

## Kehadiran Interaksi Supramolekul dalam Sebatian Polimer Koordinatan Baharu Terbitan Ligan *N,N'*-2,6-*bis*(3-piridilmetil)piridina Dikarboksiamida (Presence of Supramolecule Interaction in New Coordination Polymer Compound Derive Ligand *N,N'*-2,6-*bis*(3-pyridylmethyl)pyridine Dicarboxamide)

NAFISAH MANSOR<sup>1,\*</sup>, NUR SHUHAILA HARYANI HARIS<sup>1</sup> & MAISARA ABDUL KADIR<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Fakulti Sains dan Sekitaran Marin, Universiti Malaysia Terengganu, 21030 Kuala Nerus, Terengganu Darul Iman, Malaysia*

<sup>2</sup>*Kumpulan Penyelidikan Bahan Termaju Nano (ANoMa), Fakulti Sains dan Sekitaran Marin, Universiti Malaysia Terengganu, 21030 Kuala Nerus, Terengganu Darul Iman, Malaysia*

*Diserahkan: 23 Ogos 2021/Diterima: 20 November 2021*

### ABSTRAK

Kehadiran beberapa interaksi supramolekul seperti ikatan hidrogen dan susunan pi-pi adalah penting bukan sahaja untuk menstabilkan struktur molekul tetapi juga memainkan peranan sebagai molekul perumah. Oleh itu, dalam kajian ini, ligan berasaskan amida yang mempunyai bentuk U iaitu *N,N'*-2,6-*bis*(3-piridilmetil)piridina dikarboksiamida (L1) telah digunakan sebagai ligan yang berupaya membentuk ikatan hidrogen dengan anion, dan kajian ini berfokus kepada peranannya dalam keadaan polimer koordinatan. Sebagai permulaan, L1 ditindakbalas dengan beberapa logam peralihan melalui kaedah penyejatan perlahan untuk menghasilkan tiga polimer koordinatan yang baharu. Polimer koordinatan ini mempunyai formula molekul,  $\{[\text{Cd}(\text{L1})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  (1),  $\{[\text{Cd}(\text{L1})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2\}_n$  (2) dan  $\{[\text{Co}(\text{L1})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2\}_n$  (3) yang dicirikan melalui analisis unsur, FTIR spektroskopi dan kristalografi sinar-X. Polimer koordinatan 1, 2 and 3 mengahablur dalam sistem triklinik dan kumpulan ruang *P*-1. Konformasi sebatian ini digambarkan sebagai logam-makrosiklik dinuklear yang tersusun seperti rantai leher. L1 didapati bersambung melalui logam pusat daripada atom nitrogen, secara berulang-ulang untuk membentuk jaringan satu dimensi. Struktur molekul sebatian baharu ini distabilkan oleh kehadiran ikatan hidrogen intermolekul dan intramolekul, yang terjadi di kawasan NH amida, serta susunan pi-pi di antara gelang aromatik piridina. Dalam struktur hablur ini juga, jaringan metilena membentuk ikatan hidrogen dengan kaunter anion pada moiety 2,6-piridina dikarboksamida, menunjukkan potensi sebagai sebatian penerima anion. Kajian DFT telah dijalankan untuk mengenal pasti tenaga interaksi kompleks.

Kata kunci: Ikatan hidrogen; isomorfus; penerima anion; polimer koordinatan; rantaian; 2,6-piridina dikarboksamida

### ABSTRACT

The presence of several supramolecular interactions such as hydrogen bonds and pi-pi arrangements are important not only to stabilize the molecular structure, but also to play a role as a host molecule. Therefore, in this study, an amide-based ligand that has a U shape namely *N,N'*-2,6-*bis*(3-pyridylmethyl)pyridine dicarboxamide (L1) was used as a ligand capable of forming hydrogen bonds with anions, and this study focusing on its role in the coordination polymer state. For a start, L1 was reacted with several transition metals via a slow evaporation method to produce three new coordination polymers. This coordination polymer has the molecular formula,  $\{[\text{Cd}(\text{L1})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  (1),  $\{[\text{Cd}(\text{L1})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2\}_n$  (2) dan  $\{[\text{Co}(\text{L1})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2\}_n$  (3) characterized through elemental analysis, FTIR spectroscopy and X-ray crystallography. Coordination polymers 1, 2, and 3 crystallize in the triclinic system and the *P*-1 space group. The molecular conformation of these compounds is described as a dinuclear macrocyclic metal arranged like a necklace. L1 was found to connect through the central metal of the nitrogen atom, repeatedly to form a one-dimensional network. The molecular structure of this new compound is stabilized by the presence of intermolecular and intramolecular hydrogen bonds, which occur in the NH amide region, as well as the pi-pi arrangement between the pyridine aromatic rings. In this crystal structure as well, the methylene network forms a hydrogen bond with an anion counter on the 2,6-pyridine dicarboxamide moiety, indicating the potential of the compound as an anion acceptor. DFT study is carried out to investigate the interaction energies of the complexes.

Keywords: Anion receptors; coordination polymers; hydrogen bond; isomorphous; 2,6-pyridine dicarboxamide

## PENGENALAN

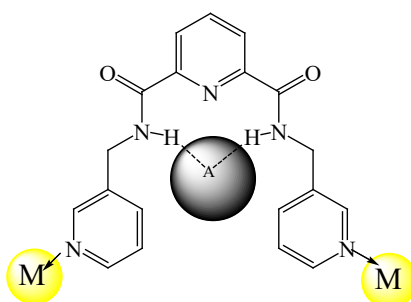
Kajian terhadap molekul reseptor untuk mengenal pasti anion, logam ion dan molekul neutral telah menarik perhatian ramai, terutamanya dalam bidang kimia supramolekul. Kehadiran interaksi supramolekul seperti ikatan hidrogen, susunan pi-pi dan interaksi Van der Waals telah disesuaikan untuk menghasilkan molekul reseptor (Busschaert et al. 2015; Langton et al. 2016; You et al. 2015). Memandangkan ikatan ini adalah ikatan yang lemah, maka sebatian supramolekul adalah sangat sesuai dijadikan sebagai reseptor organik. Sebatian organik yang mengandungi kumpulan seperti pirol, -OH, -NH<sub>2</sub>, urea dan tiourea telah lama digunakan dalam kajian reseptor anion melihat kepada potensinya membentuk ikatan hidrogen kepada anion (Duke & Gunnaugsson 2007; Haris et al. 2021; Hirata & Maeda 2018; Sumbly & Hanton 2009). Walau bagaimanapun, pembangunan dalam kajian anion reseptor menggunakan polimer koordinatan telah mendapat perhatian memandangkan kepada sifat polimer koordinatan yang mempunyai luas permukaan yang tinggi serta kebolehan menerima pelbagai anion dengan saiz yang berbeza di dalam lubang mikronya (Custelcean 2010). Hingga kini, kajian terhadap polimer koordinatan berstruktur fleksibel terbukti lebih sesuai bagi tujuan ini kerana sifat stimuli dinamik yang ditonjolkan oleh liang polimer koordinatan (Aljammal et al. 2019).

