

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	<b>e-ISSN: 2147-835X</b> <b>Dergi sayfası: <a href="http://www.saujs.sakarya.edu.tr">http://www.saujs.sakarya.edu.tr</a></b>		
	<u>Gelis/Received</u> 03.07.2017 <u>Kabul/Accepted</u> 13.11.2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.325582	

## Bir boyutlu (1D) 5-nitroisofthalat Cu(II) ve Cd(II)-koordinasyon polimerlerinin hidrotermal sentezi ve karakterizasyonu

Mürsel Arıcı\*<sup>1</sup>

### ÖZ

5-nitroisofthalik asit (5-nipH<sub>2</sub>) ve 1-metilimidazol (1-meim) ligandları ile iki yeni 1D Cu(II) ve Cd(II) koordinasyon polimerleri, {[Cu(μ-5-nip)(1-meim)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]·2H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (**1**) ve {[Cd(μ<sub>3</sub>-5-nip)(1-meim)(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (**2**) hidrotermal yöntemle sentezlendi ve yapıları elementel analiz, IR spektroskopisi ve tek kristal X-ışınları kırınım yöntemiyle aydınlatıldı. X-ışınları analiz sonuçlarına göre, 5-nitroisofthalat ligandı her iki komplekste de köprü ligandı olarak davranmış ve komplekslerin bir boyutlu yapısı meydana gelmiştir. Her iki komplekste de 5-nip ligandının farklı bağlanma biçimi sergilediği tespit edilmiştir. Komplekslerin 2D ve 3D supramoleküler yapıları O–H···O hidrojen bağları ve π···π etkileşimleri ile oluşmuştur. **2** kompleksinde, metal içeren 6 üyeli su kümesi bulunmaktadır. Ayrıca, komplekslerin termal, fotoluminesans ve optik özellikleri de detaylı şekilde çalışılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** 5-nitroisofthalat ligandı, koordinasyon polimeri, hidrotermal sentez

## Hydrothermal synthesis and characterization of one dimensional (1D) 5-nitroisophthalate Cu(II) and Cd(II)-coordination polymers

### ABSTRACT

Two new one dimensional (1D) Cu(II) and Cd(II)-coordination polymers, namely {[Cu(μ-5-nip)(1-meim)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]·2H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (**1**) and {[Cd(μ<sub>3</sub>-5-nip)(1-meim)(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (**2**), (5-nip= 5-nitroisophthalate, 1-meim= 1-methylimidazole) were synthesized by hydrothermal method with 5-nitroisophthalic acid and 1-methylimidazole. They were characterized by elemental analysis, IR spectroscopy and single crystal X-ray diffraction. X-ray analysis results showed that 5-nip acted as a bridging ligand in both complexes and 1D chains of the complexes occurred. In the complexes, 5-nip ligand displayed two different coordination modes. 2D and 3D supramolecular structures of the complexes were generated through O–H···O hydrogen bonding and π···π interactions. Moreover, thermal, photoluminescence and optic properties were studied in detail.

\* Corresponding Author

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Faculty of Arts and Science, Eskişehir Osmangazi University, 26480 Eskişehir, Turkey, marici@ogu.edu.tr

**Keywords:** 5-nitroisophthalate ligand, coordination polymer, hydrothermal synthesis

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Son yıllarda gaz depolama/ayırımı, lüminesans, manyetik, sensör, boya adsorpsiyonu/parçalama gibi uygulama alanlarından dolayı koordinasyon polimerlerinin sentez ve karakterizasyonuna yönelik çalışmalar hız kazanmıştır [1-7]. Koordinasyon polimerleri kullanılan ligandlara, merkez atomuna ve reaksiyon şartlarına bağlı olarak bir boyutlu (1D), iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) yapılarda olabilmektedir [8,9]. Koordinasyon polimerlerinin inşasında bir merkez metal iyonu ve anyonik ve/veya nötral ligandlar kullanılmaktadır. Koordinasyon polimerlerin sentezinde anyonik ligand olarak genellikle çeşitli bağlanma biçimleri sebebiyle karboksilik asit türevleri seçilmektedir [10-12]. Karboksilat grupları hem metalin yük dengesini hem de yüksek kararlılıkta kompleks oluşumuna katkı sağlamaktadır. Bu çalışmada, komplekslerin sentezinde anyonik ligand olarak 5-nitroisofthalik asit (5-nipH<sub>2</sub>) tercih edilmiştir. 5-nitroisofthalik asit, iki karboksilat grubundaki dört oksijen verici atomu ile metal iyonuna çok yönlü koordine olabilmekte ve boyutlu yapılar meydana getirmektedir. Karboksilat grupları arasındaki açı 120°'dir [13]. İsofthalat grubuna bağlı olan 5-pozisyonunda koordinasyona katılmayan -NO<sub>2</sub> grubunun elektron çekici özelliği ile karboksilat grupları üzerindeki elektron yoğunluğu azalmaktadır [14]. Elektron yoğunluğunun azalması ile ligandın, şelat özelliği sınırlanmakta ve böylece farklı boyutlu yapılar meydana gelebilmektedir. [15]. Ayrıca, -NO<sub>2</sub> grubu, kristal paketlenmede, hidrojen bağları ile kompleksin kararlılığına ve yüksek boyutlu olmasına önemli katkı sağlamaktadır [16]. Son yıllarda, metal iyonunun koordinasyon boşluğunun doldurulması ve yapısal çeşitlilik için *N*-verici ligandlar kullanılmaktadır. İkincil (yardımcı) ligand yardımıyla yapısal çeşitliliğe sahip hem daha kolay kompleks sentezlenebilmekte hem de boyutluluk artmaktadır [17]. Bu çalışmada, 5-nitroisofthalik asit ve 1-metilimidazol ligandı ile hidrotermal yöntemle iki yeni Cu(II) ve Cd(II)-koordinasyon polimeri sentezlendi ve yapıları aydınlatıldı. Komplekslerin termal davranışları termal analiz yöntemi (TG, DTG ve DTA) ile

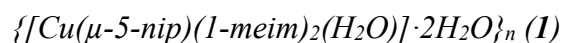
incelendi. Komplekslerin optik özelliklerinin tespiti için difüz reflektans spektroskopisi (DRS) aparatı ile katı UV spektrumları kaydedildi ve bant aralıkları Kubelka-Munk eşitliği ile hesaplandı. Ayrıca, d<sup>10</sup> elektronik konfigürasyonuna sahip Cd(II)-koordinasyon polimerinin fotolüminesans spektrumu kaydedildi.

