çz	ört.	423 k

ç = çok, k = kuvvetli, o = orta, z = zayıf, om = omuz, - = gözlenmedi, <sup>d</sup> Kaynak [18]'den alınmıştır.

### 3.3. PDCB Konuk Molekülünün Titreşim Frekanslarının İncelenmesi

Benzen molekülündeki birinci ve dördüncü karbon atomlarına bağlı olan hidrojen atomları yerine klor atomlarının bağlanması ile 1,4-Diklorobenzen (PDCB) molekülü oluşmaktadır. Bu molekül bilimsel kaynaklarda genel olarak “para-diklorobenzen” adıyla geçmektedir. PDCB molekülünün 30 tane temel titreşim modu bulunmaktadır. Molekülün temel titreşimlerinin simetri türleri ve frekansları Green'in 1970 yılında yaptığı çalışması göz önüne alınarak yapılmıştır [18]. Konuk PDCB molekülünün yapısı Şekil 4'de görülmektedir.

Elde edilen M(PPD)Ni(CN)<sub>4</sub>.2G (M = Co, Zn, Cd ve G = PDCB) klatratlarının infrared spektrumlarında konuk molekül olan PDCB molekülünün temel titreşimleri Çizelge 5'de verilmektedir. PDCB molekülünün B<sub>3u</sub> simetri türündeki γ(CH) düzlem dışı C-H açılı bükülme titreşim bandı, hazırladığımız klatratlarda (801 - 821) cm<sup>-1</sup> aralığında gözlenmiştir. Ayrıca klatratlardaki PDCB konuk molekülüne ait olan titreşim frekanslarına bakıldığında zaman bu frekansların serbest moleküle göre çok az miktarlarda yüksek ya da düşük frekans bölgesine kaydıkları gözlenmiştir. Bu kaymalar da diğer benzeri çalışmalarda gözlenen, PDCB molekülünün π elektronlarının konak örgüdeki PPD molekülünün hidrojen atomlarıyla yaptıkları zayıf hidrojen bağından dolayı gerçekleşmektedir [19, 20].



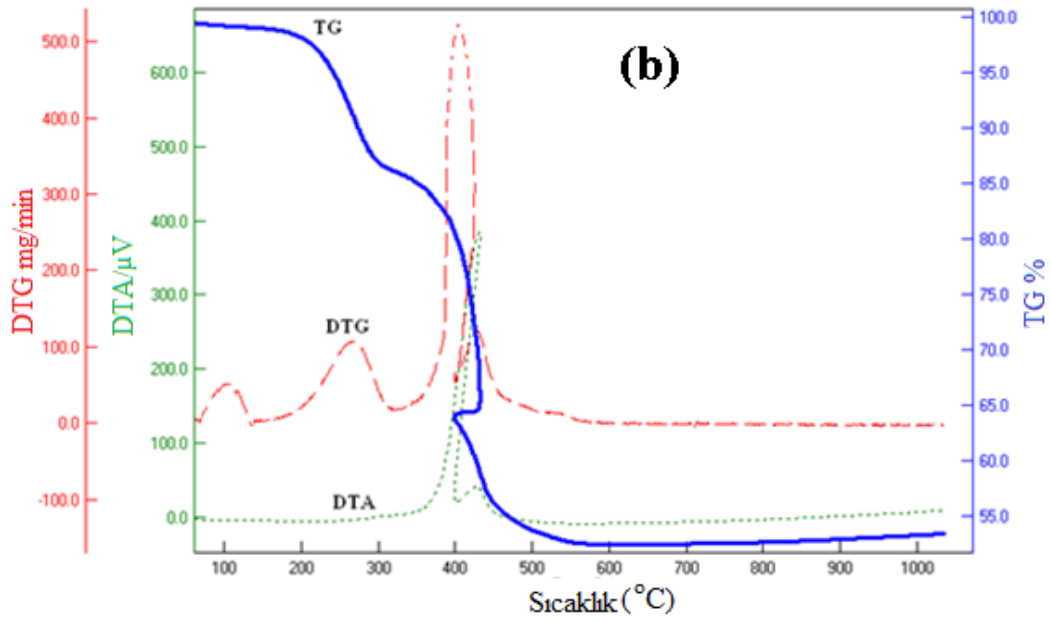
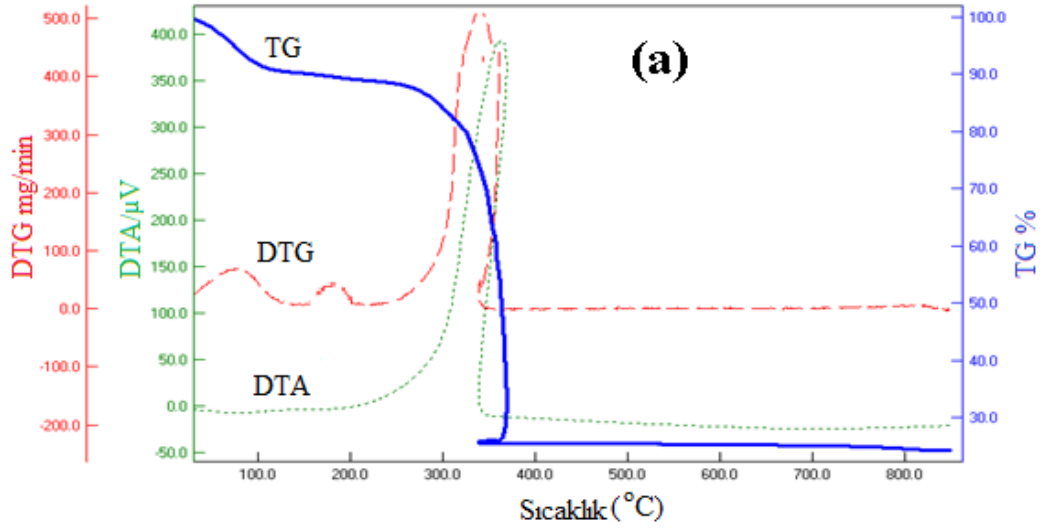
Şekil 4. Konuk PDCB molekülünün yapısı.