Dimensi polimer koordinatan pada dasarnya bergantung pada pusat logam yang digunakan dan persekitaran koordinasinya seperti kehadiran konjugasi dan sifat penggantian pada ligan. Interaksi supramolekul seperti interaksi ikatan hidrogen dan pi-pi amat penting untuk mengekalkan rangkaian yang terhasil (Qiao et al. 2017). Kompleks {[Cd(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(4-BPDB)][BPDC]}<sub>n</sub> mengablur dalam kumpulan ruang triklinik *P*-1, apabila penderma ditopik, 4-BPDB menyambungkan nod logam Cd<sup>2+</sup> yang terletak di pusat penyongsangan untuk menghasilkan 1D seni bina kation {[Cd(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(4-BPDB)]<sup>2+</sup>}<sub>n</sub> bersama-sama dengan molekul air, manakala anion bifenil dikarboksilat

(BPDC) terdeprotonasi bertindak sebagai anion. Kajian terhadap kompleks {[Cd(H<sub>2</sub>O)(BrIP)(BTTMB)]·4MeOH}<sub>n</sub> menunjukkan sebatian mengablur dalam sistem monoklinik dengan kumpulan ruang P21/*n* dan unit asimetri terdiri daripada satu Cd<sup>2+</sup>, satu molekul setiap BTTMB, BrIP dan molekul air. Pusat logam menunjukkan koordinasi hepta dengan geometri koordinasi bipiramidal pentagon terherot (Rachuri et al. 2017). Dalam kajian lain, kompleks {[Cd<sub>2</sub>(adc)<sub>2</sub>(4-nvp)<sub>6</sub>]·(MeOH)·(H<sub>2</sub>O)}<sub>n</sub> didapati mengablur dalam kumpulan ruang triklinik *P*-1 dengan *Z* = 1. Setiap pusat Cd(II) mempunyai geometri bipiramidal pentagon terherot dan ia diikat kepada empat atom O daripada dua anion adc dan tiga atom N daripada tiga 4-nvp ligan. Unit asimetri seterusnya mengandungi molekul MeOH kekisi dan H<sub>2</sub>O. Ligan adc menghubungkan Cd(II) berpusat ke rantai zigzag 1D. Dalam struktur hablur keadaan pepejal, kehadiran molekul air membantu rangkaian 1D dan menjana rangkaian dua dimensi (2D). Manakala, rangkaian 2D ini seterusnya menjalani interaksi π···π untuk membina himpunan supramolekul tiga dimensi (3D) (Dutta et al. 2019).

Sebagaimana kajian lepas, di sini kami membincangkan kaedah sintesis satu ligan amida yang mempunyai struktur fleksibel iaitu *N,N'*-2,6-*bis*(3-piridilmetil)piridina dikarboksamida (L1). Ligan ini mempunyai bentuk U dalam keadaan pepejal yang mana struktur U tersebut diberikan oleh moiety 2,6-piridina dikarboksamida. Sebagaimana yang ditekankan tentang ligan amida, sebatian ini mempunyai moiety amida N-H yang sesuai dijadikan sebagai tapak ikatan anion, serta dilengkapi dengan dua kumpulan pikolil yang mempunyai atom penderma nitrogen yang berfungsi untuk terkoordinat kepada logam ion, sebagaimana yang ditunjukkan dalam Rajah 1.

Kajian ini akan membincangkan kaedah sintesis dan interaksi supramolekul yang hadir dalam tiga polimer koordinatan baharu dengan formula molekul {[Cd(L1)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (1), {[Cd(L1)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>}<sub>n</sub> (2) dan {[Co(L1)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>n</sub> (3).



RAJAH 1. Struktur ligan L1 menunjukkan bentuk U, dan interaksi ikatan hidrogen kepada anion (label sebagai A) dan N penderma sebagai tapak koordinatan logam ion (M)

#### BAHAN DAN UJI KAJI

Takat lebur diukur menggunakan alat takat lebur Gallenkamp. Spektrum infra-merah dikumpulkan pada spektrometer Infra-merah Perkin Elmer Spectrum BX dengan cakera KBr atau Spectrum Perkin Elmer 100 dengan menggunakan kaedah UATR. Spektrum NMR  $^1\text{H}$  dan  $^{13}\text{C}$  NMR direkodkan menggunakan spektrometer Bruker Advance III 400 dengan dimetilsulfoksida ( $\text{DMSO-}d_6$ ) sebagai pelarut manakala analisis unsur CHNS direkodkan oleh siri CHNS Flashes 1112. Spektrum semburan elektro jisim (ES) direkodkan menggunakan spektrometer jisim Finnigan LCQ dengan menyediakan pencairan bersiri larutan sebatian 1 mg/mL.

#### KRISTALOGRAFI SINAR-X

Pada gelung plastik, hablur diletakkan di bawah minyak paratone-N. Data set yang kecil dan lemah bagi sampel sebatian 1, 2, dan 3 diuji dengan menggunakan sinaran sinkrotron ( $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ ) pada 150 (2) K pada garis sinar Protein Mikro-hablur dan Molekul Kecil sinar-sinar Difraksi (MX1 dan 2) di Australian Synchrotron (McPhillips et al. 2002). Semua data set dibetulkan untuk penyerapan menggunakan kaedah imbasan berulang kali dan struktur diselesaikan dengan menggunakan kaedah SHELXS-97 (Sheldrick 1990) dan diperhalusi oleh nilai dua penuh matrik bagi  $F^2$  oleh SHELXL-97 (Sheldrick 2008) yang dihubungkan melalui program X-Seed (Barbour 2001). Secara umum, semua atom bukan hidrogen diproses secara anisotropik dan atom hidrogen dikelaskan sebagai invarian pada kedudukan yang dianggarkan secara geometri. Rajah dihasilkan menggunakan program POV-Ray (Persistence of Vision Raytracer 2018) yang dihubungkan melalui program X-Seed. Bahan penerbitan disediakan menggunakan CIFTAB (Sheldrick 2015).

#### KAJIAN DFT

Semua pengiraan kimia kuantum dilakukan menggunakan pakej perisian Gaussian 09 pada komputer peribadi tanpa pengiraan simetri diambil kira. Alat yang digunakan dalam projek ini adalah komputer dengan pemprosesan CPU @ 3.10GHz. Komputer ditentukan dengan sistem yang berfungsi dalam sistem operasi 64-bit dengan pemprosesan berasaskan x64. Komputer ini mempunyai 4.00 memori terpasang dan 3.89GB RAM. Semua sebatian dihitung dalam keadaan tenaga paling rendah dengan menggunakan kaedah Teori Fungsi Ketumpatan (DFT) dengan fungsi B3LYP/GEN yang digabungkan dengan

set asas 6-31G (d, p) dan LanL2DZ sebagai kata kunci input tambahan dan kajian ini dijalankan dalam keadaan fasa gas. Kata kunci GEN sebagai pengganti set asas membenarkan penggunaan set campuran, dengan set asas 6-31G (d, p) dan LanL2DZ digunakan untuk atom C, N, O, H, Cl dan ion logam. Pengiraan pengoptimuman digunakan untuk menghitung tenaga pengikatan seperti yang ditulis dalam persamaan (1); tenaga pengikatan yang tidak diperbetulkan ini telah diperbaiki dengan set asas ralat superposisi (BSSE) menggunakan formula yang ditunjukkan dalam persamaan (2). Tenaga interaksi diperlukan untuk mengkaji interaksi antara reseptor dan anion. Oleh itu, nilai tenaga interaksi dikumpulkan daripada pengiraan tenaga interaksi dengan menggunakan kaedah pembetulan seimbang, dengan rumusnya adalah seperti yang ditulis dalam persamaan (3):

$$\Delta E_{\text{(Pengikatan tanpa diperbetulkan)}, \text{ kJ/mol}} = \Delta E_{\text{komplekss}} - (\Delta E_{\text{ligan}} + \Delta E_{\text{anion}}) \quad (1)$$

$$\Delta E_{\text{Pengikatan diperbetulkan}, \text{ kJ/mol}} = \Delta E_{\text{(pengikatan tanpa diperbetulkan)}} + \Delta E_{\text{(set asas ralat superposisi)}} \quad (2)$$

$$\Delta E_{\text{(Interaksi diperbetulkan)} \text{ kJ/mol}} = \Delta E_{\text{(Interaksi tanpa diperbetulkan)}} + \Delta E_{\text{(set asas ralat superposisi)}} \quad (3)$$