## 1. DENEYSEL BÖLÜM (EXPERIMENTAL SECTION)

### 1.1. Materyaller ve Ölçümler (Materials and measurements)

Tüm reaktifler satın alındığı gibi kullanılmıştır. Komplekslerin IR spektrumları KBr disk yapılarak 4000–400 cm<sup>-1</sup> aralığında Bruker Tensor 27 FT-IR spektrometresi ile kaydedilmiştir. Elementel analiz (C, H ve N) sonuçları Perkin-Elmer 2400C Elementel Analizör ile elde edildi. Termal analiz çalışmalarında, Perkin Elmer Diamond TG/DTA Termal Analiz Cihazı kullanılmış ve TG, DTG ve DTA eğrileri kuru hava atmosferinde 30-700 °C aralığında eşzamanlı olarak kaydedilmiştir. Komplekslerin katı hal fotolüminesans spektrumları Perkin-Elmer LS-55 spektrofotometresi ile kaydedilmiştir. Komplekslerin difüz reflektans spektrumları Shimadzu UV-2600 spektrofotometresi ile referans olarak BaSO<sub>4</sub>'ün kullanılması ile kaydedildi. Komplekslerin X-ışınları tek kristal analizleri Sinop Üniversite'sinde bulunan Bruker APEX II Quazar difraktometresi kullanılarak toplanmıştır. Difraktometrede ışın kaynağı olarak Mo-K<sub>α</sub> (λ = 0,71073 Å) ışınması kullanılmıştır. Yapı çözümünde Olex2 programına entegre SHELXT, verilerin arıtılmasında Olex2'ye entegre SHELXL programı kullanılmıştır [18,19]. Tüm yapılar direkt yöntemler kullanılarak çözülmüş ve F<sup>2</sup>'ye bağlı tam matriks en küçük kareler yöntemine uygun olarak arıtıldı [20]. Moleküler grafikler ise Mercury 3.0 grafik programı kullanılarak çizilmiştir [21]

### 2.2. Komplekslerin Sentezi (Synthesis of the complexes)



Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (1,0 mmol, 0,20 g) ve 5-nitroisofталik asit (1,0 mmol, 0,211 g) karışımı 20 mL su içerisinde 70°C de yarım saat karıştırıldı. Daha sonra üzerine metanolde çözülmüş 1-metilimidazol (2,0 mmol, 0,164 g) eklendi. Elde edilen çözelti 25 mL'lik Duran marka şişelere aktarılarak 120 °C'de üç gün bekletildi ve saatte 10 °C olacak şekilde kademeli olarak oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Mavi kristaller elde edildi. Verim: 0,38 g, % 19,40. E.A.: C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>CuN<sub>5</sub>O<sub>9</sub>: C, 39,15; H, 4,31; N, 14,27 %. Bulunan: C, 39,58; H, 3,92; N, 14,06 %. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3388, 3152, 3087, 2932, 1611, 1573, 1532, 1353, 1099, 732 cm<sup>-1</sup>.

$\{[Cd(\mu_3-5-nip)(1-meim)(H_2O)] \cdot H_2O\}_n$  (2)

2 kompleksi, 1 kompleksi ile aynı yöntemle sentezlendi. Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O yerine Cd(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (1,0 mmol, 0,266 g) kullanıldı. Verim: 0,126 g, % 28,7. E.A.: C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>CdN<sub>3</sub>O<sub>8</sub>: C, 32,78; H, 2,98; N, 9,56 %. Bulunan: C, 33,12; H, 2,67; N, 9,86 %. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3406, 3128, 2956, 1618, 1570, 1525, 1360, 1103, 729, cm<sup>-1</sup>.

## 2. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

### 2.1. Sentez ve karakterizasyon (Synthesis and characterization)

1 ve 2 kompleksi M(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·XH<sub>2</sub>O (M= Cu(II), Cd(II), X= 1 ve 2) tuzları ve 5-nip ve 1-meim ligandları kullanılarak hidrotermal yöntemle sentezlendi. Komplekslerin yapıları elementel analiz, IR spektroskopisi ve tek kristal X-ışınları kırınım yöntemiyle aydınlatıldı. Elementel analiz sonuçları önerilen formüllerle uyum içindedir. Komplekslerin IR spektrumlarında, 3388 ve 3409 cm<sup>-1</sup> gözlenen pikler koordine ve koordine olmamış su molekülünün ν(O-H) gerilme titreşimlerinden kaynaklanır. Aromatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 3147-3088 cm<sup>-1</sup> aralığında, alifatik C-H gerilme titreşimleri ise yaklaşık 2955 cm<sup>-1</sup>'de görülmüştür. 5-nitroisofталik asitte 1718 ve 1354 cm<sup>-1</sup>'de görülen pikler karboksilat gruplarına ait asimetric ve simetric gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Komplekslerin IR spektrumunda, 5-nip ligandının karboksilat gruplarına ait asimetric (ν<sub>as</sub>COO<sup>-</sup>) gerilme titreşimleri sırasıyla 1613 ve 1616 cm<sup>-1</sup> ve simetric (ν<sub>s</sub>COO<sup>-</sup>) gerilme titreşimleri ise 1353 ve 1360 cm<sup>-1</sup>'te gözlenmiştir. 5-nip ligandına ait asimetric

gerilme titreşiminin daha düşük dalga sayısına kayması ligandın metale koordine olduğunu göstermektedir. Karboksilat gruplarına ait asimetric ve simetric gerilme titreşimleri arasındaki farka [Δ= ν(COO<sup>-</sup>)<sub>asym</sub>-ν(COO<sup>-</sup>)<sub>sym</sub>] bağlı olarak ligandın bağlanma biçimi hakkında bilgi sahibi olunabilmektedir. 1 ve 2 komplekslerinde [Δ= ν(COO<sup>-</sup>)<sub>asym</sub>-ν(COO<sup>-</sup>)<sub>sym</sub>] farkları sırasıyla 260 ve 256 cm<sup>-1</sup>. Bu farklar 5-nip ligandının tek dişli ve çift dişli köprü ligandı olarak davrandığını göstermektedir [22]. 1-meim ligandına ait imidazol halkasındaki ν(C=N) gerilme titreşimleri ise yaklaşık 1530 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir.

