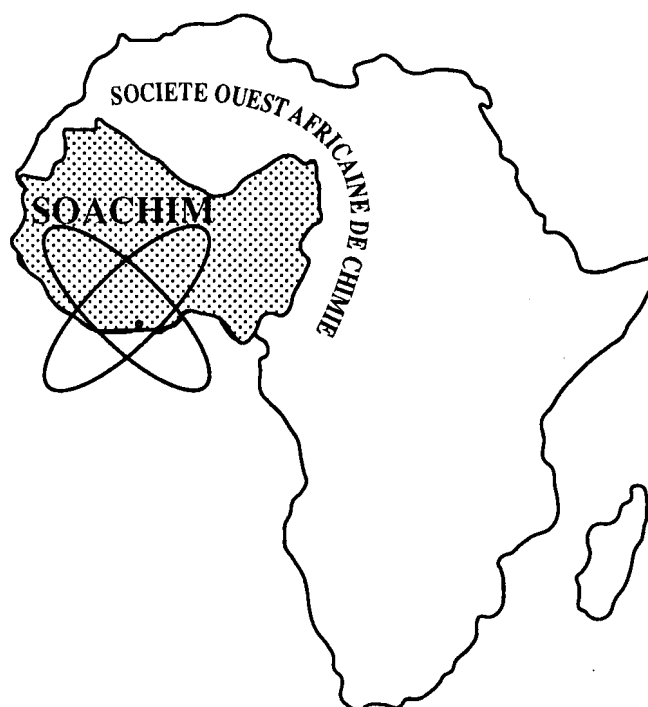


Synthèse et structure cristalline d'un nouveau polymère de coordination tridimensionnel à base de cuivre (II) et du Ligand 3,4,5,6-tétra-chloro-phthalate

**Salimata Camara, Léon D. D. Nguema Obiang, Ibrahima Goudiaby,
Albert Manga Badiane, Insa Badiane, Nicolas Claiser,
Mohamed Souhassou, Claude Lecomte, Magatte Camara**

Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie
J. Soc. Ouest-Afr. Chim. (2025), 054 : 25 - 34
30^{ème} Année, 2025



ISSN 0796-6687

Code Chemical Abstracts : JSOCF2

Cote INIST (CNRS France) : <27680>

Site Web: <http://www.soachim.org>

<http://www.soachim.info>

Synthèse et structure cristalline d'un nouveau polymère de coordination tridimensionnel à base de cuivre (II) et du Ligand 3,4,5,6-tétra-chloro-phthalate

Salimata Camara^[a], Léon D. D. Nguema Obiang^[b], Ibrahima Goudiaby^[a], Albert Manga Badiane^[a], Insa Badiane^[a], Nicolas Claiser^[b], Mohamed Souhassou^[b], Claude Lecomte^[b], Magatte Camara^{[a]*}

^[a] Université Assane Seck de Ziguinchor, "Laboratoire de Chimie et de Physique des Matériaux", BP 523 Ziguinchor, Sénégal.

^[b] Laboratoire Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations, CRM2, UMR 7036, Institut Jean Barriol, Université de Lorraine et CNRS, BP70239, F54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France

(Reçu le 26/01/2025– Accepté après corrections le 04/11/2025)

Résumé : La réaction par évaporation lente entre le sel de sodium de l'acide tétrachlorophthalique ($\text{Na}_2\text{C}_8\text{Cl}_4\text{O}_4 - \text{Na}_2\text{tcpa}$) et le chlorure de cuivre (II) a produit des cristaux uniques du polymère de coordination tridimensionnel $\text{poly}[[\text{hexaaquabi}(\text{tétrachlorophthalato})\text{dicuivre(II)}]\text{trihydrate}]$, $\{[\text{Cu}_2(\text{tcpa})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_\infty$. La représentation de l'unité asymétrique montre clairement que les deux atomes de cuivre de la formule chimique sont cristallographiquement indépendants. Le Cu1 est hexacoordiné par trois atomes d'oxygène provenant de groupements carboxylates appartenant à deux ligands $(\text{tcpa})^{2-}$ et par trois atomes d'oxygène provenant de molécules d'eau de coordination. Le Cu2, quant à lui, est pentacoordiné par deux atomes d'oxygène issus de groupements carboxylates de deux ligands $(\text{tcpa})^{2-}$ cristallographiquement indépendants, ainsi que de trois atomes d'oxygène provenant de trois molécules d'eau de coordination. La structure cristalline est ainsi formée de chaînes infinies en zig-zag stabilisées par des interactions supramoléculaires (liaisons hydrogène, interactions $\pi-\pi$ et interactions halogènes).

Mots clés : Structure, Interactions supramoléculaires, Interactions $\pi-\pi$, Ligands tétrachlorophthalates $(\text{tcpa})^{2-}$.

Synthesis and crystal structure of a new three-dimensional coordination polymer based on copper(II) and the 3,4,5,6-tetra-chloro-phthalate ligand

Abstract: The slow evaporation reaction between the sodium salt of tetrachlorophthalic acid ($\text{Na}_2\text{C}_8\text{Cl}_4\text{O}_4 - \text{Na}_2\text{tcpa}$) and copper(II) chloride yielded single crystals of the three-dimensional coordination polymer $\text{poly}[[\text{hexaaquabi}(\text{tetrachlorophthalato})\text{dicopper(II)}]\text{trihydrate}]$, $\{[\text{Cu}_2(\text{tcpa})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_\infty$. The representation of the asymmetric unit clearly shows that the two copper atoms in the chemical formula are crystallographically independent.

Cu1 is hexacoordinated, being bonded to three oxygen atoms from carboxylate groups of two $(\text{tcpa})^{2-}$ ligands, as well as three oxygen atoms from coordinating water molecules. In contrast, Cu2 is pentacoordinated, interacting with two oxygen atoms from the carboxylate groups of two crystallographically independent $(\text{tcpa})^{2-}$ ligands and three oxygen atoms from three coordinating water molecules.

The crystal structure is composed of infinite zig-zag chains stabilized by supramolecular interactions, including hydrogen bonds, $\pi-\pi$ stacking interactions, and halogen bonding.

Keywords: Structure, Supramolecular interactions, $\pi-\pi$ interactions, Tetrachlorophthalate $(\text{tcpa})^{2-}$ ligands.