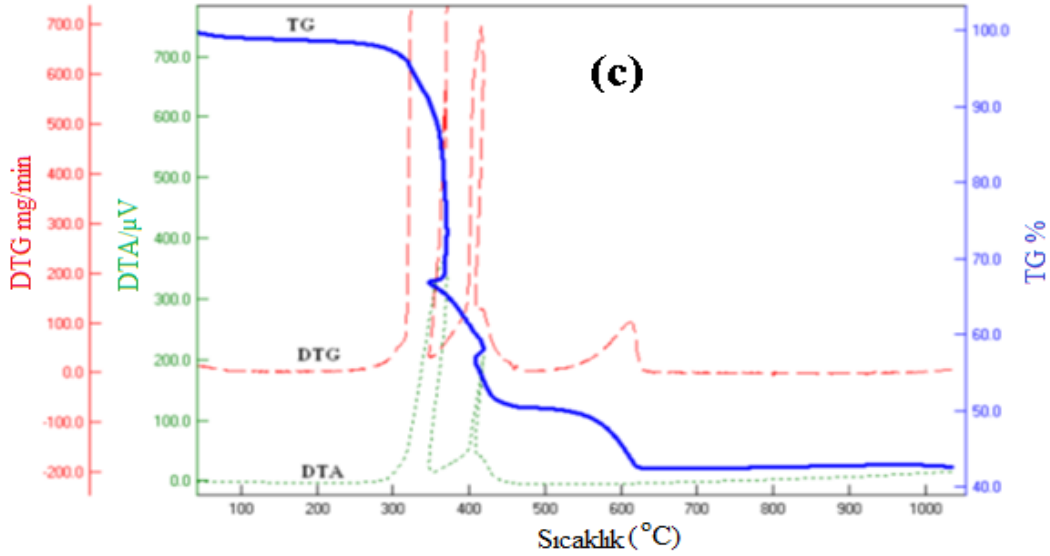
#### 4. TERMAL ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ

Tüm klatratların termal analiz grafikleri Şekil 5’de verilmiştir. Çalışmada elde edilen  $M(PPD)Ni(CN)_4 \cdot 2G$  ( $M = Co, Zn, Cd$  ve  $G = PDCB$ ) klatratlarına ait termal bozulma sıcaklıkları Çizelge 5’de verilmektedir. Bileşiklerin TG sonuçlarına göre örnekler genellikle oda sıcaklığında ve biraz üst sıcaklıklarda kararlıdır. Sıcaklığın artmasıyla kütlelerin giderek azaldığı, klatratlarda bulunan PDCB konuk molekülünün ( $77 - 348$ ) °C sıcaklık aralığında konak yapıdan çıktığı düşünülmektedir. İkinci basamakta ( $187 - 419$ ) °C sıcaklık aralığında ligand molekülü olan PPD’nin yapıdan çıktığı, son basamakta ise ( $364 - 614$ ) °C sıcaklık aralığında metal-siyan yapısının deforme olduğu düşünülmektedir. Konuk moleküller ısıtma, vakumlama ve ezme gibi işlemler sonucu ya da zamanla konak yapıyı terk edebilirler. Elde ettiğimiz klatratların termal analiz sonuçları yapılan diğer Hofmann-tipi klatratların termal analiz sonuçlarıyla uyum içindedir [12, 17, 21 ve 22].