#### SINTESIS LIGAN (L1)

Ligan *N,N'*-2,6-*bis*(3-piridilmetil)piridina dikarboksamida disediakan menggunakan kaedah yang dilaporkan oleh Sumbly dan Hanton dengan sedikit pengubahsuaian (Haris et al. 2021; Sumbly & Hanton 2009). Campuran 2,6-dimetilpiridin dikarboksilat dan 3-aminometil piridina dalam toluena direfluks selama 18 jam dalam keadaan lengai. Sebaik sahaja tindak balas lengkap, larutan disejukkan pada suhu bilik sebelum pelarut dikeringkan. Minyak yang terhasil dilarutkan ke dalam diklorometana (75 mL) dan dicuci dengan larutan tepu  $\text{NaHCO}_3$  (50 mL  $\times$  2). Larutan diklorometana diserap dengan magnesium sulfat ( $\text{MgSO}_4$ ) sebelum dikeringkan di dalam vakuum. Minyak dengan warna kekuningan telah terhasil, selepas dibiarkan selama 30 min (0.52g, 73%). Takat lebur 212-214 °C. Hasil uji kaji: C, 66.63; H, 5.21; N, 19.31.  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_2$ ; teori C, 66.40; H, 5.10; N, 19.50%.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz)  $\delta = 2.85$  (2H, m,  $\text{CH}_2\text{NH}$ ), 4.64 (2H, d,  $J = 6.45 \text{ Hz}$ ,  $\text{pyCH}_2\text{NH}$ ), 7.37 (2H, m,  $\text{pyH}3'$ ,  $\text{pyH}5'$ ), 8.21 (4H, m,  $\text{pyH}2'$ ,  $\text{pyH}6'$ ), 8.47 (2H, m,  $\text{py}4'$ ),

8.58 (2H, m, NH).  $^{13}\text{C}$  NMR (75.1 MHz)  $\delta$  = 163.54, 148.89, 148.17, 139.63, 134.81, 121.93, 123.55, 39.59, 21.08. m/z (ES-MS) 348.14.30 ( $\text{MH}^+$ , 65%), 347.14, ( $\text{M}^+$ , 100%), Kumpulan IR yang terpilih (cakera KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3268 (s), 3091 (m), 1663 (s), 1536 (s).

#### SINTESIS POLIMER KOORDINATAN

##### SINTESIS $\{[\text{Cd}(\text{L1})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (1)

Garam logam  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.0056 g, 0.018 mmol) dilarutkan ke dalam 5 mL metanol untuk memberi larutan jernih. Larutan tersebut dipanaskan untuk beberapa minit sebelum dimasukkan ke dalam larutan L1 (0.0125 g, 0.036 mmol) yang mengandungi metanol panas. Kemudian, campuran larutan dipanaskan selama 45 minit dan dibiarkan pada suhu bilik. Produk 1 telah terhasil selepas dua minggu, dalam bentuk hablur yang tidak berwarna: 0.013 g, peratus hasil 73%; takat lebur 250 °C. Hasil uji kaji (%): C, 46.46; H, 4.03; N, 17.00.  $\text{CdC}_{38}\text{H}_{40}\text{N}_{12}\text{O}_{13}$  teori C, 46.32; H, 4.10; N, 17.06. Kumpulan IR yang terpilih: cakera KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3264, 1667, 1542, 1050, 1346 (regangan N-O). Sistem hablur: triklinik, kumpulan ruang:  $P-1$ ,  $a = 8.9470(18)$ ,  $b = 10.135(2)$ ,  $c = 11.063(2)$  Å,  $\alpha = 78.48(3)$ ,  $\beta = 87.06(3)$ ,  $\gamma = 87.84(3)$ , isipadu =  $981.3(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $R_1$  [ $I > 2s(I)$ ] = 0.0414. Nombor deposit CCDC: 1408538.

##### SINTESIS $\{[\text{Cd}(\text{L1})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2\}_n$ (2)

$\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.0073 g, 0.017 mmol) dilarutkan ke dalam 5 mL metanol untuk memberikan larutan yang jernih. Larutan ini dipanaskan seketika sebelum dimasukkan ke dalam larutan metanol panas mengandungi L1 (0.0120 g, 0.034 mmol). Campuran tersebut dipanaskan selama 45 minit dan dibiarkan pada suhu bilik. Produk 2 terhasil selepas tiga minggu, sebagai hablur yang berbentuk blok tidak berwarna; 0.014 g, peratus hasil 78%; takat lebur 211 °C. Hasil kajian (%): C, 44.06; H, 3.72; N, 13.78.  $\text{CdC}_{38}\text{H}_{38}\text{N}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_{14}$  teori C, 43.79; H, 3.68; N, 13.44. Kumpulan IR terpilih (cakera KBr  $\text{cm}^{-1}$ ): 3324, 1658, 1535, 1433, 1001, 1070 (Cl-O stretch). Sistem hablur: triklinik, kumpulan ruang:  $P-1$ ,  $a = 9.0650(18)$ ,  $b = 10.668(2)$ ,  $c = 11.303(2)$  Å,  $\alpha = 73.28(3)$ ,  $\beta = 85.69(3)$ ,  $\gamma = 81.53(3)$ , isi padu =  $1034.8(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $R_1$  [ $I > 2s(I)$ ] = 0.0783. Nombor deposit CCDC: 1408539.

##### SINTESIS $\{[\text{Co}(\text{L1})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (3)

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.0059 g, 0.020 mmol) dilarutkan ke dalam 5 mL metanol dan memberikan larutan warna merah jambu. Larutan tersebut dipanaskan seketika

sebelum dimasukkan ke dalam larutan metanol panas mengandungi L1 (0.0141 g, 0.041 mmol). Hasilnya, larutan gelap merah jambu dipanaskan selama 45 minit dan dibiarkan pada suhu bilik. Produk 3 terhasil selepas dua bulan dalam bentuk hablur berwarna merah jambu berbentuk jejarum; 0.006 g, peratus hasil 33%; takat lebur 210-212 °C. Hasil uji kaji (%): C, 49.95; H, 4.36; N, 18.17.  $\text{CoC}_{38}\text{H}_{38}\text{N}_{12}\text{O}_{12}$  teori C, 49.94; H, 4.20; N, 18.40. Kumpulan IR terpilih (cakera KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3267, 1666, 1544, 1384 (regangan N-O). Sistem hablur: triklinik, kumpulan ruang:  $P-1$ ,  $a = 8.8360(18)$ ,  $b = 10.054(2)$ ,  $c = 11.053(2)$  Å,  $\alpha = 78.13(3)$ ,  $\beta = 86.95(3)$ ,  $\gamma = 86.25(3)$ , isi padu =  $958.1(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $R_1$  [ $I > 2s(I)$ ] = 0.0433. Nombor deposit CCDC: 1408540.

