

Co(DIBF)₂Ni(CN)₄ VE Ni(DIBF)₂Ni(CN)₄ KOMPLEKSLERİNİN İNFRARED BÖLGESİNDE İNCELENMESİ

Zeki KARTAL, Rasim DERMEZ, H. Ali YALIM
AKÜ Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü – AFYON

ÖZET

Bu çalışmada M(DIBF)₂Ni(CN)₄ (M= Co, Ni) formülü ile verilen N,N DIBF tetrasiyanonikel kompleksleri kimyasal yollardan ilk kez elde edildi.

Infrared spektroskopisi ile (4000-400) cm⁻¹ spektroskopik bölgesinde infrared soğurma spektrumları kaydedilerek titreşim frekansları incelendi.

Spektrumların incelenmesi, komplekslerin yapılarının $[M-Ni(CN)_4]_{\infty}$ polimerik tabakalardan oluştuğunu göstermiştir. Yapıda ligand molekülleri oksijen ucundan metale bağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Moleküler Spektroskopi, İnfrared Spektroskopisi, Hofmann Tipi Bileşikler, Klatrat Yapı

INVESTIGATION OF THE Co(DIBF)₂Ni(CN)₄ AND Ni(DIBF)₂Ni(CN)₄ COMPLEXES IN IR SPECTRUM REGIONS

ABSTRACT

In this study firstly are synthesized the N, N diisobutylformamide tetracyanonickel complexes, presented by general formula M(DIBF)₂Ni(CN)₄ (M=Co, Ni) are firstly synthesized.

The IR spectrums in the range of 4000-400 cm⁻¹ were recorded by IR spectroscopy and their vibration frequencies were analyzed.

As a result of the investigation of the spectra, it is shown that complexes are consisting of $[M-Ni(CN)_4]_{\infty}$ polymeric layers with the ligand molecules bound to metal, through the O-donor atom.

Key Words: Molecular Spectroscopy, Infrared Spectroscopy, Hofmann Types Compounds, Clathrate Structure

1.GİRİŞ

İki karakteristik bileşenli moleküler bir yapı olan klatratlarda bileşenlerden biri olan konuk molekül, ikinci bileşenin oluşturduğu ana örgü ile çevrili değişik şekil ve büyüklükteki boşlukları doldurur. Bu bileşenlerden bir kısmı $ML_2Ni(CN)_4$ genel formülü ile gösterilen Hofmann tipi komplekslerdir. Burada M iki değerlikli bir metal atomu ve L bir ligand molekülüdür. Spektrumların incelenmesi, komplekslerin yapılarının $[M-Ni(CN)_4]_{\infty}$ polimerik tabakalardan oluştuğunu göstermiştir. Bu düzlemsel yapıda $sNi(CN)_4^{-2}$ anyonları ML_2^{+2} kationları ile çevrelenmiştir. Ligand molekülleri tabakaların alt ve üstünde yerleşmişlerdir. Nikel atomları düzgün karesel düzende siyan grubunun dört karbonu ile metal atomları ise siyan grubunun dört azotu ile çevrilidir. Oktahedral düzenlenişte M atomları, düzlemin alt ve üstünde yer alan Ligand molekülünün elektron donor atomu ile ilişkidir. Bu şekildeki kafes yapıya piridin [3] piridin türevleri[5],anilin [4] Hofmann tipi klatratlar [1,3] ile yapılan çalışmalarda rastlanmaktadır. Bu çalışmaların tümünde kullanılan ligand molekülleri iyi koordinasyon özelliklerine sahip elektron verebilen azot atomu içermektedir. Diğer yandan elektron verebilen oksijen atomu içeren çok sayıda ligand madde bulunmaktadır. Bu nedenle benzer yapılar elektron verebilen atom içeren ligand molekülleri ile de gerçekleştirilebilir.

Bu çalışmamızda elektron verebilen oksijen atomu içeren N, N Diisobütilformamid (DIBF) molekülünü ligand olarak kullanarak benzer yapıda yeni kompleksler elde ettik. Elde edilen kompleksler $M(DIBF)_2Ni(CN)_4$ genel formülü ile verilir. Burada M metal atomu (Co, Ni) dir. Elde ettiğimiz komplekslerindeki DIBF molekülüne ait titreşim frekansları sıvı DIBF frekansları ve sıvı DEA frekanslarıyla karşılaştırmalı olarak Tablo 1’de verilmiştir.

Kompleks oluşumu nedeniyle bu frekanslarda kaymalar gözlenmiştir. Literatürde bu tür komplekslerle ilgili hiç bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Komplekslerin tabaka yapısıyla ilgili frekansları ile Ni-Ni DMF , Mn-Cd-DMF komplekslerindeki değerlerle Tablo 2’de karşılaştırılmıştır.