### Kristal yapıları (Crystal Structures)

Komplekslere ait kristal verileri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. 1 ve 2 komplekslerine ait kristal verileri ve yapısal arıtım parametreleri (Crystal data and structural refinement parameters for 1 and 2)

Kompleksler	1	2
Formül	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> CuN <sub>5</sub> O <sub>9</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> CdN <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
MA (gmol <sup>-1</sup> )	490,92	439,65
Kristal sistemi	Ortorombik	Triklinik
Uzay grubu	<i>Pbca</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	15,398	8,788
<i>b</i> (Å)	14,589	9,190
<i>c</i> (Å)	37,574	10,206
<i>α</i> (°)	90,00	90,91
<i>β</i> (°)	90,00	105,84
<i>γ</i> (°)	90,00	98,41
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	8440,7	783,0
<i>Z</i>	16	2
<i>D<sub>c</sub></i> (g cm <sup>-3</sup> )	1,545	1,865
<i>μ</i> (mm <sup>-1</sup> )	1,09	1,44
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,055	0,033
<i>S</i>	1,08	1,25
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub>	0,053/0,116	0,027/0,063
Δ <i>ρ</i> <sub>max</sub> /Δ <i>ρ</i> <sub>min</sub> (eÅ <sup>-3</sup> )	0,36/-0,45	0,64/-0,97

**$\{[Cu(\mu-5-nip)(1-meim)_2(H_2O)] \cdot 2H_2O\}_n$  (1).**

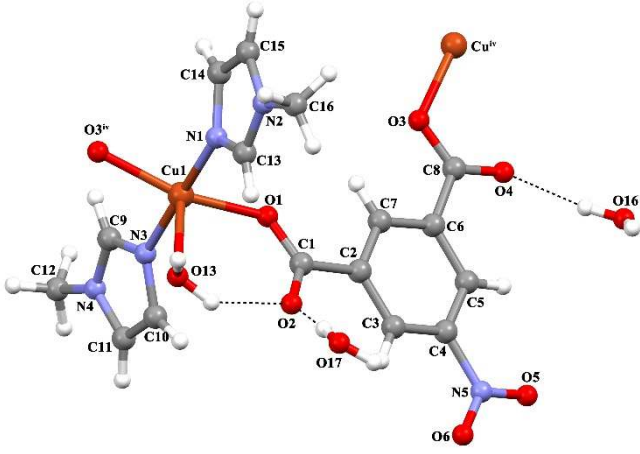
1 kompleksi için seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları Tablo 2’de ve hidrojen bağ geometrileri ise Tablo 3’te verilmiştir. Kompleks ortorombik kristal sisteminde ve Pbcu uzay grubunda kristallenmiştir. Kompleksin asimetric biriminde iki farklı yapı görülmektedir. Bu yapılarda aynı çevreye ve geometriye sahip bir Cu(II) iyonu, bir 5-nip ve iki 1-meim ligandları ve bir koordine ve iki koordine olmayan su molekülü bulunmaktadır (Şekil 1). Bu benzer yapılar arasındaki fark 1-meim ligandındaki imidazol halkalarının yönelişinden kaynaklanmaktadır. Her iki izomerde de, iki farklı 5-nip ligandının karboksilat oksijenlerinden ve iki 1-meim ligandının iki azot atomundan ve bir su molekülünün oksijen atomundan Cu(II) iyonuna bağlanmasıyla beş koordinasyonlu yapı oluşmuştur. Beş koordinasyonlu sistemlerde karepiramit ve üçgen çift piramit olmak üzere iki farklı geometri vardır ve kompleksin geometrisi tau ( $\tau$ ) değeri hesaplanarak belirlenebilir [23]. Tau değeri kompleksin en büyük iki açısının farkının, 60’a bölümünden [ $\tau = (\beta - \alpha) / 60$ ] hesaplanabilir (geometri,  $\tau = 0,0$  ise karepiramit, 1,0 ise üçgen çift piramittir). Her iki izomer için kompleksin tau değeri 0,274 ve 0,329 olarak hesaplanmıştır ve bu nedenle kompleksin geometrisinin bozulmuş kare piramit olduğu söylenebilir.

Tablo 2. 1 kompleksi için seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları (Selected bond distance (Å) and angle (°) data for 1)

Bağ uzunlukları (Å)			
Cu1–O3 <sup>i</sup>	1,976 (3)	Cu2–O10 <sup>ii</sup>	1,994 (3)
Cu1–O1	1,989 (3)	Cu2–O7	1,988 (3)
Cu1–O13	2,396 (4)	Cu2–N6	1,965 (4)
Cu1–N1	1,972 (4)	Cu2–N8	1,975 (5)
Cu1–N3	1,973 (5)		
Bağ açıları (°)			
O3 <sup>i</sup> –Cu1–O1	159,72 (15)	N3–Cu1–O1	90,49 (17)
O3 <sup>i</sup> –Cu1–O13	105,14 (15)	N3–Cu1–O13	88,30 (17)
O1–Cu1–O13	95,14 (14)	O7–Cu2–O10 <sup>ii</sup>	155,35 (14)
N1–Cu1–O3 <sup>i</sup>	89,84 (17)	N6–Cu2–O10 <sup>ii</sup>	91,03 (17)
N1–Cu1–O1	89,31 (17)	N6–Cu2–O7	91,01 (17)
N1–Cu1–O13	91,25 (17)	N6–Cu2–N8	171,80 (18)
N1–Cu1–N3	179,49 (19)	N8–Cu2–O10 <sup>ii</sup>	91,82 (17)
N3–Cu1–O3 <sup>i</sup>	90,50 (17)	N8–Cu2–O7	89,61 (17)
Simetri kodları: (i) x+1/2, y, -z+3/2; (ii) x-1/2, -y+3/2, -z+1; (iii) x+1/2, -y+3/2, -z+1; (iv) x-1/2, y, -z+3/2.			