1. Introduction

* Corresponding author: mcamara@univ-zig.sn

La synthèse de polymères de coordination impliquant des ions métalliques de transition et des ligands organiques suscite un intérêt considérable en raison de leurs structures fascinantes et de leurs applications potentielles en tant que matériaux fonctionnels dans divers domaines tels que le stockage et la séparation de gaz, la catalyse hétérogène, les capteurs chimiques et biologiques etc [1-6]. Il est bien établi que la formation de ces architectures de coordination dépend principalement de la géométrie de coordination des ions métalliques et de la nature des ligands organiques [7-10]. De plus, les processus d'auto-assemblage peuvent être modulés par diverses conditions de synthèse, telles que la température, la nature des solvants, le pH, entre autres [11-13].

Parmi les différents ligands organiques, les dicarboxylates aromatiques se distinguent comme connecteurs anioniques de choix pour la synthèse des polymères de coordination, grâce à leurs modes de coordination polyvalents [14]. Récemment, plusieurs isomères d'anions dicarboxylates aromatiques, tels que les benzènedicarboxylates, les biphenyldicarboxylates, les phénylènediacétates et les pyridinedicarboxylates, ont été utilisés pour assembler des ions métalliques de transition en réseaux de coordination variés, avec ou sans ligands auxiliaires [15-18]. Cependant, à notre connaissance, l'exploration systématique des isomères substitués des benzènedicarboxylates dans le contexte de l'assemblage de cadres de coordination reste largement sous-étudiée [19].

Récemment, l'attention s'est portée sur les polymères de coordination à base d'isomères tétrachlorés de benzènedicarboxylates : l'acide tétrachlorophthalique, l'acide tétrachloroisophthalique et l'acide tétrachlorotéréphthalique [20-26]. Grâce à leurs modes de liaison polyvalents et à leurs structures particulières, les polymères de coordination contenant des dianions phtalate de cuivre(II) présentent un intérêt particulier pour la conception de réseaux tridimensionnels stables dotés de propriétés fonctionnelles, notamment magnétiques, optiques ou catalytiques [27, 28]. Ainsi, notre objectif est de développer des polymères à base de dianions phtalate comportant divers substituants, afin d'obtenir des structures originales et d'améliorer leurs propriétés fonctionnelles, notamment en catalyse, magnétisme et optoélectronique. Dans ce contexte, nous présentons ici la synthèse et la caractérisation structurale d'un polymère de coordination conçu à partir d'un ligand phtalate chlorosubstitué $\{[Cu_2(tcpa)_2(H_2O)_6] \cdot 3H_2O\}_\infty$ ($tcpa^{2-}$ = dianion tétrachlorophthalate).

2. Partie expérimentale

2.1. Produits chimiques

L'acide tétrachlorophthalique et le chlorure de cuivre (II) hexahydraté ont été fournis par Aldrich Chemical Company. Tous les produits ont été utilisés sans purification supplémentaire.

2.2. Synthèse du composé

Le composé $\{[Cu_2(tcpa)_2(H_2O)_6] \cdot 3H_2O\}_\infty$ a été obtenu en ajoutant une solution de chlorure de cuivre (0,5 mmol, 10 mL) à une solution du sel de ligand ($tcpa^{2-}$ (0,75 mmol, 10 mL) sous agitation magnétique. Après l'obtention de la poudre, la solution a été filtrée, puis le filtrat a été laissé s'évaporer lentement à température ambiante. Cette procédure a permis d'obtenir des monocristaux après trois semaines.

2.3. Étude cristallographique et détermination structurale

Le monocristal sélectionné pour l'étude structurale présente la forme d'un prisme régulier. Les intensités des réflexions ont été mesurées à une température de 100 K à l'aide du diffractomètre Rigaku Oxford Diffraction équipé d'un détecteur de type CCD Atlas. La source de rayonnement utilisée était le Mo K α ($\lambda = 0,71073$ Å) avec un monochromateur à lame de graphite.

Seules les réflexions dont l'intensité satisfaisait au test $I > 2\sigma(I)$ ont été retenues pour l'analyse. Au total, 13905 réflexions indépendantes ont été sélectionnées pour l'étude. Ces données ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation à l'aide des programmes inclus dans le logiciel CrysAlis PRO [29]. De plus, le phénomène d'absorption a été corrigé en utilisant une intégration Gaussienne basée sur la morphologie du cristal, avec un coefficient d'absorption $\mu = 2,43$ mm $^{-1}$.

La structure cristalline a été résolue et affinée respectivement par les méthodes de l'espace dual (intrinsic phasing, programme SHELXT) et des moindres carrées (programme SHELXTL) [30] inclus dans Olex2 [31]. Après plusieurs cycles d'affinement, les facteurs résiduels non pondérés R1 et pondérés wR2 se sont stabilisés respectivement à des valeurs faibles de 0,032 et 0,123.

Les programmes Mercury [32] et Diamond [33] ont été utilisés pour la modélisation, permettant ainsi une visualisation détaillée de la structure tridimensionnelle du polymère de coordination $\{[Cu_2(tcpa)_2(H_2O)_6] \cdot 3H_2O\}_\infty$. Les conditions d'enregistrement et d'affinement de ce composé sont résumées dans le **Tableau I**.

Tableau I. Données cristallographiques et conditions d'enregistrements.

Formule chimique	C ₁₆ H ₁₂ Cu ₂ O ₁₇
Masse moléculaire (g.mol ⁻¹)	886.94
Système cristallin	Triclinique
Groupe spatial	$P\bar{1}$
Température (K)	100
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	10.1787 (2), 11.9611 (2), 12.2028 (2)
α , β , γ (°)	97.554 (2), 92.136 (2), 111.945 (2)
<i>V</i> (Å ³)	1360.02 (5)
<i>Z</i>	2
Radiation	Mo K α (λ = 0.71073 Å)
Coefficient d'absorption μ (mm ⁻¹)	2.431
Diffractomètre	SuperNova Rigaku Oxford Diffraction
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.517, 0.746
Nombre de réflexions mesurées, indépendantes et observées [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	53353, 13905, 13905
<i>R</i> _{int} (%)	3.9
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.859
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0.036, 0.097, 0.95
Nombre de réflexions	13905
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	0.66 –1.05

3. Résultats et Discussion

Le composé cristallise dans le système triclinique, groupe d'espace $P\bar{1}$, avec les paramètres de maille suivants : *a*=10,1787(2) Å, *b*=11,9611(2) Å, *c*=12,2028(2) Å, α =97,554(2)° β =92,136(2)°, γ =111,945(2)° et *Z*=2.