2.BİLEŞİKLERİN HAZIRLANIŞI

Komplekslerin elde edilmesinde kullanılan N,N diisobitülformamid $C_9H_{19}NO$ (Fluka, %99), ile katı madde olarak kullanılan $NiCl_2$ (Merck, %99), $CoCl_2$ (Merck, %99) ve KCN (Merck, %98) dir. Bileşiklerin elde edilmesinde aşağıda belirtilen kimyasal sentez yolları kullanılmıştır.

1 mol $NiCl_2$ ile 1 mol MCl_2 ’ün (M=Co, Ni) saf sudaki çözeltileri hazırlandı. Bunlar birbirine karıştırılarak bir cam kaptaki bulunan 4 mol KCN çözeltisi içine damla damla ilave edilirken, teflon kaplı magnetik karıştırıcı ile karıştırılmaya devam edildi. Elde edilen bileşikler vakum ortamında süzülüp, kurutuldu. Kurutulan bu bileşikler 50 ml’lik cam kap içerisine konularak ligand ile birlikte magnetik karıştırıcıda 72 saat karıştırılarak kompleksler elde edildi. Elde edilen kompleksler, içerisinde P_2O_5 olan desikatörde saklandı. Co ile yapılanların koyu mavi, Ni ile yapılanlar yeşil rengi aldıkları görüldü.

3.DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bileşiklerin kırmızı altı soğurma bantları Tablo 1 ve Tablo 2’de işaretlemeleri de yapılarak özetlenmiştir. Tablo 1’deki değerle sıvı DIBF ve sıvı DEA ile Tablo 2’deki değerler ise $Ni(DIBF)_2Ni(CN)_4$ ve $Mn(DMF)_2Cd(CN)_4$ ile karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.

4.DIBF MOLEKÜLÜNÜN SPEKTRUMU

İncelenen komplekslerin DİBF molekülü frekanslarında gözlenen küçük frekans kaymaları, DİBF molekülünün kompleksteki bağlantısından olmayıp, bileşik oluşturması nedeniyle çevresinin değişmesinden kaynaklanmaktadır. Buna rağmen $\nu(C=O)$ ve $\pi(N-C=O)$ frekanslarında ise önemli kaymaları ortaya çıktığı görülmüştür. Sıvı DİBF spektrumunda $1676cm^{-1}$ de görülen $\nu(C=O)$ frekansı, komplekslerde $20-39 cm^{-1}$ dalga sayısı kadar düşük frekans bölgesine kaymıştır. Bu kayma DİBF molekülünün doğrudan doğruya oksijenden metale bağlı olduğunu gösterir.

Aynı zamanda çiftlenim nedeniyle de yüksek frekansa kayma olmaktadır. Ayrıca temel titreşim frekanslarının üst tonlarının, $\nu(\text{C}=\text{O})$ titreşim frekansı ile aynı bölgeye rastlamasından oluşan etkileşmelerden dolayı ortaya çıkan Fermi rezonansı sonucu $\nu(\text{C}=\text{O})$ frekansında yarılmalar gözlenmektedir. Sıvı DİBF spektrumunda 701 cm^{-1} de görülen $\pi(\text{N}=\text{C}=\text{O})$ frekansı, komplekslerde 20 cm^{-1} dalga sayısı kadar yüksek frekans bölgesine kayma göstermektedir. Bu kayma da metale bağlılıktan ileri gelmektedir. Çünkü CO-M bandının kuvveti arttıkça, N-C=O düzlem dışı bükülme frekansı yükselir [2]. Bu kaymalar ligandın iç titreşimleriyle M-O bağı titreşimleri arasındaki çiftlenim nedeniyle ortaya çıkmaktadır [6].

5.TABAKA YAPISI SPEKTRUMU

Bileşiklerin IR spektrumlarında M-C \equiv N-Ni tabaka yapısından ileri gelen dört temel titreşim bandı beklenir. Bunlar $\nu(\text{CN})$ gerilme, $\nu(\text{Ni}-\text{C})$ gerilme, $\pi(\text{Ni}-\text{CN})$ düzlem dışı bükülme ve $\delta(\text{Ni}-\text{CN})$ düzlem içi bükülme bantlarıdır. M-Ni-DİBF komplekslerindeki Ni(CN)₄ grubu bantları, benzer titreşim bantlarıyla karşılaştırılarak Tablo 2’de verilmiştir.