#### HASIL DAN PERBINCANGAN KAJIAN

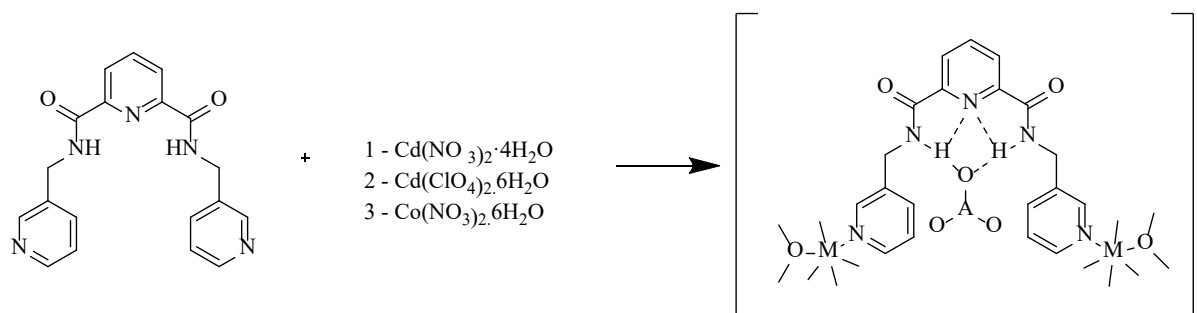
Ligan L1 telah ditindakbalaskan dengan sebatian logam menggunakan kaedah penyejatan perlahan menggunakan nisbah ligan:logam (2:1) seperti yang dicadangkan oleh analisis *Job Plot* dan skema tindak balas ditunjukkan dalam Skema 1. Hasil kajian menunjukkan hasil penghabluran selepas larutan metanol dibiarkan tersejat pada suhu bilik untuk beberapa minggu. Spektrum FTIR untuk hablur tersebut menunjukkan kumpulan fungsi yang penting seperti regangan N-H dan C=O dengan julat masing-masing antara 3264 - 3324  $\text{cm}^{-1}$  dan 1658 - 1667  $\text{cm}^{-1}$ . Regangan N-H untuk sebatian koordinatan polimer muncul pada nilai gelombang yang tinggi iaitu 3324  $\text{cm}^{-1}$  berbanding regangan N-H untuk ligan L1 iaitu muncul pada 3268  $\text{cm}^{-1}$ . Hal ini terjadi disebabkan oleh penghasilan ikatan hidrogen yang kuat antara N-H...O-Cl. Berdasarkan kepada analisis sinar-X menunjukkan dengan jelas ikatan hidrogen antara anion dan kumpulan amida. Ikatan ini walau bagaimanapun tidak menyebabkan regangan pada kumpulan berfungsi amida untuk kompleks 1 dan 3 berubah. Perbezaan dalam nilai pKa mungkin memberi pengaruh kepada nilai gelombang yang diperoleh untuk regangan amida, tetapi kerana kedua-duanya adalah berikatan dengan anion nitrat yang sama, maka tiada perubahan ketara yang dijangkakan berlaku. Selain itu, pengkoordinatan untuk ion  $\text{NO}_3$  bagi sebatian koordinatan polimer 1 dan 3 dijumpai pada nilai puncak 1346 and 1384  $\text{cm}^{-1}$ , sebagaimana kajian yang dilaporkan sebelum ini (Banarjee et al. 2010; Gong et al. 2011; Kadir et al. 2011; Sheldrick 2015; Zhang et al. 2014). Kehadiran ion perklorat telah menunjukkan penjerap yang kuat muncul pada nilai 1070  $\text{cm}^{-1}$  (Miller & Wilkins 1952). Jadual 1 memaparkan data untuk FTIR bagi kesemua sebatian iaitu ligan L1 dan sebatian polimer koordinatan 1, 2 dan 3.

Ketiga-tiga kompleks telah memberikan nilai uji kaji yang hampir sama dengan nilai teori, dengan jumlah peratus C, H dan N untuk produk yang diperoleh selepas uji kaji adalah tulen sebagaimana jangkaan. Data CHNS untuk analisis unsur ditunjukkan dalam Jadual 2.

Kristalografi sinar-X menunjukkan bahawa kompleks 1, 2 dan 3 mengahablur dalam kumpulan ruang triklinik *P*-1 dengan unit asimetri yang terdiri daripada satu molekul ligan, satu atom logam, satu molekul

air dan satu anion. Struktur polimer koordinatan 1D menunjukkan anion terikat dengan bahagian NH amida, seperti yang dijangka. Ikatan hidrogen terbentuk dengan N-H amida dan molekul air.

Tiga bentuk polimer koordinatan berasaskan logam-makrosiklik dinuklear  $M_2L_2$  isostruktural. Sebatian ini mempunyai formula molekul  $\{[Cd(L1)_2(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot H_2O\}_n$ ,  $\{[Cd(L1)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2\}_n$  dan  $\{[Co(L1)_2(H_2O)_2](NO_3)_2\}_n$ , dan masing-masing dilabel sebagai 1, 2 dan 3.



SKEMA 1. Tindak balas antara L1 dengan tiga jenis logam yang berbeza

Sebatian ini berkait rapat dengan polimer koordinatan berasaskan logam-makrosiklik dinuklear yang memberi motif seperti kalung dengan ligan dihubungkan melalui logam berpusat, yang kemudian membentuk entiti makrosiklik. Polimer koordinatan ini mempunyai bentuk

logam-makrosiklik dinuklear  $[M_2L_2]$  seperti polimer koordinatan yang telah dilaporkan sebelum ini (Leong & Vittal 2011). Selain itu, sebatian ini bersifat isomorf dalam keadaan pepejal, perbezaan yang ketara dapat dilihat adalah perbezaan halus pada panjang dan sudut ikatan.

JADUAL 1. Data FTIR untuk ligan L1 dan sebatian polimer koordinatan 1, 2 dan 3

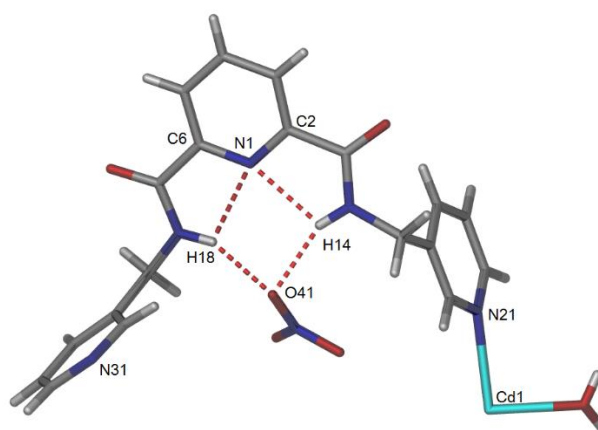
Sebatian	N-H str.	C=O str.	N-H bend	NO <sub>3</sub> str.	Cl-O str.
L1	3268	1663	1536	-	-
	(s)	(s)	(s)	-	-
1	3264	1667	1542	1346	-
	(s)	(s)	(m)	(s)	-
2	3324	1658	1535	-	1070
	(s)	(s)	(m)	-	(s)
3	3267	1666	1544	1384	-
	(s)	(s)	(m)	(vs)	-

JADUAL 2. Analisis unsur CHN untuk sebatian polimer koordinatan (nilai yang diperoleh daripada hasil kajian diletakkan dalam kurungan)