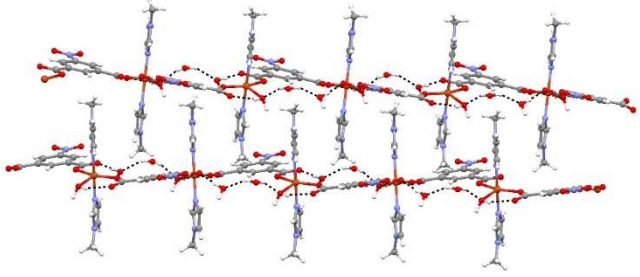
Tablo 3. 1 kompleksi için seçilmiş hidrojen bağ geometrileri (Å, °) (Hydrogen bond geometry data for 1)

D–H...A	D–H	H...A	D...A	D–H...A
O13–H13B...O2	0,90	2,01	2,728 (5)	136
O14–H14A...O15	0,85	2,15	2,943 (7)	156
O17–H17A...O9	0,85	1,92	2,765 (6)	172
O17–H17B...O2	0,85	1,95	2,799 (6)	175
O15–H15A...O13 <sup>v</sup>	0,85	2,03	2,798 (6)	151
O15–H15B...O16	0,85	2,01	2,775 (7)	149
O18–H18A...O17	0,85	1,95	2,745 (8)	155
O18–H18B...O15 <sup>vi</sup>	0,85	1,98	2,802 (8)	162
O16–H16D...O4	0,85	1,90	2,746 (6)	172
O16–H16E...O8	0,85	1,97	2,805 (7)	168
Simetri kodları: (v) x-1, y, z; (vi) -x+1/2, y+1/2, z.				



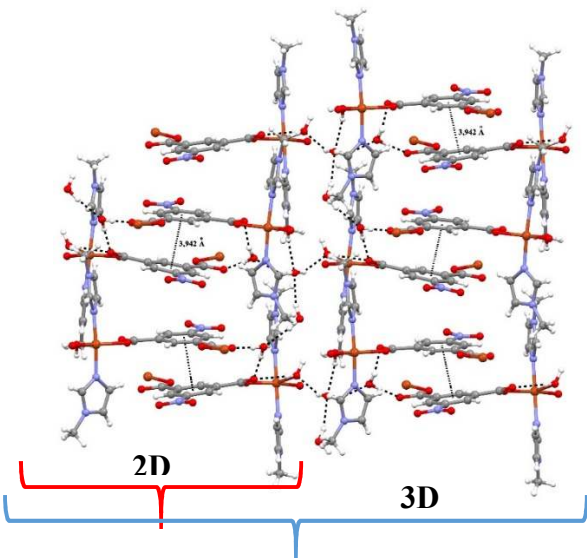
Şekil 1. 1 kompleksinin kristal yapısı (Crystal structure of complex 1)

Her iki birimde de, 5-nip ligandı tek dişli olarak karboksilat oksijenlerinden Cu(II) iyonlarına koordine olarak köprü ligandı olarak davranmıştır ve kompleksin bir boyutlu (1D) yapısı meydana gelmiştir (Şekil 2).

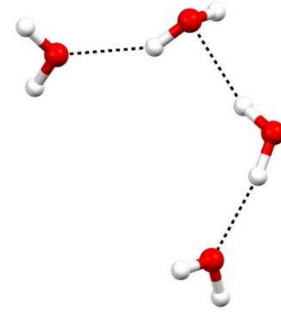


Şekil 2. 1 kompleksinin 1D yapısı (1D structure of complex 1)

Kompleksin 2D tabakalı yapısı, 1D komşu zincirlerde bulunan isofthalat grubuna ait fenil halkaları arasında meydana gelen  $\pi \cdots \pi$  etkileşimleri ile oluşur (Şekil 3). Kompleksin yapısında D4 su kümesi vardır (Şekil 4). D4 su kümesinin 2D supramoleküler yapılarla hidrojen bağları yapmasıyla kompleksin 3D supramoleküler yapısı meydana gelir (Şekil 3).



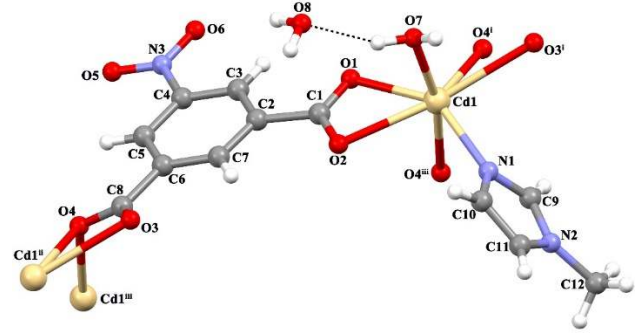
Şekil 3. 1 kompleksinin 2D ve 3D supramoleküler yapısı (2D and 3D supramolecular structure of complex 1)



Şekil 4. 1 kompleksinde bulunan D4 su kümesi (D4 water cluster in 1)



2 kompleksi için seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağ geometrileri Tablo 4'te verilmiştir. 2 kompleksi triklinik sistemde P-1 uzay grubunda kristallenmiştir. Kompleksin asimetric biriminde bir Cd(II) iyonu, bir 5-nip ve bir 1-meim ligandları ve bir koordine ve bir koordine olmayan su molekülü vardır (Şekil 5).