Çizelge 5.  $M(PPD)Ni(CN)_4 \cdot 2G$  ( $M = Co, Zn, Cd$  ve  $G = PDCB$ ) klatratlarının termal bozulma basamakları.

Klatratlar	Bozulma basamakları (°C)		
	I (konuk)	II (ligand)	III (metal-siyan)
Co-PPD-Ni-PDCB	77	187	364
Zn-PPD-Ni-PDCB	104	265	416
Cd-PPD-Ni-PDCB	348	419	614





Şekil 5. a) Co(PPD)Ni(CN)<sub>4.2</sub>(PDCB), b) Zn(PPD)Ni(CN)<sub>4.2</sub>(PDCB) ve c) Cd(PPD)Ni(CN)<sub>4.2</sub>(PDCB) klatratlarına ait termal analiz grafikleri.

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Yapılan bu çalışmada M(PPD)Ni(CN)<sub>4.2</sub>G (M = Co, Zn, Cd ve G = PDCB) klatratları kimyasal yollardan ilk kez elde edilerek, yapıları (4000 - 400) cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında infrared spektroskopisi ile incelendi. Klatratların infrared spektrumlarının birbirine çok benzer oldukları görülmüştür. Bu benzerlikler klatratların benzer yapısal özelliklere sahip olduklarını göstermektedir. Bu ise ligand molekülünün, Ni(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup> grupları ve konuk moleküllerin kendi çevreleri ile olan etkileşimlerinin incelenen her klatrat için hemen hemen benzer olduğunu ifade eder.

TG sonuçlarına göre elde edilen klatratların oda sıcaklığında ve biraz üst sıcaklıklarda kararlı olduğu ve sıcaklık arttıkça kütlelerin giderek azaldığı DTA ve DTG sonuçlarına göre ilk basamakta konuk molekülün ikinci basamakta ligand molekülünün yapıdan çıktığı görülmektedir. Son basamakta ise karakteristik metal-siyan bağının koptuğu ve metallerin oksitlendiği düşünülmektedir. Çizelge 5'in verilerine göre klatratların termal kararlılıklarının metale bağlılığı Co<Zn<Cd sırası şeklindedir. Elde ettiğimiz klatratların termal analiz sonuçları diğer araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalar ile uyum içindedir.

Yapılan bu çalışmadaki spektral ve termogravimetrik veriler, kimyasal yollarla ilk kez tarafımızdan elde edilen M(PPD)Ni(CN)<sub>4.2</sub>G (M = Co, Zn, Cd ve G = PDCB) klatratlarının kafes yapıda olduğunu ve M(L)M'(CN)<sub>4.n</sub>G (M' = Ni, Pt ve Pd) genel formülü ile gösterilen Hofmann-tipi klatratlara benzediğini ortaya koymaktadır. Bu çalışma ile Hofmann tipi klatratlara üç yeni üye klatrat kazandırılmıştır. Bu klatratlara, ileride yapılacak yeni çalışmalarda farklı geçiş metali atomları ve farklı konuk moleküller kullanılarak yeni klatratlar eklenebilir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmaya yapmış oldukları teknik desteklerinden dolayı Dumlupınar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik ve Kimya Bölümlerine teşekkür ederiz.