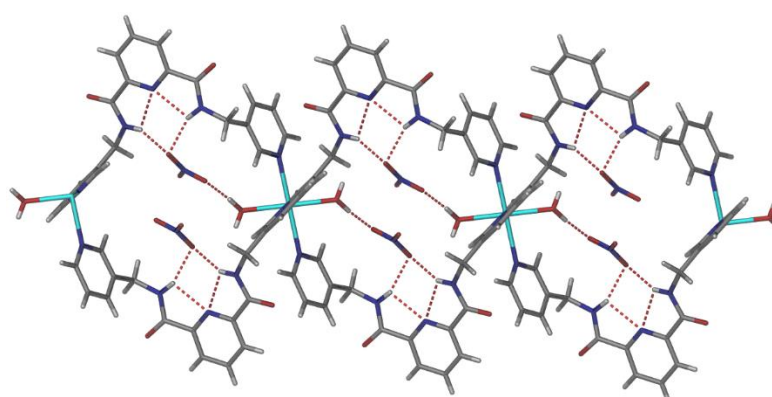
Sebatian	Peratus berat unsur (%)		
	C	H	N
1	46.46	4.030	17.00
	(46.32)	(4.10)	(17.06)
2	44.06	3.72	13.78
	(43.79)	(3.68)	(13.44)
3	49.95	4.36	18.17
	(49.94)	(4.20)	(18.40)

ANALISIS SINAR-X KRISTALOGRAFI  
 STRUKTUR HABLUR  $\{[\text{Cd}(\text{L}1)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  (1)  
 Unit asimetri kompleks 1 terdiri daripada satu setengah atom logam yang diduduki (terletak di tengah), satu

molekul ligan, satu air terikat dan juga satu anion nitrat tidak terikat (Rajah 2(a)). Pusat kadmium mempunyai geometri oktahedral yang berinteraksi dengan penderma piridil dari empat molekul L1 dan dua molekul air.



(a)



(b)

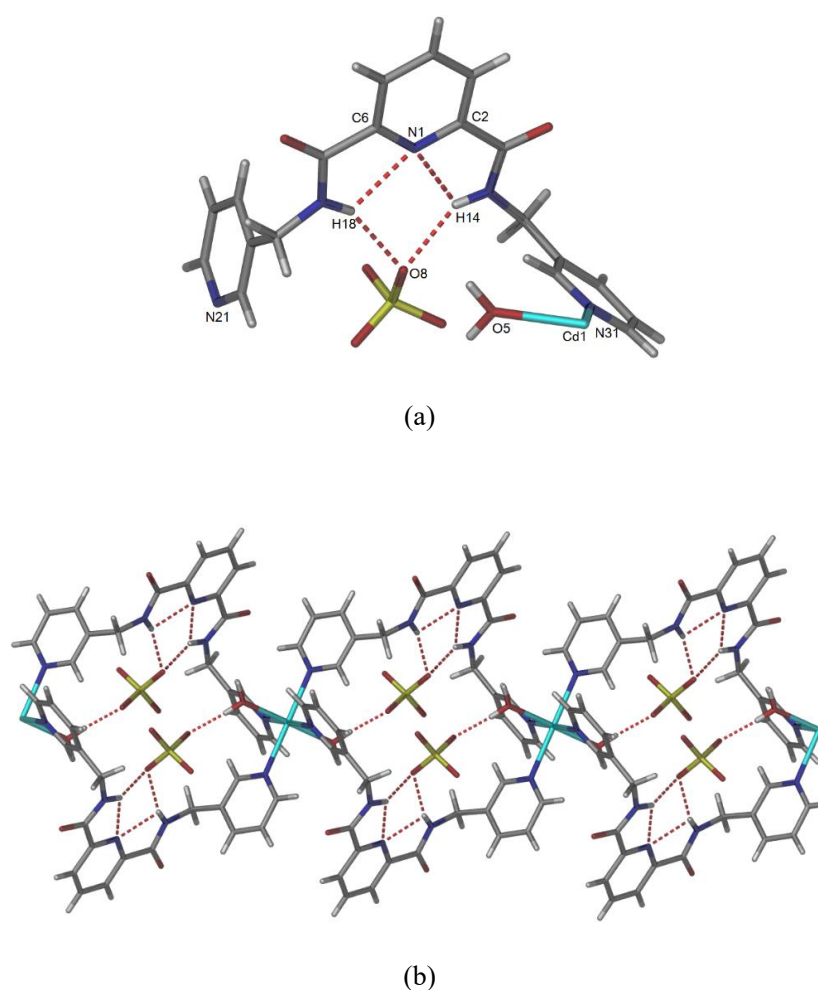
RAJAH 2. (a) Unit asimetri kompleks 1, dan (b) struktur kompleks 1 yang berulang

Panjang ikatan Cd-N sebagai penderma piridil adalah 2.428 (3) dan 2.315 (3) Å dengan sudut pada atom kadmium antara 90.37 (10) - 94.57 (10)°. Panjang dan sudut ikatan adalah sesuai dalam keadaan koordinatan seperti itu (Banarjee et al. 2010). Dalam polimer koordinatan, L1 masih mengekalkan posisi berbentuk U seperti yang diperhatikan dalam keadaan pepejal, tetapi dengan penderma ikatan hidrogen amida berinteraksi pada rongga polimer. Jarak Cd-Cd di kompleks 1 ialah 11.063 Å. Ikatan hidrogen intramolekul yang lemah ( $d = 2.250, 2.283 \text{ \AA}$ ;  $D = 2.652, 2.675 \text{ \AA}$ ;  $N-H \cdots N$  sudut =  $107.57, 106.88^\circ$ ) telah meletakkan penderma NH ligan L1 ke dalam poket anion. Dalam struktur yang diperluas, empat ikatan hidrogen  $N-H \cdots O-N$  terbentuk ( $d = 2.062 - 2.078 \text{ \AA}$  dan  $D = 2.882 - 2.902 \text{ \AA}$ ) antara ikatan N-H amida L1 dengan atom oksigen daripada anion nitrat. Jarak ini cukup sesuai untuk menghasilkan interaksi ikatan hidrogen yang kuat (Desiraju 2002) dan mewujudkan persekitaran yang sangat sesuai untuk memerangkap anion. Akibat daripada posisi berbentuk U bagi L1, semua kumpulan amida C=O berada di dalam posisi keluar dari polimer koordinatan dan dapat

menghasilkan ikatan hidrogen yang kuat antara oksigen karbonil di dalam satu molekul dan oksigen atom yang terikat kepada molekul air yang polimer koordinatan 1-D yang berdekatan ( $OH \cdots O = C$ ;  $d = 1.862 \text{ \AA}$ ;  $D = 2.968 \text{ \AA}$ ). Berdasarkan struktur kompleks 1 (Rajah 2(b)), gelang aromatik 3-piridil setiap ligan dipusingkan ke belakang dan ke depan relatif terhadap teras ligan serta mengikat atom kadmium untuk membentuk susunan bergelombang apabila dilihat di sepanjang satah teras 2,6-piridina dikarboksiamida. Kepadatan di dalam struktur hablur juga distabilkan oleh interaksi antara dan dua gelang piridil (jarak sentroid-sentroid  $3,60 \text{ \AA}$ ; sudut  $106,6^\circ$ ; mengimbangi sentroid  $1,38 \text{ \AA}$ ) polimer koordinatan 1-D yang berdekatan.