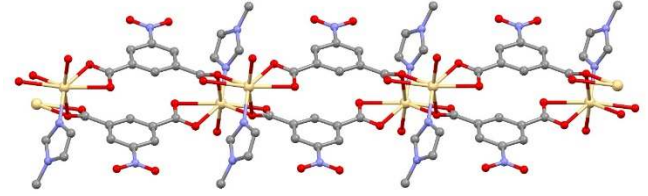
Şekil 5. 2 kompleksinin kristal yapısı (Crystal structure of complex 2)

Tablo 4. 2 kompleksi için seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağ geometrileri (Selected bond distance (Å), angle (°) and hydrogen bond geometry data for 2)

Bağ uzunlukları (Å)				
Cd1–O4 <sup>i</sup>	2,2909 (16)	Cd1–O3 <sup>i</sup>	2,6064 (18)	
Cd1–O1	2,2658 (18)	Cd1–O7	2,281 (2)	
Cd1–O2	2,5509 (18)	O4–Cd1 <sup>ii</sup>	2,2909 (16)	
Cd1–N1	2,195 (2)			
Bağ açıları (°)				
O4 <sup>i</sup> –Cd1–O2	141,77 (6)	N1–Cd1–O4 <sup>i</sup>	114,81 (7)	
O4 <sup>i</sup> –Cd1–O3 <sup>i</sup>	52,70 (6)	N1–Cd1–O1	143,76 (8)	
O1–Cd1–O4 <sup>i</sup>	88,85 (6)	N1–Cd1–O2	95,37 (7)	
O1–Cd1–O2	54,00 (6)	N1–Cd1–O3 <sup>i</sup>	83,51 (8)	
O1–Cd1–O3 <sup>i</sup>	132,03 (7)	N1–Cd1–O7	107,88 (9)	
O1–Cd1–O7	88,36 (8)	O7–Cd1–O2	82,11 (7)	
O2–Cd1–O3 <sup>i</sup>	160,62 (7)	O7–Cd1–O3 <sup>i</sup>	79,87 (8)	
O7–Cd1–O4 <sup>i</sup>	108,19 (8)			
Hidrojen bağ geometrileri (Å, °)				
D–H···A	D–H	H···A	D···A	D–H···A
O7–H7A···O8	0,87	1,94	2,759 (3)	158
O8–H8B···O2 <sup>iii</sup>	0,85	1,99	2,835 (3)	171
O7–H7B···O3 <sup>iii</sup>	0,91 (5)	1,80 (5)	2,705 (3)	172 (5)

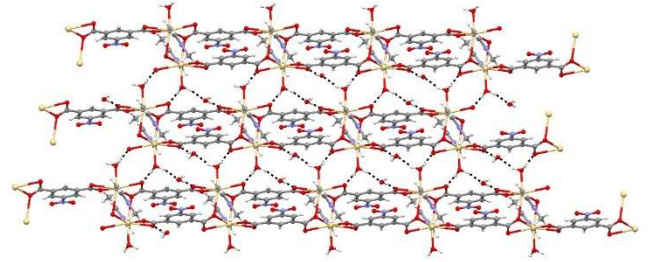
Simetri kodları: (i) x, y, z+1; (ii) x, y, z-1, (iii) -x, -y+1, -z+1.

Cd(II) iyonu üç farklı 5-nip ligandından gelen beş oksijen atomu, bir 1-meim ligandından gelen bir azot atomu ve bir su molekülünden gelen bir oksijen atomu koordine olmuş ve yedi koordinasyonlu bozulmuş beşgen çift pramit geometrili yapı sergilemiştir. 5-nip ligandı beş dişli köprü ligandı olarak davranmıştır. Bunlardan karboksilat gruplarından bir tanesi çift dişli şelat bağlanma biçimi sergilerken, diğer karboksilat grubu üç dişli köprü koordinasyon modu sergilemiştir. Cd-O bağ uzunlukları (2,291–2,652 Å) literatürde rapor edilen değerlerle benzerdir [24-26]. Her 5-nip ligandı iki Cd(II) merkezini köprüler ve bir boyutlu (1D)  $[Cd_2(5-nip)_2]_n$  doğrusal zinciri oluşur (Cd···Cd uzaklığı 3,921 Å) (Şekil 6).



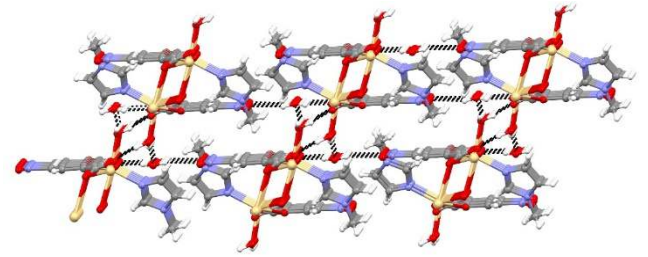
Şekil 6. 2 kompleksinin 1D yapısı (1D structure of complex 2)

Kompleksin 2D supramoleküler yapısı komşu 1D zincirlerde bulunan koordine su molekülleri (O7) ile karboksilat oksijeni (O3<sup>iii</sup>) arasında meydana gelen hidrojen bağlarıyla meydana gelmiştir [ $O7···O3^{iii} = 2,705$  Å,  $O7-H7B···O3^{iii} = 172$  °] (Şekil 7).



Şekil 7. 2 kompleksinin O–H···O hidrojen bağları ile oluşmuş 2D supramoleküler tabakalı yapısı (2D supramolecular layers generated by O–H···O hydrogen bonds in 2)

3D supramoleküler yapı ise kristal su molekülünün 5-nip ligandına ait nitro grubunun oksijen atomu (O5) ile ve 5-nip ligandına ait karboksilat oksijen atomu (O2) ile hidrojen bağı yapmasıyla oluşur [ $O5···O8 = 3,091$  Å,  $O8-H8A···O5 = 151,05$  °,  $O8···O2^{iii} = 2,835$  Å,  $O8-H8B···O3^{iii} = 171$  °] (Şekil 8).

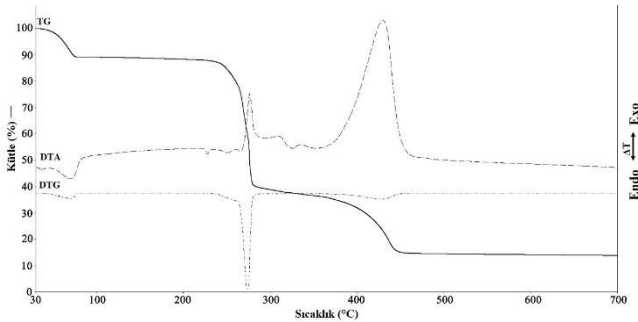


Şekil 8. 2 kompleksinin O–H···O hidrojen bağları ile oluşmuş 3D supramoleküler yapısı (3D supramolecular networks generated by O–H···O hydrogen bonds in 2)

