

## ИЗУЧУВАЊЕ НА ГОСТИН-ДОМАКИН ИНТЕРАКЦИИТЕ КАЈ ТИОЦИЈАНАТНИ БЕНЗЕНСКИ КЛАТРАТИ

Лилјана Андреева и Биљана Минчева-Шукарова

*Институт за хемија, ПМФ, Универзитет “Св Кирил и Методиј” - Скопје  
Архимедова 5, 91000 Скопје, Македонија*

**Апстракт:** Приготвена е серија на тиоцијанатни клатрати со општа формула  $MHg_2(SCN)_6 \cdot C_6H_6$  каде што  $M$  е  $Ni$ ,  $Co$  или  $Cd$ . Снимени се нивните инфрацрвени спектри на собна и на ниска температура. Извршена е детална асигнација на спектрите и испитувана е гостин-домакин интеракцијата преку промената на фреквенциите и обликот на лентите што се должат на C-H вибрациите надвор од рамнина кај гостинската молекула, бензенот. Забележаното расцепување на одделни ленти е од ред на големина како и кај порано испитуваните клатрати од Hofmann-ов  $T_d$  тип. Врз основа на направената анализа на вибрационите спектри се претпоставува дека (1) постои силна интеракција меѓу решетката на домакилот и гостинската молекула и/или дека (2) во структурата на тиоцијанатните бензенски клатрати е можно постоење на два вида празнини во коишто се сместени молекулите на бензенот.

**Клучни зборови:** клатрати, инклузиони соединенија, тиоцијанати, инфрацрвени спектри.

### 1. Вовед

Клатратите претставуваат инклузиони соединенија каде што гостинските молекули ги пополнуваат празнините што се јавуваат во кристалната решетка на домакилот. Во зависност од тоа која решетка е избрана за “домакин”, а која молекула за “гостин”, постојат повеќе видови на клатрати. Продолжувајќи ја нашата досегашна работа врз испитувањата на вибрационите спектри на клатрати од Hofman-ов и Hofmann-ов- $T_d$  тип [1,2], пригответиме серија од клатрати каде што како “домакин” е кристалната решетка на  $MHg_2(SCN)_6$ , додека како гостинска молекула е избрана молекулата на бензенот. Ваков тип на клатрати се наречени тиоцијанатни бензенски клатрати.

### 2. Експериментален дел

Серија од тиоцијанатни клатрати, со општа формула  $MHg_2(SCN)_6 \cdot C_6H_6$  каде што  $M$  е  $Ni$ ,  $Co$  и  $Cd$ , е приготвена според начинот опишан во [3]. Снимени се нивните инфрацрвени спектри на собна и на температура на вриење на течен азот, на инструментот FT-IR PERKIN ELMER 2000, според методата на пресована таблетка (со исклучок на  $CoHg_2(SCN)_6$  кој беше снимен во емулзија од Nujol).

### 3. Резултати и дискусија

Лентите што се јавуваат во вибрационите спектри на испитуваните клатрати потекнуваат од (1) вибрациите на “домакилот”, во овој случај тоа е кристалната решетка на  $MHg_2(SCN)_6$ , и од (2) вибрациите на гостинскиот молекул, односно молекулите на бензенот. Инфрацрвените спектри на испитуваните клатрати се

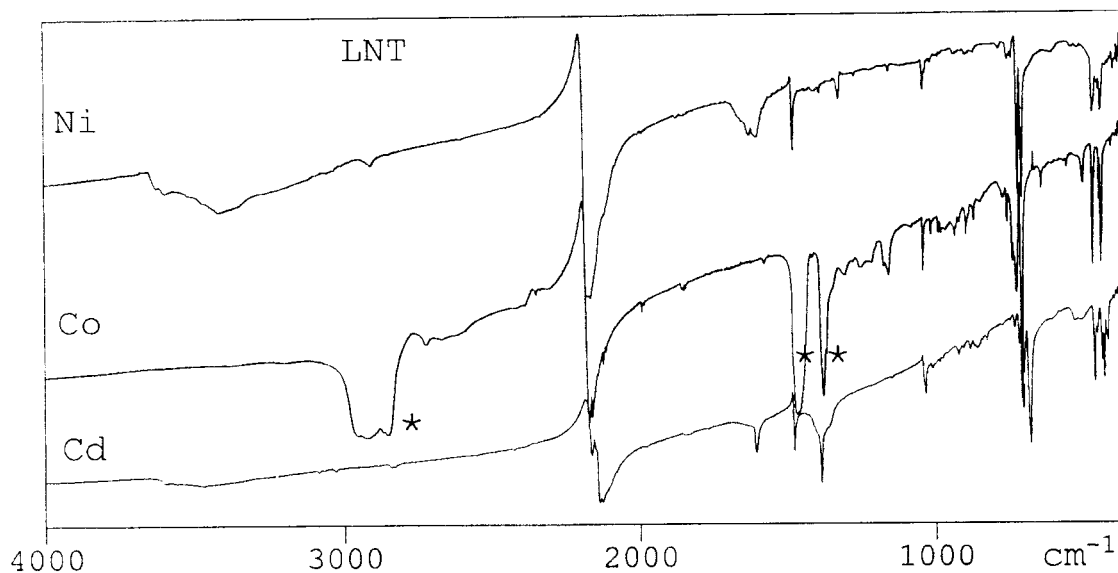
прикажани на сл 1, додека асигнацијата на лентите во инфрацрвените спектри што потекнуваат од вибрациите на молекулите бензен кај испитуваните тиоцијанатни клатрати снимени на температура на вриење на течен азот се дадени во табела 1.