#### STRUKTUR HABLUR $\{[Cd(L1)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2\}_n$ (2)

Seperti yang dinyatakan sebelum ini, penghabluran kompleks 2 telah terhasil dalam kumpulan ruang triling *P*-1. Unit asimetri terdiri daripada satu setengah atom kadmium (pada pusat penyongsangan), satu molekul ligan, satu molekul air yang terikat dan juga satu anion perklorat yang tidak terikat (Rajah 3(a)). Kompleks 1



RAJAH 3. (a) Unit asimetri kompleks 2, dan (b) struktur kompleks 2 yang berulang

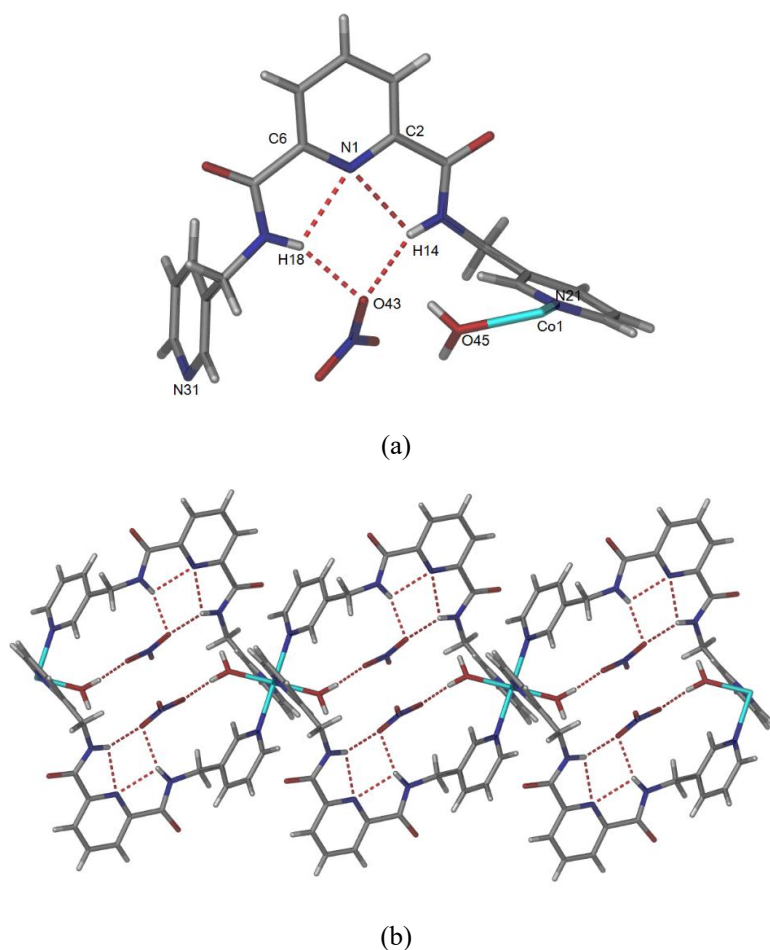
dan 2 mempunyai sifat isomorph dengan kedua-duanya mempunyai atom kadmium dalam keadaan geometri oktahedral. Atom Cd terikat dengan penderma nitrogen daripada empat molekul ligan L1 yang terletak di kedudukan khatulistiwa kadmium dan dua molekul air di tapak paksi. Panjang ikatan Cd-N adalah 2.238 (5) dan 2.328 (4) Å. Sementara itu, sudut ikatan berada dalam anggaran 86.13(15) - 90.17(16) Å. Jarak dan sudut ini lebih pendek dan tirus daripada panjang dan sudut ikatan Cd-N kompleks. Ini berkaitan dengan anion tetrahedral perklorat yang didapati mempunyai saiz yang lebih besar dalam rongga polimer koordinatan.

Jarak Cd-Cd adalah 11.303 Å, yang hanya 0.24 Å lebih panjang daripada jarak daripada kompleks 1. Hasil ini menunjukkan bahawa rongga polimer koordinatan ini dapat diperluaskan lagi untuk menampung anion poliatom yang berlainan dengan pengherotan di sekitar pusat logam, walau bagaimanapun, jarak ikatan bagi keseluruhan logam tidak berubah. Sekali lagi, gelang aromatik 3-piridil bagi setiap ligan mengikat atom kadmium untuk membentuk susunan beralun bagi polimer koordinatan (Rajah 3(b)). Interaksi ikatan hidrogen intramolekul yang lemah ( $d = 2.257, 2.279$  Å;  $D = 2.666, 2.680$  Å;  $N-H \cdots N$  sudut =  $108.19, 107.64^\circ$ ) telah

mengaturkan penderma ligan NH ke kawasan molekul. Anion perklorat terikat dengan hidrogen oleh NH amida penderma L1, dan molekul air yang terikat pada atom kadmium, dengan jarak  $N-H \cdots O$  ( $d = 2.112 - 2.154$  Å dan  $D = 2.906 - 2.952$  Å). Sama seperti kompleks 1, ikatan hidrogen yang kuat ( $OH \cdots O = C$ ;  $d = 1.775$  Å;  $D = 2.826$  Å) diperhatikan antara oksigen karbonil dan molekul air bersebelahan polimer koordinatan. Kepadatan hablur menunjukkan bahawa sebatian 2 mempunyai susunan ikatan hidrogen yang sama dengan kompleks 1.

#### STRUKTUR HABLUR $\{[Co(L1)_2(H_2O)_2](NO_3)_2\}_n$ (3)

Penyejatan perlahan larutan metanol yang mengandungi kobalt (II) nitrat dan ligan L1, menghasilkan hablur merah jambu dengan polimer koordinatan isomorph dengan 2. Sebatian hablur ini terhasil secara semula jadi dalam kumpulan ruang trlinik  $P-1$ , dengan unit asimetri yang terdiri daripada satu setengah daripada atom kobalt (pada pusat penyongsangan), satu molekul ligan, satu air terikat dan juga satu anion nitrat tidak terikat (Rajah 4(a)). Atom kobalt berada dalam geometri oktahedral dengan panjang dan sudut ikatan dalam anggaran  $2.158$  (2) -  $2.269$  (2) Å dan  $89.94$  (8) -  $93.81$  (6) Å. Jarak Co-N



RAJAH 4. (a) Unit asimetri kompleks 3, dan (b) struktur kompleks 3 yang berulang



daripada sebatian ini lebih pendek daripada jarak Cd-N yang diperhatikan pada 1 dan 2, tetapi lebih panjang sedikit daripada jarak Co-N yang dilaporkan dalam kepustakaan (Kumar et al. 2006). Menariknya, jarak sudut pusat Co hampir sama dengan jarak sudut untuk 1, menunjukkan jarak dekat dalam bulatan rantaian untuk tetamu anion yang disertakan. Jarak Co-Co adalah 11.053 Å sama dengan jarak logam-logam yang diperhatikan pada sebatian 1, yang mempunyai anion nitrat di dalam rongga poket anion. Tambahan pula, ikatan lemah hidrogen intramolekul ( $d = 2.286, 2.246$  Å;  $D = 2.678, 2.649$  Å;  $N-H \cdots N$  sudut =  $106.9, 107.64^\circ$ ) telah mengatur semula penderma NH dari ligan supaya mengarah kepada poket anion. Sama seperti sebatian sebelumnya, sebatian 3 juga dibina daripada logam-makrosiklik dinuklear yang membawa kepada pembentukan polimer koordinatan jenis berantai (Rajah 4(b)). Ruang polimer koordinatan jenis kalung ini diisi oleh molekul nitrat.