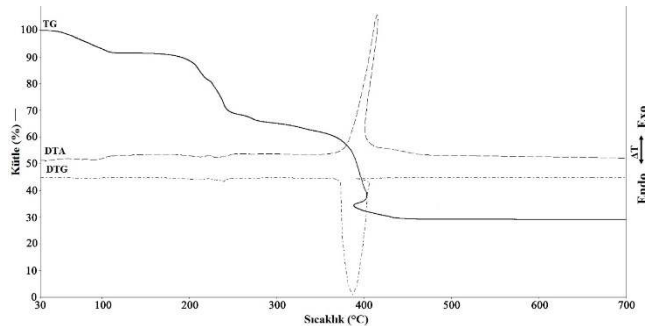
### 3.2. Termal, fotoluminesans ve optik absorpsiyon özellikleri (Thermal, photoluminescence and optical absorption properties)

Komplekslerin termal davranışları ve termal kararlılıkları, 30-700 °C aralığında kuru hava atmosferinde termal analiz (TG, DTG ve DTA) ile belirlenmiştir. 1 ve 2 kompleksinin termal analiz eğrileri bir arada değerlendirilmiştir. Her iki

komplekste de ilk basamakta yapıdan koordine ve koordine olmayan su molekülleri uzaklaşmaktadır (1 kompleksi için teo: % 10,80, den: % 10,88; 2 kompleksi için teo: % 8,19, den: % 8,75). Kompleksler sırasıyla 212 ve 167 °C'ye kadar kararlıdır. Kompleksler ısıtılmaya devam edildiğinde, 1 ve 2 komplekslerinde sırasıyla, 212-275°C ve 167-235°C sıcaklık aralığında ilk olarak, 1-meim ligandları ve daha sonra ise 5-nip ligandı bozunarak uzaklaşmaktadır. Son kalan bozunma ürünlerinin, 1 kompleksi için CuO (teo.: % 15,90, den.: % 14,54) ve 2 kompleksi için CdO (teo.: % 29,20, den.: % 29,83) olduğu belirlenmiştir (Şekil 9 ve 10).



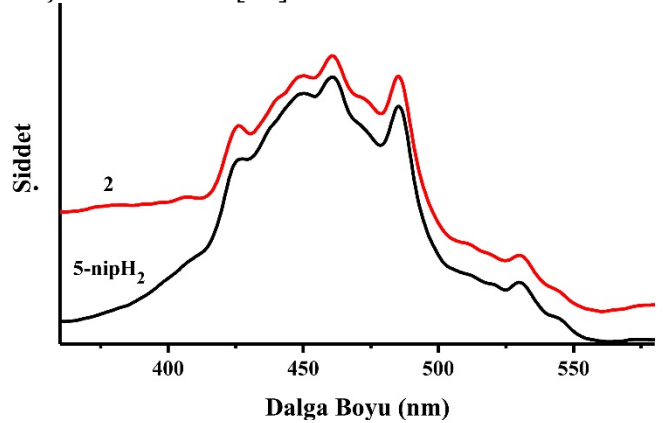
Şekil 9. 1 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri (TG, DTG and DTA curves of complex 1)



Şekil 10. 2 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri (TG, DTG and DTA curves of complex 2)

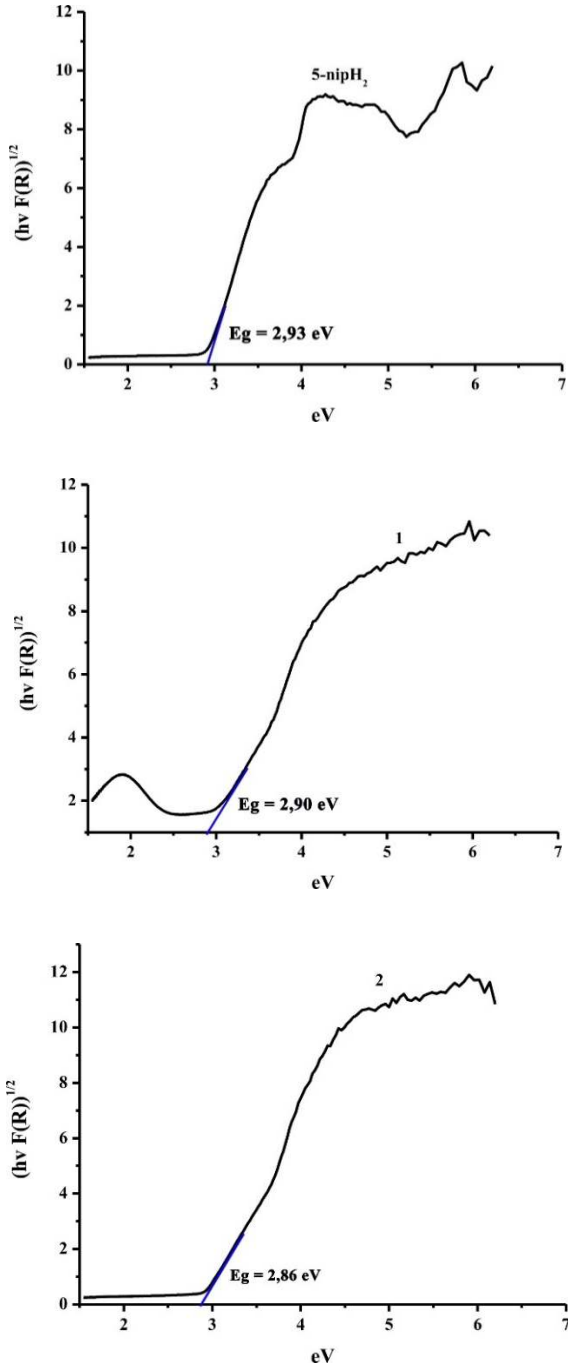
$d^{10}$  metal merkezine sahip 2 kompleksinin ve 5-nip ligandının fotoluminesans spektrumları benzer şartlar altında oda sıcaklığında katı halde çekilmiştir (Şekil 11). 5-nip ligandı 320 nm'de uyarıldığında, 460 ve 485 nm'lerde emisyonlar sergilemektedir. Bu emisyonlar 5-nip ligandının  $\pi^* \rightarrow n$  veya  $\pi^* \rightarrow \pi$  geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Benzer şartlar altında 2 kompleksinin spektrumu alınmış ve spektrumun 5-nip ligandının spektrumuna benzer olduğu görülmüştür. 2 kompleksinin emisyonunun liganttan metale veya metalden liganda yük atarım geçişlerinden kaynaklanmadığı düşünülmektedir. Çünkü Cd(II) iyonu  $d^{10}$  elektron dağılımına sahip olması sebebiyle indirgenmesi veya yükseltgenmesi çok zordur. 2 kompleksinin emisyonu, 5-nip ligandının ligand içi geçişlerinden kaynaklanmaktadır. 2 kompleksinin emisyon

şiddetindeki artış ligandın koordine olduktan sonra ligandın esnekliğinin azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [27].