Komplekslerin yapısı, düzgün karesel düzende çevrelenmiş Ni(CN)₄ grubu ve metal köprülerden ibarettir. Serbest CN grubu $2120-2100 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde bantlar gözlenir M-Ni-DİBF komplekslerinin $\nu(\text{CN})$ gerilme titreşim bandı $36-47 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı kadar yüksek frekans bölgesine kaymıştır. Aynı kayma $\delta(\text{NiCN})$ düzlem içi bükülme frekansında da vardır. Göz önüne aldığımızda 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 çiftlenimden ileri gelmektedir. CN gerilme titreşim frekansları ayrıca metalin elektronegatifliği, koordinasyon sayısı ve oksidasyon durumu gibi diğer etkenlere de bağlıdır [7]. $\nu(\text{NiC})$ gerilmesi, 580 cm^{-1} dalga sayısı yakınlarında zayıf bir band olarak gözlenmiştir. $\pi(\text{NiCN})$ ise 490 cm^{-1} dalga sayısı yakınlarında gözlenmiştir.

6.SONUÇ

Bu çalışmada M(DİBF)₂ Ni(CN)₄ (M=Ni, Co) tetrasiyanonik kompleksleri kimyasal yollardan ilk kez elde edilerek, infrared

spektroskopik bölgesinde incelendi. Komplekslerin, (4000-400) cm^{-1} arasındaki infrared spektrumlarında ligand moleküllerinden ve $\text{Ni}(\text{CN})_4$ grubundan ileri gelen titreşim bantları tayin edildi.

Tablo 1. M-Ni-DIBF Komplekslerinin ve Sıvı DIBF'nin Infrared Absorpsiyon Dalga Sayıları (cm^{-1})

İşaretleme	Sıvı DEA*	Sıvı DIBF	Co-Ni-DIBF	Ni-Ni-DIBF
$\nu_a(\text{CH})$	2972 (s)	2925 (s)	2842 (s)	2846,5 (s)
$\nu_a(\text{CH})$	-	2768,5 (m)	2718,5 (sh)	2717,5 (sh)
$\nu_a(\text{C=O})$	1642 (s)	1676,1 (s)	1641,3 (s)	1656 (s)
$\nu(\text{C-A})$	-	1552 (s)	1535,6 (w)	1513 (w)
$\delta_a(\text{CH}_3)$	1484 (s)	1466,3 (s)	1460,1 (s)	1458,5 (s)
$\delta_a(\text{CH}_3)$	1430 (s)	1438 (s)	-	-
$\delta(\text{CH}_3)$	1380 (s)	1398 (s)	1375,6 (s)	1375,9 (s)
$\delta(\text{CH}_3)$	1364 (s)	1367,3 (m)	-	-
$\delta(\text{CH}_3)$	1312 (m)	1336,6 (m)	1320 (m)	1301,5 (w)
$\delta(\text{CH}_3)$	1278 (s)	1285,1 (s)	1252,2 (w)	1253 (w)
ν_{skeletal}	1224 (s)	1234,3 (s)	1224 (w)	1214,3 (w)
$\delta_{\text{rock}}(\text{CH}_3)$	-	1203,4 (m)	1201,5 (w)	1184,8 (w)
$\delta_{\text{rock}}(\text{CH}_3)$	1168 (s)	1169,3 (m)	1165,6 (m)	1152,1 (m)
$\delta_{\text{rock}}(\text{CH}_3)$	-	1124,2 (s)	1121,2 (m)	1107,3 (m)
$\delta_{\text{rock}}(\text{CH}_3)$	1936 (s)	1041,7 (w)	1041,2 (w)	1037,7 (w)
$\delta_{\text{rock}}(\text{CH}_3)$	992 (m)	1007,3 (m)	995,1 (w)	1011,4 (w)
$\delta_{\text{rock}}(\text{CH}_3)$	944 (m)	941,2 (s)	944,4 (m)	942,1 (w)
$\delta_{\text{rock}}(\text{CH}_3)$	910 (m)	919,2, (s)	918,3 (w)	916,5 (w)
$\delta_{\text{rock}}(\text{CH}_3)$	-	891,7 (m)	891,3 (w)	890,8 (w)
$\delta_{\text{rock}}(\text{CH}_3)$	-	852,2 (m)	845,9 (w)	843,9 (w)
$\delta_{\text{rock}}(\text{CH}_3)$	-	817,8 (s)	823,2 (w)	819,5 (w)
$\pi(\text{N-C=O})$	612 (s)	701,8 (s)	721,6 (m)	720,7 (m)

ν : Gerilme, δ : Bükülme, δ_{rock} : İrgalanma, π : Düzlem dışı bükülme, a: Asimetrik

s:Kuvvetli, m: Orta, w:Zayıf, sh:Omuz

*Kartal, 1994 (Bu kompleksler Hofmann T_d tipi komplekslerdir).

Bileşiklerin ligand frekanslarında kompleks oluşumu nedeniyle serbest moleküle göre kaymalar gözlemlendi. Küçük kaymalar molekülün çevresinin değişmesinden kaynaklanmaktadır. Fakat $\nu(\text{C=O})$ gerilme titreşim bandında gözlenen düşük frekans bölgesine kaymalar ile $\pi(\text{N-C=O})$ düzlem dışı

bükülme titreşim bandında görülen yüksek frekans bölgesine kaymalar, metale bağlılıktan ileri gelmektedir.