Di dalam struktur, anion nitrat terikat dengan penderma amida melalui ikatan hidrogen NH ( $N-H \cdots O$ :  $d = 2.054 - 2.059$  Å dan  $D = 2.880 - 2.879$  Å) dan molekul air yang diselarasakan ke atom kobalt. Seperti kompleks 1 dan 2, ikatan kuat hidrogen intermolekul  $OH \cdots O=C$  ( $d = 1.775$  Å;  $D = 2.917$  Å) yang diperhati bersebelahan antara polimer koordinatan. Terdapat juga interaksi antara piridina dan dua gelang aromatik piridil (jarak sentroid-sentroid 3.61 Å; sudut  $85.41^\circ$ ; mengimbangi sentroid 1.34 Å). Kristalografi sinar-X menunjukkan bahawa penggunaan L1 sesuai untuk mengikat serentak ion logam dan anion kerana struktur L1 berbentuk U dikekalkan dan tidak menghalang anion daripada diperangkap ke dalam bahagian 2,6-dikarboksiamida seperti yang dilaporkan pada fleksibel dan rantaian ligan yang lebih panjang berbanding literatur (Salehzadeh et al. 2013). Data kristalografi sinar-X untuk kompleks 1, 2 dan 3 disenaraikan dalam Jadual 3.

JADUAL 3. Data kristalografi sinar-X untuk polimer koordinatan 1, 2 and 3

Sebatian	1	2	3
Formula empirik	$C_{38}H_{38}CdN_{12}O_{12}$	$C_{19}H_{19}Cd_{0.50}ClN_5O_7$	$C_{38}H_{38}CoN_{12}O_{12}$
Formula berat sebatian	967.2	521.04	913.73
Sistem hablur	Triklinik	Triklinik	Triklinik
Kumpulan ruang	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	8.9470(18)	9.0650(18)	8.8360(18)
<i>b</i> (Å)	10.135(2)	10.668(2)	10.054(2)
<i>c</i> (Å)	11.063(2)	11.303(2)	11.053(2)
$\alpha$ ( $^\circ$ )	78.48(3)	73.28(3)	78.13(3)
$\beta$ ( $^\circ$ )	87.06(3)	85.69(3)	86.95(3)
$\gamma$ ( $^\circ$ )	87.84(3)	81.53(3)	86.25(3)
Isi padu (Å <sup>3</sup> )	981.3(3)	1034.8(3)	958.1(3)
<i>Z</i>	1	2	1
Ketumpatan (kiraan) (Mg/m <sup>3</sup> )	1.637	1.672	1.584
Pekali penyerapan (mm <sup>-1</sup> )	0.639	0.739	0.532
F(000)	494	530	473
Saiz hablur (mm <sup>3</sup> )	0.15×0.10×0.06	0.28×0.14×0.08	0.15×0.10×0.04
Julat teta untuk data ( $^\circ$ )	1.88 - 24.20	1.88 - 27.09	1.88 - 24.19
Refleksi yang dikumpul	11022	14972	10916
Pemerhatian refleksi [ $I > 2s(I)$ ]	2852	4043	2788
Data/sekatan/parameter	2852/0/292	4043/0/330	2788/2/292
Ketepatan penyuai pada $F^2$	1.067	1.083	1.085
$R_1$ [ $I > 2s(I)$ ]	0.0414	0.0783	0.0433
$wR_2$ (semua data)	0.1059	0.2107	0.1250
Puncak belauan terbesar dan liang (e.Å <sup>-3</sup> )	0.512 dan -1.416	3.211 dan -2.828	0.321 dan -0.991

## KAJIAN DFT

Kajian teori dijalankan untuk mengenal pasti interaksi L1 dengan ion logam dan anion. Kajian ini dibuat berdasarkan pengiraan teori fungsi ketumpatan (DFT) pada kaedah B3LYP/LANL2DZ melalui program Gaussian 09. Jadual 4 menunjukkan polimer koordinatan 2 mempunyai tenaga optimum tertinggi (-5619386.90 kJ/mol), diikuti oleh polimer koordinatan 3 (-4358060.89 kJ/mol) dan polimer koordinatan 1 (-4103394.11 kJ/mol). Hal ini kerana, polimer koordinatan 2 mempunyai jumlah tenaga yang paling negatif dan menurut Ali et al. (2019), jumlah tenaga optimum yang paling negatif akan menghasilkan molekul yang stabil. Oleh kerana itu, polimer koordinatan yang terdiri daripada kadmium lebih stabil berbanding kobalt. Kompleks kadmium lebih berpotensi membentuk ikatan hidrogen berbanding kobalt dengan kehadiran ligan molekul yang bertindak menstabilkan struktur hablur (Neto et al. 2018). Kajian

DFT diteruskan lagi dengan anion yang berbeza iaitu nitrat dan perklorat untuk mengenal pasti tenaga interaksi ikatan hidrogen antara NH dikarboksiamida dengan kaunter anion. Tenaga interaksi bagi polimer koordinatan 1 adalah (-165.38 kJ/mol), polimer koordinatan 2 (15.82 kJ/mol) dan polimer koordinatan 3 (-162.32 kJ/mol). Data ini menunjukkan bahawa polimer koordinatan 1 mempunyai potensi yang lebih tinggi untuk membentuk anion reseptor nitrat berbanding perklorat (Jadual 5). Hasil kajian ini adalah sama dengan hasil kajian yang lepas yang menunjukkan tenaga interaksi antara polimer koordinatan dengan nitrat adalah lebih stabil berbanding anion yang lain (Kadir et al. 2018). Berdasarkan kajian kepustakaan sebelum ini oleh Russ et al. (2011), juga menjelaskan bahawa di dalam siri oksoanion, anion nitrat mempunyai afiniti yang tertinggi jika dibandingkan dengan perklorat. Tenaga interaksi untuk setiap polimer koordinatan disenaraikan dalam Jadual 5.

JADUAL 4. Tenaga optimum ligan dan anion

Set	Tenaga Optimum (kJ/mol)
1	-4103394.11
2	-5619386.90
3	-4358060.89

\*1=kadmium nitrat, 2=kadmium perklorat, 3=kobalt nitrat

JADUAL 5. Tenaga interaksi daripada Gaussian

	1	2	3
SCF lengkap (Kompleks)	-4103131.41	-5618395.14	-4357659.78
SCF lengkap (Logam)	-326785.76	-581355.03	-581295.70
SCF lengkap (Ligan)	-3040749.69	-3040785.75	-3040774.62
SCF lengkap (Anion)	-735430.58	-1996270.18	-735422.14
Tenaga BSSE	36.37	58.63	61.09
Tenaga Interaksi (kJ/mol)	-165.38	15.82	-162.32

## KESIMPULAN

Kajian ini menunjukkan bahawa ligan L1 berpotensi untuk membentuk polimer koordinatan dengan formula molekul  $\{[\text{Cd}(\text{L}1)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ ,

$\{[\text{Cd}(\text{L}1)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2\}_n$  dan  $\{[\text{Co}(\text{L}1)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2\}_n$ . Dalam struktur molekul ketiga-tiga kompleks ini, atom penderma nitrogen daripada kumpulan metil piridina berkoordinat dengan logam untuk membentuk

polimer koordinatan. Manakala, anion nitrat dan perklorat didapati memenuhi liang kosong dalam polimer koordinatan dengan membentuk ikatan hidrogen pada kumpulan NH karboksiamida dari L1. Struktur molekul juga distabilkan oleh ikatan pi-pi gelang aromatik piridina. Kajian DFT mendapati bahawa polimer koordinatan 1 mempunyai tenaga interaksi yang lebih stabil dan menunjukkan potensi sebagai anion reseptor nitrat.

#### PENGHARGAAN

Penulis sangat menghargai sokongan daripada Universiti Malaysia Terengganu dalam menjalankan kajian saintifik. Selain itu, penghargaan kepada Kementerian Pengajian Tinggi juga kerana telah memberi sokongan daripada segi kewangan melalui dana penyelidikan Fundamental Research Grants 59579, FRGS/1/2019/STG01/UMT/02/3. Penghargaan turut diberikan kepada Australia Synchrotron atas khidmat analisis hablur tunggal.