Şekil 11. 5-nipH<sub>2</sub> ve 2 kompleksinin fotoluminesans spektrumları (Photoluminescence spectra of 5-nipH<sub>2</sub> and complex 2)

Katı hal UV-Vis difüz reflektans spektrumları 5-nipH<sub>2</sub> ve 1 ve 2 komplekslerinin optik bant aralıklarını ( $E_g$ ) belirlemek amacıyla kaydedildi. Optik bant aralığı foton enerjisine ( $h\nu$ , eV) karşı  $(h\nu F(R))^{1/2}$  eğrisinden elde edilir.  $F(R)$  Kubelka-Munk fonksiyonudur ve  $(F(R) = (1-R)^2 / 2R)$  formülünden ( $R$ = Reflektans) elde edilir. Eğrinin teğetinin x-eksenini kestiği nokta bileşiklerin bant aralık enerjisini verir. Bileşiklerin Kubelka-Munk fonksiyonunun eğrileri Şekil 12'de verilmiştir. 5-nipH<sub>2</sub> ve 1 ve 2 komplekslerinin optik bant aralıkları sırasıyla 2,93, 2,90 ve 2,86 eV olarak hesaplanmıştır. Optik bant aralıklarına göre kompleksler yarı iletken özellik gösterirler [28].



Şekil 12. 5-nipH<sub>2</sub> ve 1 ve 2 komplekslerinin enerjileri için bir fonksiyon olarak Kubelka-Munk eğrileri (The curves of Kubelka-Munk as a function for energies of 5-nipH<sub>2</sub> and complexes 1 and 2)

#### 4. SONUÇ (CONCLUSION)

5-nipH<sub>2</sub> ve 1-meim ligandları kullanılarak hidrotermal yöntemle iki adet 1D Cu(II) ve Cd(II)-koordinasyon polimeri sentezlendi ve karakterize edildi. 5-nip ligandı her iki komplekste de metal iyonları arasında köprü ligandı olarak davranmış ve komplekslerin bir boyutlu (1D) yapısını oluşturmuştur. Komplekslerin kristal paketlenmelerinde hidrojen bağları ve  $\pi \cdots \pi$  etkileşimleri önemli rol oynamıştır. 2

kompleksinin fotoluminesans spektrumu kaydedilmiş ve luminesans özelliğinin 5-nip ligandının ligand içi geçişlerden kaynaklandığı tespit edilmiştir. Ayrıca komplekslerin optik bant aralıkları belirlenerek komplekslerin yarı iletken özellik gösterdiği tespit edilmiştir.

#### VERİ KAYNAĞI (SUPPLEMENTARY DATA)

Kristalografik veriler 1559552-1559553 CCDC numaraları ile “Cambridge Crystallographic Data Centre” da saklı tutulmaktadır. İstenildiğinde bilgilerin kopyaları ücretsiz olarak; “Union Road, Cambridge, CB12 1EZ, UK, fax: +44 1223 366; 033, email:deposit@ccdc.cam.ac.uk veya www: http://www.ccdc.cam.ac.uk” adresinden temin edilebilir (Crystallographic data for the structural analysis have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC No. 1559552-1559553 for 1 and 2. Copies of this information may be obtained free of charge from the Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (fax: +44-1223-336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk or www: http://www.ccdc.cam.ac.uk))

#### KAYNAKÇA (REFERENCES)

- [1] Q.-Y. Yang, K. Li, J. Luo, M. Pan, and C.-Y. Su, “A simple topological identification method for highly (3,12)-connected 3D MOFs showing anion exchange and luminescent properties,” *Chemical Communications*, vol. 47, no. 14, pp. 4234-4236, 2011.
- [2] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, and J. T. Hupp, “Metal-organic framework materials as chemical sensors,” *Chemical Reviews*, vol. 112, no. 2, pp. 1105-1125, 2011.
- [3] M. Yoon, R. Srirambalaji, and K. Kim, “Homochiral metal-organic frameworks for asymmetric heterogeneous catalysis,” *Chemical Reviews*, vol. 112, no. 2, pp. 1196-1231, 2011.
- [4] M. Du, C.-P. Li, M. Chen, Z.-W. Ge, X. Wang, L. Wang, and C.-S. Liu, “Divergent kinetic and thermodynamic hydration of a porous Cu (II) coordination polymer with exclusive CO<sub>2</sub> sorption selectivity,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 136, no. 31, pp. 10906-10909, 2014.