La représentation de l'unité asymétrique étendue montre clairement que les deux ions de cuivre (II) de la formule chimique sont cristallographiquement indépendants (Figure 1).

Le cuivre Cu1 est hexacoordiné par trois atomes d'oxygène (O2, O6, O8) provenant de groupements carboxylates appartenant à deux ligands (tcpa)²⁻ différents, ainsi que par trois atomes d'oxygène (O5, O7, O10) provenant de molécules d'eau de coordination. Le polyèdre de coordination de l'ion (Cu1)²⁺ peut être décrit comme un octaèdre déformé (Figure 2).

Le Cu2, quant à lui, est pentacoordiné. Sa sphère de coordination est constituée de deux atomes d'oxygène issus de deux groupements carboxylates de deux ligands (tcpa)²⁻ cristallographiquement indépendants (O1 issu du ligand (tcpa₁)²⁻ et O3 issu du ligand (tcpa₂)²⁻ ainsi que de trois atomes d'oxygène (O4, O9, O14) provenant de trois

molécules d'eau de coordination. Son polyèdre de coordination peut être décrit comme une pyramide à base carrée déformée (Figure 3).

Coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement isotropes ou équivalents isotropes sont répertoriés dans le tableau II. Les distances Cu1 – O varient de 1,9201 (12) Å à 2,3491 (11) Å, tandis que les distances Cu2 – O s'étendent de 1,9459 (11) Å à 2,2392 Å (Tableau II). Les angles O—Cu1—O sont compris entre 84,87 (4)° et 173,21 (5)°, tandis que les angles O—Cu2—O varient de 82,07(5)° à 171,82 (4)° (Tableau III).

Dans l'ensemble de la structure, le ligand (tcpa)²⁻ présente deux modes de coordination distincts, identifiés ci-après comme **tcpa₁** et **tcpa₂** (Schéma 1). Le ligand **tcpa₁** adopte un mode de coordination μ_2 -bismonodentate (η^1 - η^0 - μ^1)(η^0 - η^1 - μ^1)- μ_2 implique que deux groupements carboxylates se lient chacun à un atome métallique via un seul atome d'oxygène. L'un des atomes d'oxygène est impliqué dans la coordination, tandis que l'autre ne l'est pas. Ce mode de liaison relie deux centres métalliques, créant une structure de pont. Ce type de coordination est courant dans la chimie des complexes métalliques, notamment avec les complexes de cuivre (II), où il forme des réseaux tridimensionnels stables [34,35].

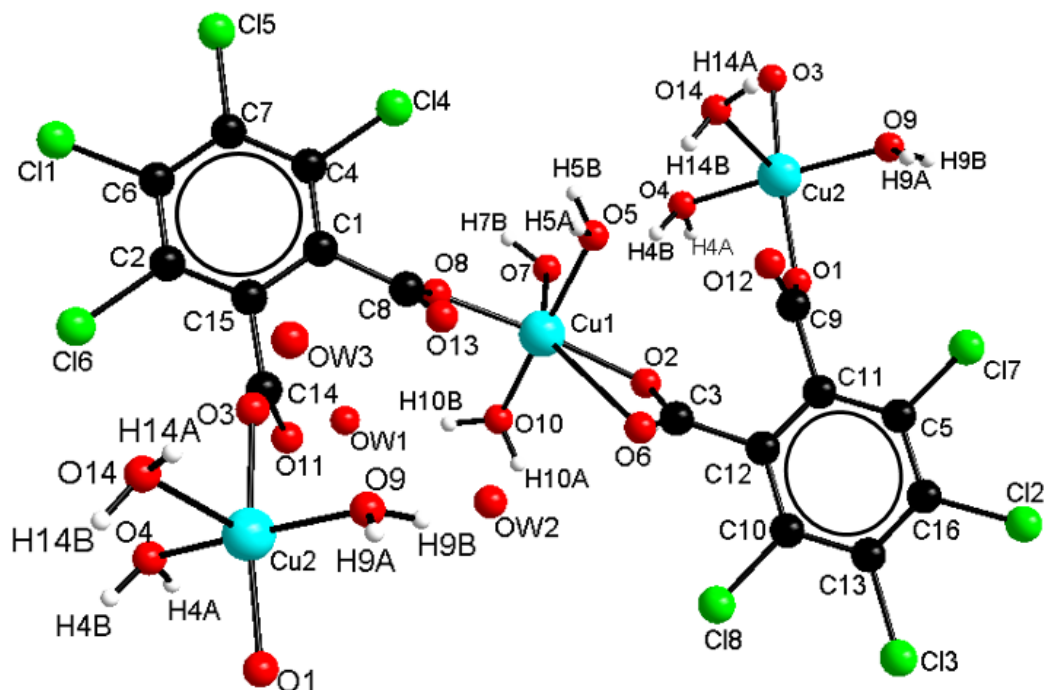


Figure 1: Représentation de l'unité asymétrique étendue du composé $\{[Cu_2(tcpa)_2(H_2O)_6] \cdot 3H_2O\}_\infty$.

Tableau II: Coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement isotropes ou équivalents isotropes ($\text{\AA}^2$)

	x	y	z	Uiso*/Ueq
Cu1	0,66678 (2)	0,80053 (2)	0,56642 (2)	0,00918 (4)
Cu2	0,78340 (2)	0,26292 (2)	0,53385 (2)	0,01000 (4)
Cl1	0,86501 (4)	0,52344 (4)	1,12927 (3)	0,01396 (7)
Cl2	0,66607 (4)	1,03861 (4)	-0,06437 (3)	0,01432 (7)
Cl3	0,55483 (4)	0,75480 (4)	-0,08178 (3)	0,01465 (7)
Cl4	0,93254 (4)	0,88902 (3)	0,89201 (3)	0,01241 (6)
Cl5	0,96412 (4)	0,80273 (3)	1,11808 (3)	0,01332 (7)
Cl6	0,76384 (4)	0,33560 (3)	0,90968 (3)	0,01296 (6)
Cl7	0,77399 (4)	1,20338 (3)	0,16389 (3)	0,01368 (7)
Cl8	0,57551 (4)	0,63857 (3)	0,12749 (3)	0,01385 (7)
O1	0,71241 (12)	1,13957 (10)	0,40054 (10)	0,01225 (18)
O2	0,62858 (11)	0,85094 (10)	0,42678 (9)	0,01066 (17)
O3	0,83137 (12)	0,39660 (11)	0,65711 (10)	0,0143 (2)
O4	0,63770 (12)	0,15834 (10)	0,61902 (10)	0,01311 (19)
H4A	0,553866	0,153292	0,594613	0,020*
H4B	0,633713	0,083742	0,605285	0,020*
O5	0,85155 (12)	0,94028 (11)	0,59660 (11)	0,0161 (2)
H5A	0,920299	0,913518	0,598650	0,024*
H5B	0,857758	0,979410	0,663314	0,024*
O6	0,75963 (14)	0,75180 (13)	0,35469 (11)	0,0187 (2)
O7	0,57061 (12)	0,92524 (11)	0,67182 (10)	0,01322 (19)
H7A	0,478348	0,894806	0,658123	0,020*
H7B	0,584945	0,922637	0,742131	0,020*
O8	0,70757 (13)	0,73523 (12)	0,69317 (10)	0,0150 (2)
O9	0,91060 (9)	0,37940 (7)	0,44389 (7)	0,0193 (2)