Табела 1. Асигнација на лентите што потекнуваат од вибрациите на молекулите бензен во инфрацрвените спектри на  $MHg_2(SCN)_6 \cdot C_6H_6$ .

$C_6H_6$	M=Ni	M=Co	M=Cd	асигнација
3090 с. 3075 с. 3040 с.	3084 сл. 3067 сл. 3034 сл.	препокриени со ленти од Nujol	3085 сл. 3066 сл. 3036 сл. 3029 сл.	$\nu(CH)$
1962 ср.	1988 сл. 1981 сл.	1990 сл. 1983 сл.	1986 сл. 1980 сл. 1974 сл.	$\nu_7 + \nu_{19}$
1815 ср.	1858 сл. 1847 сл. 1840 сл.	1855 сл. 1852 сл. 1848 сл. 1841 сл.	1841 сл. 1827 сл.	$\nu_{11} + \nu_{19}$
1530 сл.				$\nu_{11} + \nu_4$
1480 с.	1477 ср.		1476 ср.	$\nu_{13}$
1393 сл.				$\nu_7 + \nu_{18}$
1310 сл.	1321 сл.		1385 с.	$\nu_9$
1250 м.сл,				$\nu_{11} + \nu_{20}$
1150 сл.				$\nu_{10}$
1037 с.	1036 сл.	1038 сл.	1032 сл.	$\nu_{12}$
1010 сл.	1010 сл.	1011 сл.	1009	$\nu_6$
975 пр.	986 сл. 976 сл.	987 сл. 977 сл.	985 сл. 977 сл.	$\nu_{19}$
	930 сл.	932 сл.		
	929 сл.	916 сл.	921 сл.	
	895 сл.	894 сл.	904 сл. 882 сл.	
850 (Раман активна)	868 сл.	868 сл.	867 сл. 859 сл. 826 сл.	$\nu_{11}$
	754 сл.	препокриени со ленти од Nujol	776 сл. 750 сл.	
675 с.	706 с.	708 с.	705 с. 681 с.	$\nu_4$

Анализата на лентите во инфрацрвените спектри на тиоцијанатните клатрати покажува дека значителни промени се јавуваат само кај оние ленти што се должат на СН деформационите вибрации надвор од рамнина кај молекулите на бензен. Кон овој вид вибрации се припишуваат  $\nu_4$ ,  $\nu_7$ ,  $\nu_{11}$  и  $\nu_{19}$  модовите (според номенклатурата на Herzberg [4]). Кај сите испитувани клатрати, лентите што се должат на овие вибрации, се поместуваат кон повисоки фреквенции во однос на

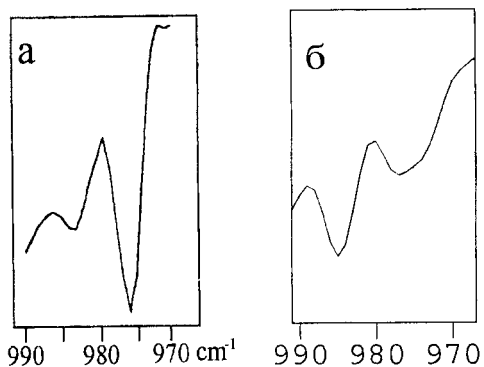
оние на течен бензен (Табела 1). Идентична појава е забележана кај веќе порано испитуваните клатрати од Hofmann-ов и од Hofmann-ов  $T_d$  тип [5,6].



Сл.1. Инфрацрвени спектри на тиоцијанатните клатрати:  $MHg_2(SCN)_6 \cdot C_6H_6$  на температура на вриење на течен азот. (Лентите означени со ѕвездичка се од Nujol).