## KAYNAKÇA

- [1] Powell, H.M., Rayner, J.H. (1949). Clathrate compounds formed by benzene with an ammonia nickel cyanide complex. *Nature*, 163, 566-567.
- [2] Hogan, M.M. (1962). *Clathrates and inclusion compounds*, Reinhold Publication Corporation, New York.
- [3] Davies, J.E.D. (1998). Vibrational spectroscopic studies of host-guest compounds. *An International Journal for Physical and Engineering Sciences*, 51(2), 120-125.
- [4] Iwamoto, T. (1981). Recent developments in the chemistry of Hofmann-type and the analogous clathrates. *Journal of Molecular Structure*, 75(1), 51-65.
- [5] Iwamoto, T. (1996). Past, present and future of the clathrates inclusion compounds built of cyanometallate hosts. *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, 24(1), 61-132.
- [6] Iwamoto, T., Nakano, T., Morita, M., Miyoshi, T., Miyamoto, T., and Sasaki, T. (1968). The Hofmann-type clathrate:  $M(NH_3)M'(CN)_4.2G$ . *Inorganica Chimica Acta*, 2, 313-316.
- [7] Iwamoto, T., Shriver, D. (1972). Benzene clathrates with novel kind of metal complex host lattice,  $Cd(en)Cd(CN)_4.2C_6H_6$  and  $Cd(en)Cd(CN)_4.2C_6H_6$ , *Inorganic Chemistry*, 11(10), 2570-2572.
- [8] Akalın, E., Akyüz, S. (2000). Theoretical study of IR spectra of paraphenylenediamine, *Vibrational Spectroscopy*, 22(1), 3-10.
- [9] Akalın, E., Akyüz, S. (2001). Experimental and theoretical study of the vibrational spectra of paraphenylenediamine transition metal (II) complexes, *Journal of Molecular Structure*, 563, 579-586.
- [10] Akyüz, S. (1986). An Infrared and Raman Spectroscopic Investigation of Copper (II) Tetracyanonickelate Complexes of  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ -picoline, *Journal of Inclusion Phenomena*, 28(4), 219-223.
- [11] Kartal, Z., Ölmez, A. (2005). FT-IR Spectroscopic Study of  $M(Cyclopentanone)_2Ni(CN)_4$  Complexes (M = Ni, Cd and Co). *Zeitschrift für Naturforschung*. 60a, 537-540.
- [12] Kartal, Z. (2009). FT-IR spectroscopic study on some Hofmann-type clathrates:  $M(p\text{-Benzoquinone})Ni(CN)_4.2G$  (M = Mn, Co, Ni or Hg; G = Aniline), *Journal of Molecular Structure*, 938(1-3), 70-75.

- [13] Kartal, Z., Şentürk, Ş. (2005). FT-IR Spectroscopic Study of M(Benzoic Acid)<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub> Complexes (M = Ni, Cd, Co and Mn), *Zeitschrift für Naturforschung*. 60a, 285-288.
- [14] 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, *Spectrochimica Acta*, 16(8), 929-944.
- [15] Kartal, Z., Sayın, E. (2011). FTIR spectroscopic and thermal study M(Cyclohexanethiol)<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub>·(1,4-dioxane) (M = Mn, Co, Ni and Cd), *Journal of Molecular Structure*, 994(1-3), 170-178.
- [16] Türköz, D., Kartal, Z. and Bahçeli, S. (2004). FT-IR spectroscopic study of Co(1-Propanethiol)<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub>.Benzene Clathrate, *Zeitschrift für Naturforschung*, 59a, 523-526.
- [17] Kürkçüoğlu, G.S., Yeşilel, O. Z., Kavlak, İ., Büyükgüngör, O. (2009). Nickel(II)... $\pi$  interaction in [M(ampy)<sub>2</sub>Ni( $\mu$ -CN)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (M = Zn (II) and Cd (II), ampy = 2-aminomethylpyridine): Syntheses, vibrational spectroscopy, thermal analyses and crystal structures of cyano-bridged heteronuclear polymeric complexes, *Journal of Molecular Structure*. 920(1-3), 220-226.
- [18] Green, J.H.S. (1970). Vibrational spectra of benzene derivatives –VIII m-disubstituted compounds, *Spectrochimica Acta*, 26A, 1523-1533.
- [19] Sertbakan, T.R., Sağlam, S., Kasap, E., Kantarcı, Z. (2000). Infrared spectroscopic studies of the Hofmann-dadn-type clathrates: M(1,10- diaminodecane)Ni(CN)<sub>4</sub>.1,5G (M= Co, Ni or Cd; G= Chlorobenzene, 1,2-, 1,3- or 1,4-dichlorobenzene), *Vibrational Spectroscopy*, 24, 249-255.
- [20] Scherer, J.R, Evans, J.C. (1963). Vibrational spectra and assignments for sixteen chlorobenzenes, *Spectrochimica Acta*, 19, 1739-1775.
- [21] Kartal, Z., Parlak, C., Şentürk, Ş., Aytakin, M.T., and Şenyel, M. (2007). FT-IR spectroscopic study of the Hofmann-Td-type clathrates: Ni(1,9-diaminononane)M'(CN)<sub>4</sub>.2G (M' = Cd or Hg, G = benzene, 1,2-dichlorobenzen or 1,4-dichlorobenzene), *Croatica Chemica Acta*, 80(1),9-15.
- [22] Günel, A. (2012). Parafenilendiamin Ligand Molekülünden Elde Edilen Hofmann-tipi Konak-Konuk Bileşiklerinin İnfrared Spektroskopisi ve Termogravimetrik Yöntemler ile İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya. 85s.