H9A	0,966183	0,355251	0,403119	0,029*
H9B	0,877503	0,418271	0,402039	0,029*
O10	0,47098 (7)	0,67955 (7)	0,54440 (8)	0,0172 (2)
H10A	0,452472	0,642810	0,475890	0,026*
H10B	0,463532	0,621920	0,583450	0,026*
O11	0,62204 (7)	0,41956 (6)	0,65816 (6)	0,0158 (2)
O12	0,88935 (10)	1,07270 (7)	0,40903 (9)	0,0194 (2)
O13	0,86885 (6)	0,67566 (5)	0,61292 (5)	0,0239 (3)
O14	0,95225 (10)	0,22481 (7)	0,62643 (9)	0,0318 (3)
H14A	1,035433	0,264025	0,603502	0,048*
H14B	0,939068	0,147564	0,609109	0,048*
C1	0,83012 (14)	0,65151 (13)	0,80143 (12)	0,0089 (2)
C2	0,80977 (14)	0,48896 (12)	0,90565 (12)	0,0094 (2)
C3	0,69172 (15)	0,81730 (13)	0,34718 (12)	0,0104 (2)
C4	0,88274 (14)	0,73617 (12)	0,89849 (12)	0,0090 (2)
C5	0,71681 (14)	1,04721 (13)	0,15536 (12)	0,0093 (2)
C6	0,85710 (15)	0,57299 (13)	1,00413 (12)	0,0099 (2)
C7	0,89779 (14)	0,69764 (13)	0,99947 (12)	0,0095 (2)
C8	0,80273 (16)	0,69071 (13)	0,69323 (12)	0,0112 (2)
C9	0,78088 (14)	1,07538 (13)	0,36202 (12)	0,0096 (2)
C10	0,62923 (15)	0,79449 (13)	0,13937 (12)	0,0102 (2)
C11	0,72160 (14)	0,99541 (13)	0,25035 (12)	0,0090 (2)
C12	0,68018 (14)	0,86880 (13)	0,24245 (11)	0,0089 (2)
C13	0,62118 (15)	0,84625 (13)	0,04396 (12)	0,0105 (2)
C14	0,74451 (15)	0,43947 (13)	0,69796 (12)	0,0105 (2)
C15	0,79811 (14)	0,52794 (12)	0,80496 (12)	0,0091 (2)
C16	0,66840 (15)	0,97282 (14)	0,05227 (12)	0,0108 (2)
OW1	0,4178 (3)	0,5249 (2)	0,6886 (2)	0,0307 (7)
OW2	0,2548 (4)	0,4809 (3)	0,6044 (3)	0,0195 (8)
OW3	0,1605 (12)	0,4592 (10)	0,6054 (10)	0,029 (3)

Tableau II: Longueurs des liaisons cuivre-oxygène (Å) et angles de liaison sélectionnés (°) avec leurs écarts types dans la structure $\{[\text{Cu}_2(\text{tcpa})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_\infty$.

Polyèdre de coordination du Cuivre			
Cu1 – O8	1,9201 (12)	Cu2 – O3	1,9459 (11)
Cu1 – O2	1,9531 (11)	Cu2 – O1	1,9571 (11)
Cu1 – O10	1,9597	Cu2 – O4	1,9785 (11)
Cu1 – O5	1,9758 (12)	Cu2 – O9	1,9956
Cu1 – O7	2,3491 (11)	Cu2 – O14	2,2392
O2—Cu1—O5	90,92 (5)	O1 ⁱ —Cu2—O4	90,84 (5)
O2—Cu1—O7	93,57 (4)	O1 ⁱ —Cu2—O9	89,73 (4)
O2—Cu1—O10	87,52 (4)	O1 ⁱ —Cu2—O14	107,61 (4)
O5—Cu1—O7	86,82 (5)	O3—Cu2—O1 ⁱ	170,32 (5)
O8—Cu1—O2	173,21 (5)	O3—Cu2—O4	89,31 (5)
O8—Cu1—O5	91,23 (6)	O3—Cu2—O9	88,77 (4)
O8—Cu1—O7	92,98 (5)	O3—Cu2—O14	82,07 (5)
O8—Cu1—O10	91,29 (5)	O4—Cu2—O9	171,82 (4)
O10—Cu1—O5	171,43 (4)	O4—Cu2—O14	90,13 (4)
O10—Cu1—O7	84,87 (4)	O9—Cu2—O14	97,5
Codes de symétrie : (i) x, y-1, z			

