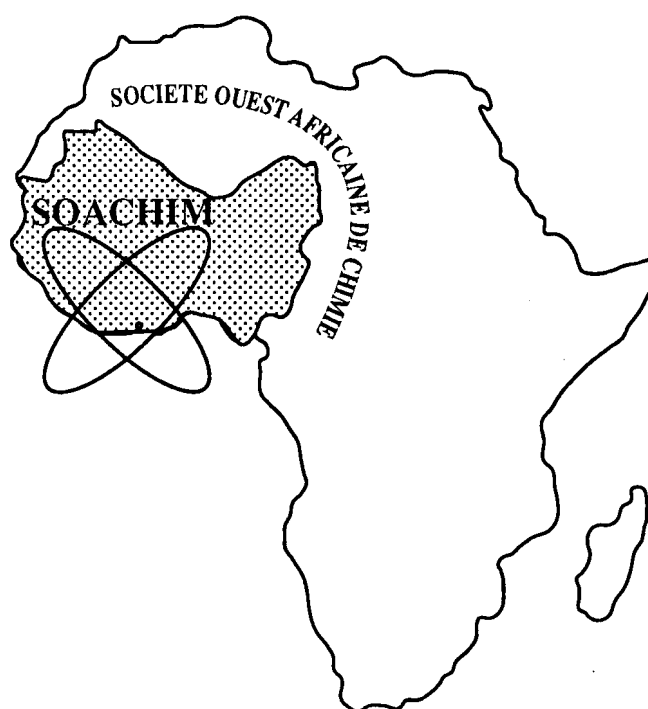


# *Synthèse et caractérisation structurale d'un nouveau polymère de coordination à base de cuivre (II) et du ligand 2,4-Pyridinedicarboxylate*

**Fallou Ngom, Albert Manga Badiane, Insa Badiane, Ibrahima Goudiaby, Abdou Mbaye, Carole Daiguebonne, Magatte Camara and Olivier Guillou**

*Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie*  
*J. Soc. Ouest-Afr. Chim. (2025), 054 : 1 - 9*  
30<sup>ème</sup> 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 caractérisation structurale d'un nouveau polymère de coordination à base de cuivre (II) et du ligand 2,4-Pyridinedicarboxylate**

**Fallou Ngom<sup>[a]</sup>, Albert Manga Bandiane<sup>[a]</sup>, Insa Badiane<sup>[a]</sup>, Ibrahima Goudiaby<sup>[a]</sup>, Abdou Mbaye<sup>[a]</sup>, Carole Daigebonne<sup>[b]</sup>, Magatte Camara<sup>[a]\*</sup> and Olivier Guillou<sup>[b,c]\*</sup>**

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

<sup>[b]</sup> Univ Rennes, INSA Rennes, CNRS UMR 6226 "Institut des Sciences Chimiques de Rennes", 35708 Rennes, France.

<sup>[c]</sup> Institut Universitaire de France, 1 rue Descartes, 75005 Paris, France

*(Reçu le 10/02/2025– Accepté après corrections le 1/04/2025)*

**Résumé :** Le polymère de coordination  $[\text{Cu}(2,4\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$ , est obtenu par diffusion lente en milieu gel du sel de sodium de l'acide 2,4-pyridinedicarboxylique (2,4-H<sub>2</sub>pdc) et du nitrate de cuivre. Ce composé cristallise dans le système orthorhombique, groupe d'espace  $P2_12_12_1$  (n° 19) avec  $a = 6,6468(13) \text{ \AA}$ ,  $b = 7,3852(14) \text{ \AA}$ ,  $c = 17,600(4) \text{ \AA}$ ,  $V = 863,95(3) \text{ \AA}^3$  et  $Z = 4$ . Chaque ion  $\text{Cu}^{2+}$  est au centre d'une pyramide à base carrée légèrement distordue construite par deux atomes d'oxygène provenant de molécules d'eau de coordination, un atome d'azote et deux atomes d'oxygène provenant de deux ligands 2,4-pdc<sup>2-</sup>. La structure cristalline consiste en une juxtaposition de chaînes moléculaires se propageant selon ( $\vec{a}$ ). Les interactions intermoléculaires ont été analysées en utilisant l'approche de la surface de Hirshfeld.

**Mots-clés :** Cu(II); structure cristalline; polymères de coordination ; acide 2,4-pyridinedicarboxylique, surface de Hirshfeld.

## **Synthesis and structural characterization of a new coordination polymer based on copper (II) and the ligand 2,4-Pyridinedicarboxylate**

**Abstract:** The coordination polymer  $[\text{Cu}(2,4\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$  is obtained by slow diffusion in a gel medium of the sodium salt of 2,4-pyridinedicarboxylic acid (2,4-H<sub>2</sub>pdc) and copper nitrate. This compound crystallises in the orthorhombic system, space group  $P2_12_12_1$  (n° 19) with  $a = 6.6468(13) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.3852(14) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.600(4) \text{ \AA}$ ,  $V = 863,95(3) \text{ \AA}^3$  and  $Z = 4$ . Each  $\text{Cu}^{2+}$  ion is located at the centre of a slightly distorted square-based pyramid built by two oxygen atoms from coordinating water molecules, one nitrogen atom and two oxygen atoms from two 2,4-pdc<sup>2-</sup> ligands. The crystal structure consists of a juxtaposition of molecular chains propagating parallel to axis ( $\vec{a}$ ). Intermolecular interactions were analyzed using the Hirshfeld surface approach.