#### RUJUKAN

- Ali, R., Ku Bulat, K.H., Azmi, A.A. & Anuar, S.T. 2019. Theoretical approach of DFT B3LYP/6-31G (d,p) on evaluating the performance of tert-butylhydroquinone and free fatty acids in inhibiting the oxidation of palm olein. *Journal of Palm Oil Research* 31(1): 122-129.
- Aljammal, N., Jabbour, C., Chaemchuen, S., Juzsakova, T. & Verpoort, F. 2019. Flexibility in metal-organic frameworks: A basic understanding. *Catalysts* 9: 512.
- Banarjee, S., Adarsh, N.N. & Dastidar, P. 2010. Selective separation of the sulfate anion by *in situ* crystallization of Cd<sup>II</sup> coordination compounds derived from bis(pyridyl) ligands equipped with a urea/amide hydrogen-bonding backbone. *European Journal of Inorganic Chemistry* 4: 3770-3779.
- Barbour, L.J. 2001. X-Seed - A software tool for supramolecular crystallography. *Journal of Supramolecular Chemistry* 1(4-6): 189-191.
- Busschaert, N., Caltagirone, C., Rossom, W.V. & Gale, P.A. 2015. Applications of supramolecular anion recognition. *Journal of American Chemical Society* 115(15): 8038-8155.
- Custelcean, R. 2010. Anions in crystal engineering. *Chemical Society Reviews* 39: 3675-3685.
- Desiraju, G.R. 2002. Hydrogen bridges in crystal engineering: Interactions without borders. *Accounts of Chemical Research* 35(7): 565-573.
- Duke, R.M. & Gunnlaugsson, T. 2007. Selective fluorescent PET sensing of fluoride (F<sup>-</sup>) using naphthalimide-thiourea and-urea conjugates. *Tetrahedron Letters* 48(5): 8043-8047.
- Dutta, B., Jana, R., Bhanja, A.K., Ray, P.P., Sinha, C. & Mir, M.H. 2019. Supramolecular aggregate of Cadmium(II)-based one-dimensional coordination polymer for device fabrication and sensor application. *Inorganic Chemistry* 58(4): 2686-2694.
- Gong, Y., Li, J., Qin, J., Wu, T., Cao, R. & Li, J. 2011. Metal(II) coordination polymers derived from bis-pyridyl-bis-amide ligands and carboxylates: Syntheses, topological structures, and photoluminescence properties. *Crystal Growth Design* 11(5): 1662.
- Haris, N.S.H., Mansor, N., Yusof, M.S.M., Sumbly, C.J. & Kadir, M.A. 2021. Investigating the potential of flexible and pre-organized tetraamide ligands to encapsulate anions in one-dimensional coordination polymers: Synthesis, spectroscopic studies and crystal structures. *Crystals* 11: 77.
- Hirata, G. & Maeda, H. 2018. Pyrrole-based anion-responsive  $\pi$ -electronic molecules as hydrogen-bonding catalysts. *Organic Letters* 20(10): 2853-2856.
- Kadir, M.A., Hanton, L.R. & Sumbly, C.J. 2011. Self-assembled metallo-macrocyclic based coordination polymers with unsymmetrical amide ligands. *Dalton Transactions* 40(45): 12374-12380.
- Kadir, M.A., Yusof, M.S.M. & Sumbly, C.J. 2018. Conjoint experimental and theoretical evaluation of zinc (II) coordination polymer as potential anion receptors for nitrate and chromate. *ASM Science Journal* 1: 136-146.
- Kumar, D.K., Das, A. & Dastidar, P. 2006. One-dimensional chains, two-dimensional corrugated sheets having a cross-linked helix in metal-organic frameworks: exploring hydrogen-bond capable backbones and ligating topologies in mixed ligand systems. *Crystal Growth & Design* 6(8): 1903-1909.
- Langton, M.J., Serpell, C.J. & Beer, P.D. 2016. Anion recognition in water: Recent advances from a supramolecular and macromolecular perspective. *Angewandte Chemie International Edition* 55(6): 1974-1987.
- Leong, W.L. & Vittal, J.J. 2011. One-dimensional coordination polymers: Complexity and diversity in structures, properties, and applications. *Chemical Reviews* 111(2): 688-764.
- McpPhillips, T., McPhillips, S., Chiu, H., Cohen, A., Deacon, A., Ellis, P., Garman, E., Gonzalez, A., Sauter, N., Phizackerley, R., Soltis, S. & Kuhn, P. 2002. Blu-ice and the distributed control system: software for data acquisition and instrument control at macromolecular crystallography beamlines. *Journal of Synchrotron Radiation* 9(6): 401-406.
- Miller, F.A. & Wilkins, C.H. 1952. Infrared spectra and characteristic frequencies of inorganic ions. *Analytical Chemistry* 13: 1253-1294.
- Neto, J.A.D.N., Silva, C.C.D., Ribeiro, L., Valdo, A.K.S.M. & Martins, F.T. 2018. Competition between coordination bonds and hydrogen bonding interactions in solvatomorphs of copper(II), cadmium(II) and cobalt(II) complexes with 2,2'-bipyridyl and acetate. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* 234(2): 119-128.

- Qiao, R., Zhang, Z.Y. & Zhu, M.A. 2017. Synthesis, crystal structure and water vapor adsorption properties of a porous supramolecular architecture. *Crystals* 7: 297.
- Rachuri, Y., Parmar, B., Bisht, K.K. & Suresh, E. 2017. Solvothermal self-assembly of Cd<sup>2+</sup> coordination polymers with supramolecular networks involving n-donor ligands and aromatic dicarboxylates: Synthesis, crystal structure and photoluminescence studies. *Dalton Transactions* 46: 3623-3630.
- Russ, T.H., Pramanik, A., Khansari, M.E., Wong, B.M. & Hossain, M.A. 2011. A quinoline based bis-urea receptor for anions: A selective receptor for hydrogen sulfate. *Natural Product Communications* 7(3): 301-304.
- Salehzadeh, S., Bayat, M. & Gholiee, Y. 2013. A theoretical study on the importance of steric effects, electronic properties, interaction and solvation energies in the 'host-guest' chemistry of protonated azacryptands and halide anions. *Tetrahedron* 69(4): 9183-9191.
- Sheldrick, G.M. 2015. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry* 71(1): 3-8.
- Sheldrick, G.M. 2008. A short history of SHELX. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography* 64(1): 112-122.
- Sheldrick, G.M. 1990. Phase annealing in SHELX-90: Direct methods for larger structures. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography* 46(6): 467-473.
- Sumby, C.J. & Hanton, L.R. 2009. Syntheses and studies of flexible amide ligands: A toolkit for studying metallo-supramolecular assemblies for anion binding. *Tetrahedron* 65(24): 4681.
- You, L., Zha, D. & Anslyn, E.V. 2015. Recent advances in supramolecular analytical chemistry using optical sensing. *Journal of the American Chemical Society* 115(15): 7840-7892.
- Zhang, X., Zhang, Y., Liu, S., Xu, H., Li, J. & Hou, H. 2014. 0D and 1D PbII complexes constructed from pyridyldicarboxamide by varying the ratios of mixed solvent. *Inorganic Chemistry Communications* 46: 289-294.

\*Pengarang untuk surat-menyurat; email: maisara@umt.edu.my