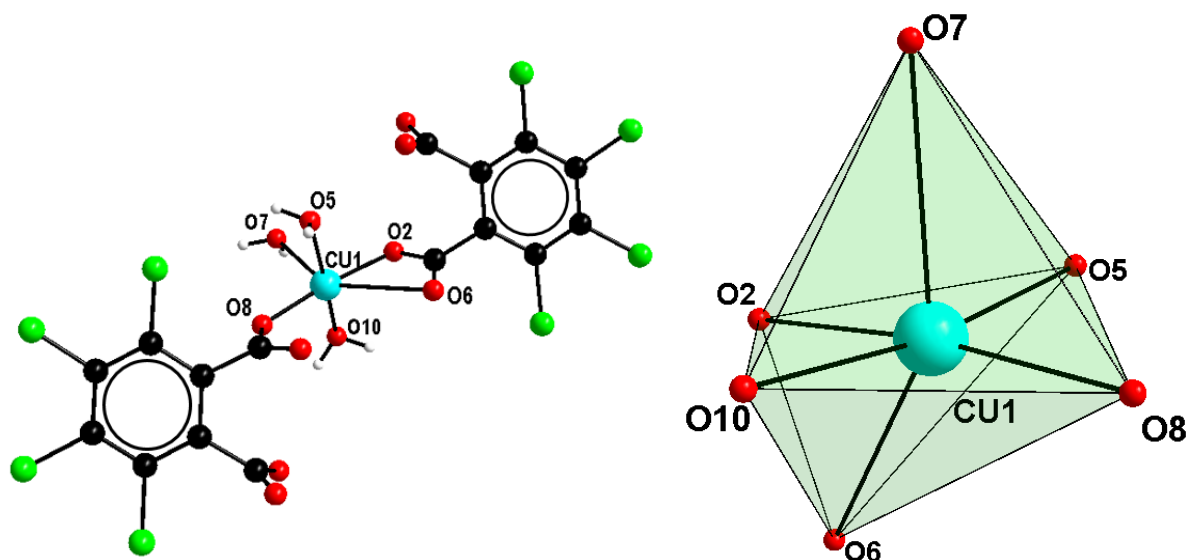


Figure 2: Polyèdre de coordination des ions $(Cu1)^{2+}$ (à gauche) et environnement des ions $(Cu1)^{2+}$ (à droite) dans $\{[Cu_2(tcpa)_2(H_2O)_6] \cdot 3H_2O\}_\infty$.

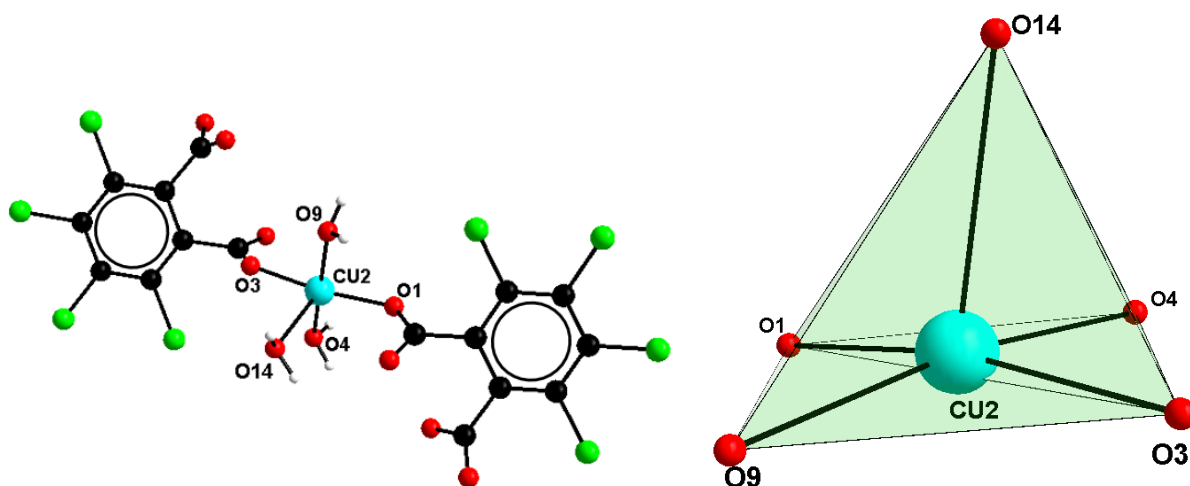


Figure 3: Polyèdre de coordination des ions Cu_2^{2+} (à gauche) et environnement des ions $(Cu2)^{2+}$ (à droite) dans $\{[Cu_2(tcpa)_2(H_2O)_6] \cdot 3H_2O\}_\infty$.

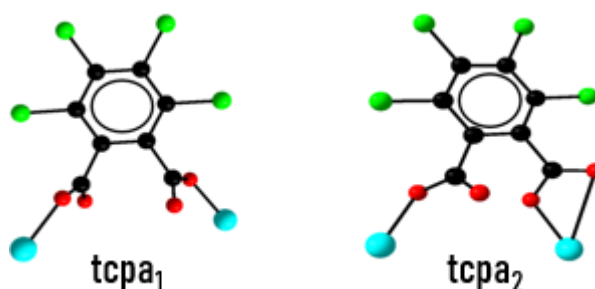


Schéma 1 : Modes de coordination du ligand $(tcpa)^{2-}$ dans le composé $\{[Cu_2(tcpa)_2(H_2O)_6] \cdot 3H_2O\}_\infty$.

Le ligand **tcpa₂**, quant à lui, adopte un mode de coordination μ_2 -monodentate et bidentate chélatant $(\eta^1-\eta^0-\mu_1)(\eta^1-\eta^1-\mu_1)-\mu_2$. Un groupe carboxylate se lie à un centre métallique via un seul atome d'oxygène (monodentate), tandis que l'autre se lie à deux atomes d'oxygène (bidentate chélatant), formant un ligand

tridentate. Ce ligand se lie avec deux centres métalliques, créant une structure de pont. Ce type de coordination est courant dans les complexes métalliques, où il favorise la stabilité et la formation de structures complexes [36].

La structure est construite par des chaînes infinies en

zig-zag se développant suivant l'axe $\vec{b}$ (Figure 4). Dans cette configuration, chaque chaîne peut être perçue comme un motif composé de deux chaînes identiques qui s'unissent pour former une structure dimérique. Les interactions entre les chaînes sont stabilisées par les liaisons chlorées reliant les unités répétitives (Figure 5). Cette disposition aboutit à un motif tridimensionnel qui combine des interactions métalliques et des liaisons chimiques directionnelles. Les atomes de chlore, situés en périphérie des cycles aromatiques du ligand tétrachlorophthalate, jouent un

rôle clé dans la structure cristalline. Leur nature électroattractrice modifie la densité électronique, influençant la coordination avec les ions Cu(II). Ils peuvent participer à des interactions halogènes faibles (C–Cl $\cdots$ O ou C–Cl $\cdots$ π) [37-39], renforçant la stabilité du réseau cristallin (Figure 5). Leur encombrement stérique contribue à l'organisation spatiale des couches, selon un agencement régulier le long de l'axe cristallographique $\vec{a}$. Ainsi, les atomes de chlore influencent à la fois la géométrie, la stabilité et les propriétés de la molécule.