Според изборните правила на точковната група  $D_{6h}$ , на која и припаѓа слободниот молекул бензен,  $\nu_4$  модот е инфрацрвено активен,  $\nu_{11}$  е рамански активен, додека  $\nu_7$  и  $\nu_{19}$  модовите се инфрацрвено и рамански неактивни. Инфрацрвено активниот  $\nu_4$  мод, во спектарот на течниот бензен, се јавува како интензивна лента на  $675\text{ cm}^{-1}$ , додека соодветната лента во спектарот на тиоцијанатните клатрати се јавува на околу  $30\text{ cm}^{-1}$  повисоки фреквенции. Инфрацрвено неактивниот но рамански активен  $\nu_{11}$  мод, во спектарот на течниот бензен не се манифестира со појава на лента, што е и во согласност со изборните правила. Меѓутоа, во инфрацрвените спектри на испитуваните клатрати, кон овој мод може да се припише лентата на околу  $860\text{ cm}^{-1}$ . Инфрацрвено и рамански неактивниот  $\nu_7$  мод на бензенот во течна состојба се јавува како слаба лента на околу  $995\text{ cm}^{-1}$ , додека во спектарот на тиоцијанатните клатратите не се забележува појава на оваа лента. Што се однесува до инфрацрвено и рамански неактивниот  $\nu_{19}$  мод, во спектарот на течниот бензен се забележува како слаб превој на околу  $975\text{ cm}^{-1}$ , додека во спектрите на тиоцијанатните клатрати, на овој мод може да му се припише лентата на околу  $985\text{ cm}^{-1}$ . Со снижување на температурата, оваа лента се расцепува најмалку на две компоненти. Расцепувањето е од ист ред на големина како и она најдено кај порано испитуваните клатрати од Hofmann-ов  $T_d$  тип [6]. Кај овој вид клатрати, ова расцепување е толкувано преку гостин-домаќин интеракциите и/или како резултат на постоење на два вида празнини во структурата на решетката на домаќинот. На сл. 2 е прикажан дел од инфрацрвениот спектар каде што се очекува појавата на ленти што потекнуваат од овој вид вибрации, кај клатратот

од Hofmann-ов  $T_d$  тип ( $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Hg}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ ) и кај еден од тиоцијанатните клатрати ( $\text{CdHg}_2(\text{SCN})_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ ).



Сл.2.  $\nu_{19}$  модот кај клатрати од:  
(а) Hofmann- $T_d$  тип;  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Hg}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$   
и (б) тиоцијанатен тип;  $\text{CdHg}_2(\text{SCN})_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$

4.

### Заклучок

Една од поважните индикации за постоење на гостин-домаќин интеракциите е поместувањето кон повисоки фреквенции на лентите што се должат на C-H вибрациите надвор од рамнината кај молекулите на бензенот. Изгледот на лентите што се должат на  $\nu_{19}$  модот од бензенот, во инфрацрвените спектри на тиоцијанатните клатрати е многу сличен со соодветните ленти во инфрацрвените спектри на претходно испитуваните клатрати од Hofmann-ов  $T_d$  тип. Со оглед на тоа, би можело да се претпостави дека (1) постои силна итеракција помеѓу решетката на домаќинот и гостинскиот молекул и/или дека (2) во структурата на тиоцијанатните клатрати е можно постоење на два вида празнини во кои се сместува молекулот на гостинот, бензенот.

### Литература

1. B. Minceva Sukarova, L. Andreeva and G Ivanovski, *J. Mol. Structure* **219** (1990) 111.
2. L. Andreeva, B. Minceva-Sukarova and V. Petrusevski, *Croatica Chemica Acta* **65** (1992) 173.
3. R. Baur, M. Schellenberg, G. Schwarzenbach, *Helvetica Chimica Acta* **45** (1962) 775.
4. G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, 271, D. Van Nostrand, New York, 1956.
5. T. Miyoshi, T. Iwamoto, Y. Sasaki, *Inorg. Chim. Acta* **1** (1967) 120.
6. B. Minceva-Sukarova, L. Andreeva, G. Ivanovski, V. Petrusevski, *Vestn. Slov. Kem. Drus.* **37** (1990) 121.

## A STUDY OF HOST-GUEST INTERACTION IN THIOCYANATE BENZENE CLATHRATES

Liljana Andreeva and Biljana Minceva Sukarova

*Institute of Chemistry, Faculty of Science, University "St Cyril & Methodius", Skopje, Macedonia*

**Abstract:** A series of thiocyanate clathrates, general formula:  $\text{MHg}_2(\text{SCN})_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  where M is Ni, Co or Cd have been prepared. Their IR spectra at room and low temperature have been recorded. The guest-host interaction has been studied through the changes of the frequencies and shape of the bands due to C-H out-of-plane vibrations of the benzene molecules. In all studied clathrates, a relatively large splitting of this bands has been observed. This splitting is of the same order of magnitude as the one observed in the previously studied Hofmann- $T_d$  clathrates. This could indicate (1) that there is an existence of a strong host-guest interaction and/or (2) that in the structure of thiocyanate benzene clathrates there is an existence of two type of cavities in which the benzene molecule can be accommodated.