- [5] Z. Zhang, H. T. H. Nguyen, S. A. Miller, A. M. Ploskonka, J. B. DeCoste, and S. M. Cohen, "Polymer–Metal–Organic Frameworks (polyMOFs) as Water Tolerant Materials for Selective Carbon Dioxide Separations," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 138, no. 3, pp. 920-925, 2016.
- [6] E. Haque, J. W. Jun, and S. H. Jung, "Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235)," *Journal of Hazardous materials*, vol. 185, no. 1, pp. 507-511, 2011.
- [7] S. Horike, K. Kishida, Y. Watanabe, Y. Inubushi, D. Umeyama, M. Sugimoto, T. Fukushima, M. Inukai, and S. Kitagawa, "Dense coordination network capable of selective CO<sub>2</sub> capture from C1 and C2 hydrocarbons," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, no. 24, pp. 9852-9855, 2012.
- [8] G.-L. Wen, Y.-Y. Wang, W.-H. Zhang, C. Ren, R.-T. Liu, and Q.-Z. Shi, "Self-assembled coordination polymers of V-shaped bis (pyridyl) thiadiazole dependent upon the spacer length and flexibility of aliphatic dicarboxylate ligands," *CrystEngComm*, vol. 12, no. 4, pp. 1238-1251, 2010.
- [9] D. Sun, G.-G. Luo, N. Zhang, J.-H. Chen, R.-B. Huang, L.-R. Lin, and L.-S. Zheng, "Influence of dicarboxylic acids on self-assembly process: Syntheses and structural characterization of new Ag (I) complexes derived from mixed ligands," *Polyhedron*, vol. 28, no. 14, pp. 2983-2988, 2009.
- [10] R. García-Zarracino, J. Ramos-Quiñones, and H. Höpfl, "Self-assembly of dialkyltin (IV) moieties and aromatic dicarboxylates to complexes with a polymeric or a discrete trinuclear macrocyclic structure in the solid state and a mixture of fast interchanging cyclooligomeric structures in solution," *Inorganic chemistry*, vol. 42, no. 12, pp. 3835-3845, 2003.
- [11] S. M. Lo, S. S. Chui, L.-Y. Shek, Z. Lin, X. X. Zhang, G.-h. Wen, and I. D. Williams, "Solvothermal Synthesis of a Stable Coordination Polymer with Copper-I–Copper-II Dimer Units:[Cu<sub>4</sub>{1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COO)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(4,4'-bipy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 122, no. 26, pp. 6293-6294, 2000.
- [12] F. Luo, M.-S. Wang, M.-B. Luo, G.-M. Sun, Y.-M. Song, P.-X. Li, and G.-C. Guo, "Functionalizing the pore wall of chiral porous metal–organic frameworks by distinct –H, –OH, –NH<sub>2</sub>, –NO<sub>2</sub>,–COOH shutters showing selective adsorption of CO<sub>2</sub>, tunable photoluminescence, and direct white-light emission," *Chemical Communications*, vol. 48, no. 48, pp. 5989-5991, 2012.
- [13] L. Qin, Y.-H. Li, P.-J. Ma, and G.-H. Cui, "Exploring the effect of chain length of bridging ligands in cobalt (II) coordination polymers based on flexible bis (5,6-dimethylbenzimidazole) ligands: synthesis, crystal structures, fluorescence and catalytic properties," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1051, pp. 215-220, 2013.
- [14] P. Sun, S. Zhao, Z. Yang, B. Li, and B. Wu, "Two Unusual Two-dimensional (4,4) Network Cadmium Coordination Polymers Based on Flexible Bis (triazole) and Rigid Benzenedicarboxylate Co-ligands," *Chinese Journal of Chemistry*, vol. 30, no. 8, pp. 1813-1818, 2012.
- [15] Q. Chen, X. Zhu, J.-G. Ding, B.-L. Li, and H.-Y. Li, "Syntheses, structures and properties of three cobalt coordination polymers based on flexible bis (triazole) and 5-nitroisophthalate coligands," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1038, pp. 194-199, 2013.
- [16] D. K. Maity, B. Bhattacharya, A. Halder, A. Das, and D. Ghoshal, "Construction of diverse dimensionality in eight coordination polymers of bivalent metal ions using 5-nitroisophthalate and different linear N,N'-donor linkers," *Polyhedron*, vol. 102, pp. 634-642, 2015.
- [17] D.-S. Li, P. Zhang, J. Zhao, Z.-F. Fang, M. Du, K. Zou, and Y.-Q. Mu, "Two unique entangling Cd(II)-coordination frameworks constructed by square Cd<sub>4</sub>-building blocks and auxiliary N, N'-donor ligands," *Crystal Growth & Design*, vol. 12, no. 4, pp. 1697-1702, 2012.
- [18] G. M. Sheldrick, "SHELXT–Integrated space-group and crystal-structure

- determination,” *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*, vol. 71, no. 1, pp. 3-8, 2015.
- [19] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. Howard, and H. Puschmann, “OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 42, no. 2, pp. 339-341, 2009.
- [20] G. M. Sheldrick, “A short history of SHELX,” *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, vol. 64, no. 1, pp. 112-122, 2008.
- [21] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, and J. v. d. Streek, “Mercury: visualization and analysis of crystal structures,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 39, no. 3, pp. 453-457, 2006.
- [22] S. Cevik, B. Telli, H. Dal, M. Sari, “A Tridentate In Situ Generated Ligand Leading the Self-Assembly of a Transition Metal Coordination Polymer: Solvothermal Synthesis and Structural Characterization of 1D Cadmium Pyridine-2-Carboxylate”, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, vol. 45 no. 1, pp. 139-144
- [23] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, and G. C. Verschoor, “Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper (II) compounds containing nitrogen-sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua [1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane] copper (II) perchlorate,” *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, no. 7, pp. 1349-1356, 1984.
- [24] J. Li, R.-T. Wu, and H.-B. Li, “A rare mesh of trees'(mot) net: poly [aquahemi [ $\mu$ 4-1, 6-bis (1,2,4-triazol-1-yl)hexane]( $\mu$ 2-5-nitroisophthalato)cadmium(II)],” *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, vol. 67, no. 8, pp. m284-m286, 2011.
- [25] J. W. Ye, D. Li, K. Q. Ye, Y. Liu, Y. F. Zhao, and P. Zhang, “Synthesis, Structures and Properties of Four Coordination Polymers Constructed from 5-Nitroisophthalate and Benzimidazole Ligand,” *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 634, no. 2, pp. 345-351, 2008.
- [26] F. Guo, B. Zhu, G. Xu, M. Zhang, X. Zhang, and J. Zhang, “Tuning structural topologies of five photoluminescent Cd (II) coordination polymers through modifying the substitute group of organic ligand,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 199, pp. 42-48, 2013.
- [27] M. Arıcı, O. Z. Yeşilel, E. Acar, and N. Dege, “Synthesis, characterization and properties of nicotinamide and isonicotinamide complexes with diverse dicarboxylic acids,” *Polyhedron*, vol. 127, pp. 293-301, 2017.
- [28] M. Arıcı, O. Z. Yeşilel, and O. Büyükgüngör, “Four coordination polymers based on 5-tert-butyl isophthalic acid and rigid bis (imidazol-1yl) benzene linkers: Synthesis, luminescence detection of acetone and optical properties,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 249, pp. 141-148, 2017.