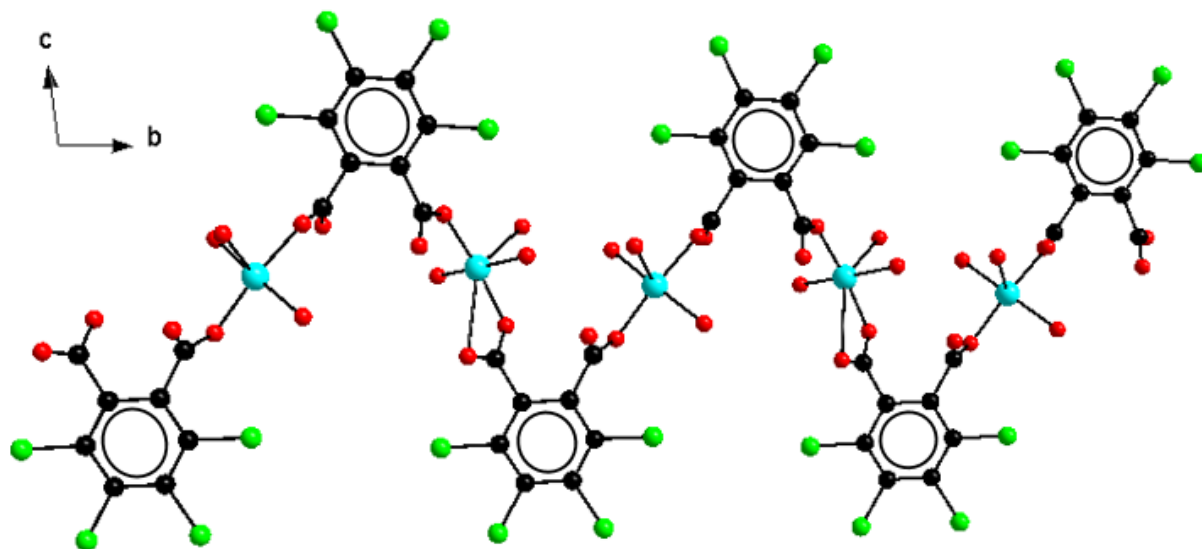


Figure 4: Représentation de la chaîne mononucléaire en zig-zag $\{[Cu_2(tcpa)_2(H_2O)_6] \cdot 3H_2O\}_\infty$.

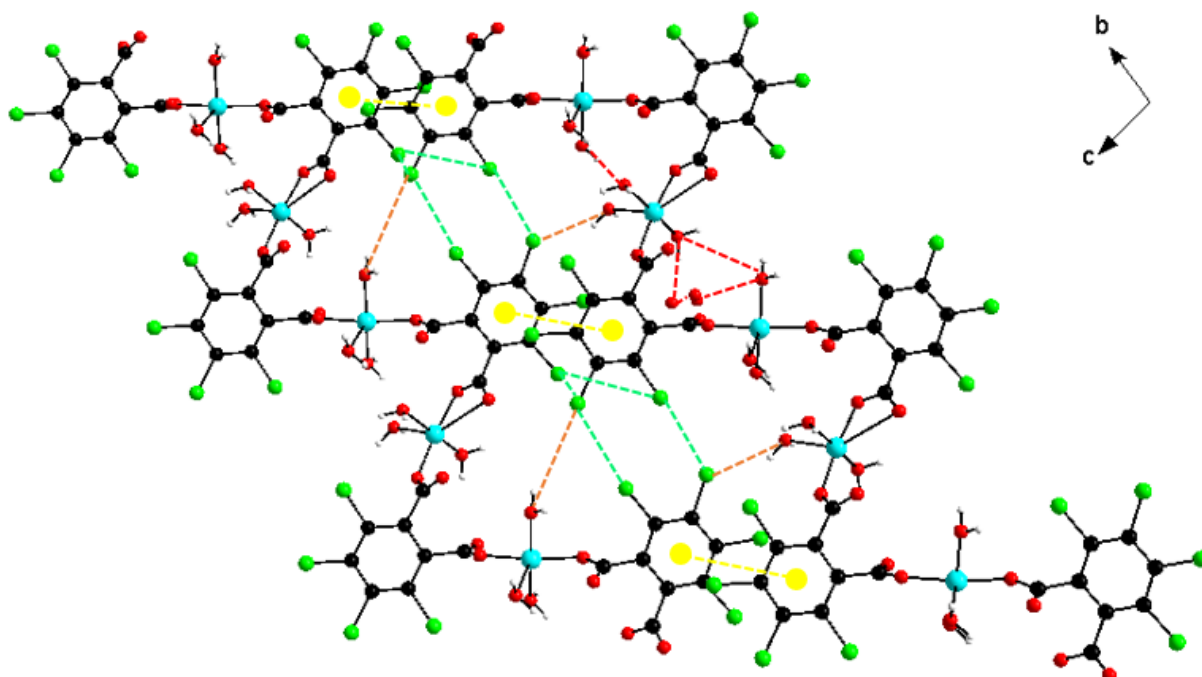


Figure 5: Vue en projection selon l'axe $\vec{a}$ de la structure tridimensionnelle du composé $\{[Cu_2(tcpa)_2(H_2O)_6] \cdot 3H_2O\}_\infty$, montrant les interactions entre les chaînes infinies et les ligands tétrachlorophthalates.

La stabilité de l'empilement cristallin est assurée par **des liaisons hydrogène**, impliquant des molécules d'eau de coordination, **des interactions $\pi-\pi$** , présentes entre les cycles phényles adjacents et **des liaisons halogènes**, qui créent un espace relativement grand entre les plans moléculaires (Figure 5). Les interactions halogènes, bien que plus faibles que les liaisons hydrogène ou les interactions $\pi-\pi$, jouent un rôle significatif dans les réseaux cristallins. Des distances typiques $d_{\text{Cl}-\text{Cl}}$, de l'ordre de 3,5 à 4,0 Å^[40], sont observées pour ces interactions.

Les ions Cu(II) appartenant à une même chaîne

moléculaire sont très proches les uns des autres, avec des distances comprises entre 5 Å et 7 Å. En revanche, les distances intermoléculaires les plus longues entre les ions Cu(II) de deux chaînes moléculaires adjacentes sont supérieures à 10 Å (Figure 6).

La structure se présente sous la forme d'une juxtaposition de chaînes infinies en zig-zag, stabilisées par des interactions métalliques et supramoléculaires. Les plans moléculaires, ornés d'atomes de chlore, modulent à la fois les propriétés électroniques et l'organisation cristallographique (Figure 7).