Komplekslerin $\nu(\text{C}=\text{O})$ frekansında görülen yarımalar Fermi rezonansı nedeniyle ortaya çıkmaktadır. Komplekslerdeki ligand moleküllerine ait titreşim frekanslarındaki kaymalar, M-O(ligand) bağı titreşimleri ile ligandların iç titreşimleri arasındaki çiftlenimden kaynaklanmaktadır. Bu sonuç ise ligand moleküllerinin yapı içindeki boşluklarda konuk olarak bulunmayıp, doğrudan oksijeninden metale bağlandığını gösterir.

Tablo 2: M-Ni-DIBF Komplekslerindeki $\text{Ni}(\text{CN})_4$ Grubu Titreşim Dalga Sayıları (cm^{-1})

İşaretleme	Ni-Ni-DMF*	Mn-Cd-MF**	Co-Ni- DIBF	Ni-Ni-DIBF
$\nu(\text{CN})$	2166,5 (s)	2168 (m)	2179 (m)	2167 (m)
hot ν (CN)	2140 (w)	2128 (w)	-	-
$\nu(\text{C}^{13}\text{N})$	2120 (w)	2072 (w)	2040,5 (w)	-
$\nu(\text{NiC})$	556,7 (w)	604 (w)	580,3 (w)	556,9 (w)
$\pi(\text{NiCN})$	450 (sh)	496 (w)	461,6 (w)	499,8 (w)
$\delta(\text{NiCN})$	442,7 (s)	430 (sh)	432,9 (w)	438 (w)

* Şenyel, 1988. ** Kartal, 1994 (Bu kompleksler Hofmann T_d tipi komplekslerdir).
s: Kuvvetli m: Orta, w: Zayıf, sh: Omuz

Komplekslerin $\text{Ni}(\text{CN})_4$ grubuna ait karakteristik $\nu(\text{CN})$ ve $\delta(\text{NiCN})$ frekans değerleri, polimerik tabaka yapısını gösteren Hofmann tipi komplekslere benzemektedir. Infrared spektrumlarındaki benzerlikler komplekslerin yapısının $|\text{M-Ni}(\text{CN})_4|_\infty$ polimerik tabakalardan oluştuğunu göstermektedir. Buna göre $\text{Ni}(\text{CN})_4^{-2}$ anyonları M-DIBF $^{+2}$ kationları ile tabaka yapısı içinde bir araya gelmektedirler. Ligand molekülleri tabakaların alt ve üstünde yer almaktadır. Ni atomları düzgün karesel düzende CN grubunun dört karbonu ile metal atomları ise CN grubunun dört azotu ve ligand moleküllerinin iki oksijeni ile çevrilidir.

Sonuç olarak, bu çalışmada ilk kez tarafımızdan elde edilen tetraşyanonikel kompleksleri Hofmann tipi komplekslere yeni örnekler olmaktadır. Bu

komplekslerin kimyasal saflaştırma ve izomerlerin ayrılmasında kullanılabilimleri zeolitlere bir alternatif olduklarını göstermektedir. Kompleksler yardımıyla izomerlerin ayrılması zeolitlerdeki gibi iyon değişimi ile olmamaktadır.

7. KAYNAKLAR

1. Ağustoslu, Ş., Bazı organometalik bileşiklerin titreşim frekans ve kiplerinin saptanması ve yapı içindeki etkileşimlerinin incelenmesi, Doktora tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 96s (1985).
2. Jungbauer, M.A.J., , N.C=O Bending vibrationin complexes of dimethylformamide with metal halides, *Nature*, 202, 290p (1964).
3. Akyüz, S., Dempster, A.B., Morehouse, R.L., Suzuki, S., , An Infrared and Raman spektroskopik study of some metal pyridine tetracyanonickelate complexes, *J.Mol.Structure.*, 17, 105-125 (1973).
4. Akyüz, S. An Infrared spectroscopic study of dianiline metal (II) tetracyanometallate complexes, *J.Mol.Structure.*, 68, 41-49 (1980).
5. Akyüz, S., Davies, J.E.D., Demir, Y. and Varman, N., 1982, An Infrared and Raman spectroscopic study on Hofmann complexes of pyridine derivativies, *J.Mol.Structure.*, 79, 267-269.
6. Bellamy, L.J. and Branch, R.F., 1954, The Infrared spectra of chelate compounds, *J.Chem.Soc.*, 1491 p..
7. El-Sayed, M.F. and Shelline, R.K., The position of the C≡N streching frequency in organic and inorganic molecules, *J.Inorganic Nucl.Chem.*, 6, 187-193 (1980).