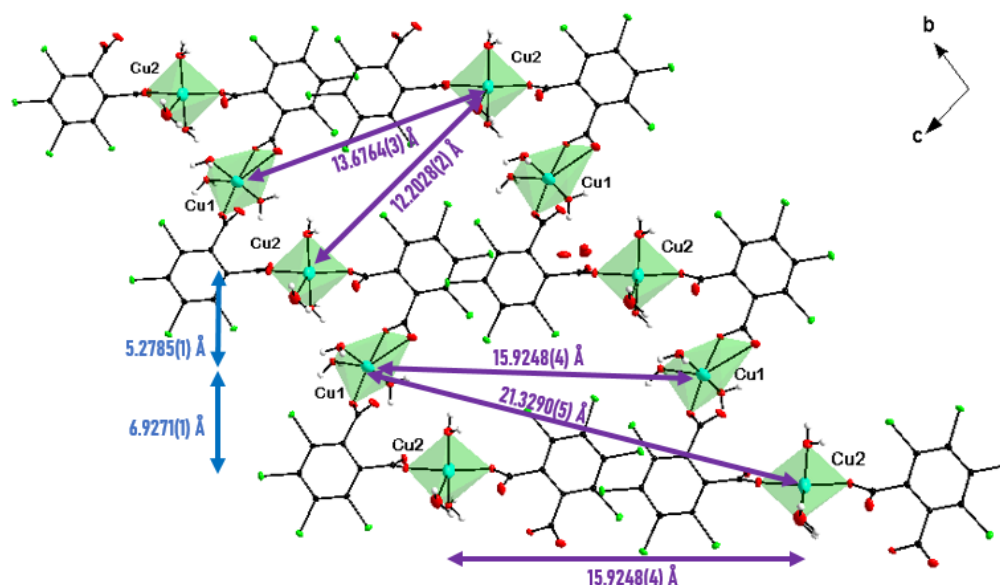


Figure 6: Distances intermoléculaires entre les ions métalliques appartenant à une même chaîne moléculaire et à deux chaînes adjacentes dans $\{[\text{Cu}_2(\text{tcpa})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_\infty$.

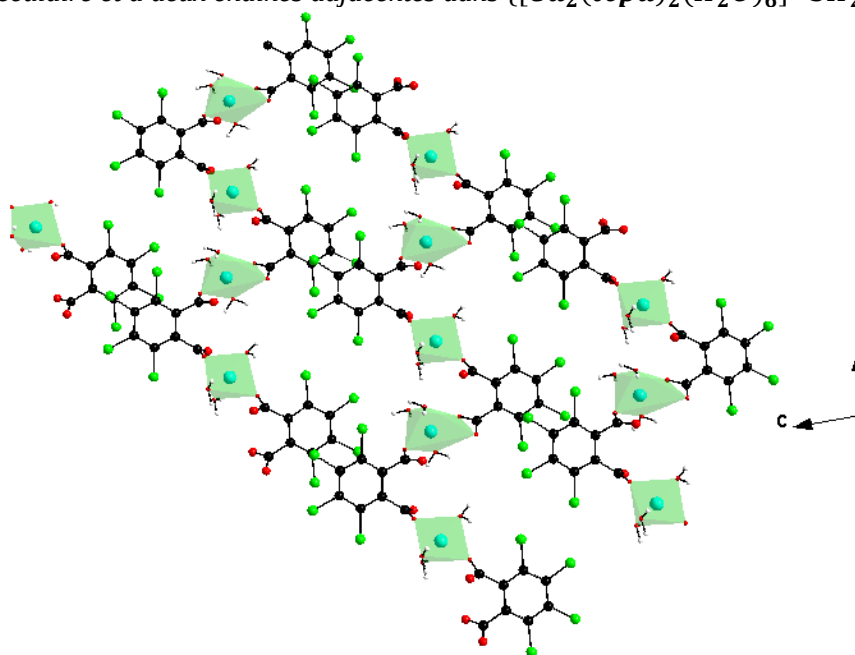


Figure 7: Représentation cristallographique étendue du polymère de coordination $\{[\text{Cu}_2(\text{tcpa})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ montrant l'organisation tridimensionnelle le long de l'axe cristallographique $\vec{a}$.

4. Conclusion

La synthèse du polymère de coordination $\{[Cu_2(tcpa)_2(H_2O)_6] \cdot 3H_2O\}_\infty$ démontre la capacité des ligands tétrachlorophthalates à former des réseaux de coordination tridimensionnels avec des ions Cu(II). Les résultats montrent que les substituants chlorés dans le ligand jouent un rôle important dans la stabilisation du polymère, en influençant à la fois les interactions métalliques et les interactions halogènes. Ce travail, en mettant en évidence les relations entre la structure cristalline, les modes de coordination des ligands tétrachlorés et les propriétés physiques obtenues, ouvre la voie à l'exploration de nouveaux matériaux fonctionnels. Il pourrait ainsi contribuer au développement de matériaux organiques et inorganiques avancés, notamment pour des applications dans le stockage d'énergie, la catalyse et d'autres domaines technologiques.

5. Références bibliographiques

- [1] Zhou, H.-C. & Kitagawa, S. "Functional Porous Materials for Energy Applications." *Chem. Soc. Rev.*, (2014) 43, 5415.
- [2] Zhou, H.-C., Long, J.-R., & Yaghi, O.-M. "Introduction to Metal-Organic Frameworks." *Chem. Rev.*, (2012), 112, 673.
- [3] Chen, L., Chen, Q., Wu, M., Jiang, F., & Hong, M. "Metal-Organic Frameworks for Photocatalytic Applications." *Acc. Chem. Res.*, (2015), 48, 201.
- [4] Wang, C., Zhang, T., & Lin, W. "Metal-Organic Frameworks for Catalysis." *Chem. Rev.*, (2012), 112, 1084.
- [5] Cui, Y., Yue, Y., Qian, G., & Chen, B. "Luminescent Metal-Organic Frameworks for Chemical Sensing." *Chem. Rev.*, (2012), 112, 1126.
- [6] Zhang, W., & Xiong, R.-G. "Ferroelectric Metal-Organic Frameworks." *Chem. Rev.*, (2012), 112, 1163.
- [7] Hoskins, B.-F., & Robson, R. "Design and Construction of Coordination Polymers." *J. Am. Chem. Soc.*, (1990), 112, 1546.
- [8] Sun, W.-Y., Kusakawa, T., & Fujita, M. "Synthesis of Supramolecular Complexes." *J. Am. Chem. Soc.*, (2002), 124, 11570.
- [9] Zhou, R.-Q., Sakurai, H., & Xu, Q. "Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks." *Angew Chem. Int. Ed.*, (2006), 45, 2542.
- [10] Zheng, Y.-Z., Tong, M.-L., Xue, W., Zhang, W.-X., Chen, X.-M., Grandjean, F., & Long, G.-J. "Magnetic Properties of Metal-Organic Frameworks." *Angew Chem. Int. Ed.*, (2007), 46, 6076.
- [11] Gai, Y.-L., Jiang, F.-L., Xiong, K.-C., Chen, L., Yuan, D.-Q., Zhang, L.-J., Zhou, K., & Hong, M.-C. "Crystal Growth of Metal-Organic Frameworks." *Cryst. Growth Des.*, (2012), 12, 2079.
- [12] Li, C.-P., & Du, M. "Coordination Polymers with Porous Properties." *Chem. Commun.*, (2011), 5958.
- [13] Long, L.-S. "Recent Advances in Supramolecular Chemistry." *CrystEngComm*, (2010), 1354.
- [14] Zhou, H.-C., Long, J.-R., & Yaghi, O.-M. "Reticular Chemistry: Foundations and Applications." *Chem. Rev.*, (2012), 112, 673.
- [15] Huang, F.-P., Tian, J.-L., Chen, G.-J., Li, D.-D., Gu, W., Liu, X., Yan, S.-P., Liao, D.-Z., & Cheng, P. "Synthesis and Structure of Metal-Organic Frameworks." *CrystEngComm*, (2010), 12, 1269.
- [16] Guo, F., Wang, F., Yang, H., Zhang, X., & Zhang, J. "Functional Inorganic Frameworks for Energy Storage." *Inorg. Chem.*, (2012), 51, 9677.
- [17] Han, M.-L., Duan, Y.-P., Li, D.-S., Wang, H.-B., Zhao, J., & Wang, Y.-Y. "Metal-Organic Frameworks for Gas Separation." *Dalton Trans.*, (2014), 43, 15450.
- [18] Wilson, J.-A., Uebler, J.-W., & LaDuca, R.-L. "Structure of Coordination Polymers." *CrystEngComm*, (2013), 15, 5218.
- [19] Cui, Y., Li, B., He, H., & Zhou, W. "Metal-Organic Frameworks as Functional Materials in Environmental Applications." *Chem. Soc. Rev.*, (2016), 45(23), 5261-5294.
- [20] Tian, F., He, M.-Y., Huang, K.-L., Chen, Q., & Chen, S.-C. "Applications of Inorganic Frameworks in Catalysis." *Inorg. Chim. Acta*, (2014), 423, 168.
- [21] Chen, S.-C., Wang, X.-X., Luo, H.-K., He, M.-Y., Li, C.-P., & Chen, Q. "Design of Metal-Organic Frameworks with Unique Topologies." *Z. anorg. allg. Chem.*, (2014), 640, 1810.
- [22] Chen, S.-C., Zhang, Z.-H., Huang, K.-L., Chen, Q., He, M.-Y., Cui, A.-J., Li, C., Liu, Q., & Du, M. "Crystal Growth and Characterization of Novel Frameworks." *Cryst. Growth Des.*, (2008), 8, 3437.
- [23] Chen, S.-C., Zhang, Z.-H., Zhou, Y.-S., Zhou, W.-Y., Li, Y.-Z., He, M.-Y., Chen, Q., & Du, M. "Synthesis and Properties of Metal-Organic Frameworks." *Cryst. Growth Des.*, (2011), 11, 4190.
- [24] Bakalbassis, E.-G., Paschalidis, D.-G., Raptopoulou, C.-P., & Tangoulis, V. "Structural Aspects of Metal-Organic Frameworks." *Inorg. Chim.*, (1998), 37, 4735.
- [25] Cotton, F.-A., & Wilkinson, G. "Adv. Inorg. Chem." (1988). Wiley.
- [26] Desiraju, G.-R. "Supramolecular Chemistry: Where Are We and Where Are We Going?" *J. Am. Chem. Soc.*, (2013), 135(24), 9952–9967.
- [27] Cavallo, G. "Halogen Bonding in Supramolecular Chemistry." *Chem. Rev.*, (2016), 116(4), 2478–2601.
- [28] Aakeröy, C.-B., & Sinha, A.-S. "Design of Halogen Bonded Cocrystals." *Chem. Commun.*, (2017), 53(3), 376–383.
- [29] Politzer, P., Murray, J.-S., & Clark, T. "Theoretical Studies on Halogen Bonding." *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2010), 12(28), 7748–7757.
- [30] Sheldrick, G.-M. "SHELX 1 & SHELXTL: New Developments in Structure Solution and Refinement." *Acta Crystallogr. Sect. A*, (2008), 64, 112-122.
- [31] Dolomanov, O.-V., Bourhis, L.-J., Gildea, R.-J., Howard, J.-A.-K., & Puschmann, H. "OLEX2: A Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program." *J. Appl. Crystallogr.*, (2009), 42, 339-341.

- [32] Macrae, C.-F., Bruno, I.-J., & Chisholm, J.-A. "Mercury CSD 2.0: New Features for the Visualization and Investigation of Crystal Structures." *J. Appl. Crystallogr.*, (2008), 41, 466-470.
- [33] Klaus, B., & Diamond, G. "Crystal Impact: Advanced Software for Crystal Structure Analysis." *Crystal Impact GbR*. (2004).
- [34] Cotton, F.-A., & Wilkinson, G., *Adv. Inorg. Chem.*, (1988), Wiley.
- [35] Yang, S., & Jones, M.-O. "Recent Developments in the Chemistry of Inorganic Frameworks." *Dalton Trans.*, (2007), 2007(2), 235-254.
- [36] Li, J.-R., Sculley, J., & Zhou, H.-C. "Metal-Organic Frameworks for Gas Storage and Separation." *Chem. Rev.*, (2012), 112(2), 869-932.
- [37] Desiraju, G.-R. "Supramolecular Chemistry: Where Are We and Where Are We Going?" *J. Am. Chem. Soc.*, (2013), 135(24), 9952–9967.
- [38] Cavallo, G. "Halogen Bonding in Supramolecular Chemistry." *Chem. Rev.*, (2016), 116(4), 2478–2601.
- [39] Aakeröy, C.-B., & Sinha, A.-S. "Design of Halogen Bonded Cocrystals." *Chem. Commun.*, (2017), 53(3), 376–383.
- [40] Politzer, P., Murray, J.-S., & Clark, T. "Theoretical Studies on Halogen Bonding." *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2010), 12(28), 7748–7757.