**Keywords :** Cu(II) ; crystal structure; coordination polymers, 2,4-pyridinedicarboxylic acid, Hirshfeld surface.

---

\* Corresponding author: [mcamara@univ-zig.sn](mailto:mcamara@univ-zig.sn) , [olivier.guillou@insa-rennes.fr](mailto:olivier.guillou@insa-rennes.fr)

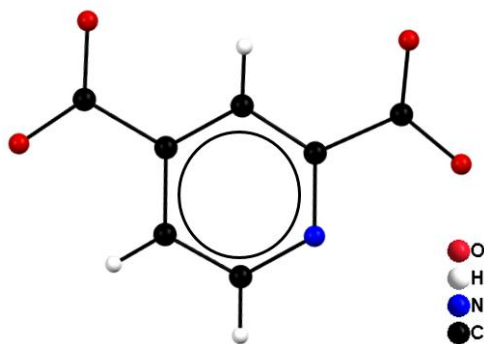
### 1. Introduction

Les composés de coordination des métaux de transition sont au cœur de nombreuses recherches en chimie inorganique en raison de leur capacité à former des structures variées avec des propriétés physico-chimiques distinctes et des applications potentielles dans divers domaines<sup>[1]</sup>. Parmi ces composés, ceux formés avec le cuivre(II) sont particulièrement étudiés en raison de leurs caractéristiques spectroscopiques et magnétiques intéressantes, ainsi que de leur pertinence biologique et catalytique<sup>[2,3]</sup>.

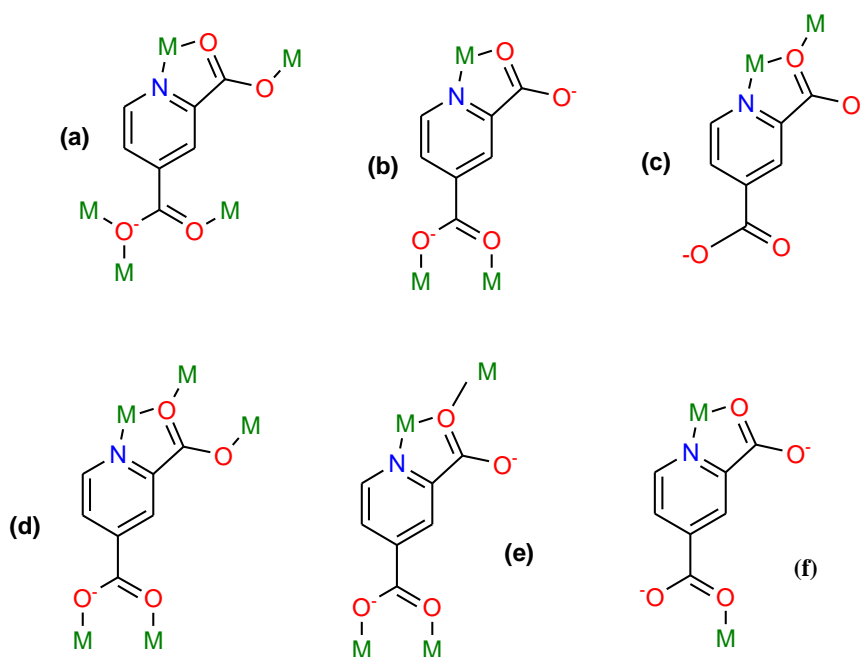
Le polymère de coordination  $[\text{Cu}(2,4\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$  représente un exemple remarquable de coordination entre l'ion cuivre(II) et le ligand 2,4-pyridinedicarboxylate (2,4-pdc<sup>2-</sup>). Ce

ligand possède plusieurs sites de coordination (Schéma 1), permettant la formation de composés de coordination stables présentant diverses géométries et des propriétés uniques<sup>[4,5]</sup>.

Les ligands dicarboxylates, tels que le 2,4-pyridinedicarboxylate, sont d'un intérêt particulier en chimie de coordination pour leur capacité à offrir plusieurs sites de coordination (Schéma 2). Ces ligands permettent la formation de structures polymériques<sup>[6,7]</sup>. Le ligand (2,4-pdc)<sup>2-</sup> est particulièrement utile car il peut se lier aux ions métalliques via ses groupes carboxylates et l'atome d'azote de la pyridine, créant ainsi des liaisons robustes et des géométries de coordination intéressantes<sup>[8-10]</sup>.



**Schéma 1 :** Ligand 2,4-pyridinedicarboxylate (2,4-pdc<sup>2-</sup>).



**Schéma 2:** Modes de coordination possibles du ligand 2,4-pyridinedicarboxylate.

## 2. Partie expérimentale

### 2.1. Synthèse

L'acide 2,4-Pyridinedicarboxylique, le nitrate de cuivre (II), et l'hydroxyde de sodium ont été achetés chez Aldrich Chemical Compagny. Tous ces réactifs ont été utilisés sans purification supplémentaire.

Le composé a été synthétisé en ajoutant de la pyridine-2,4-dicarboxylate de sodium (0,0531 g, 0,25 mmol) à une solution de gel agar-agar à 0,3 % (0,3 g dans 100 mL) portée à ébullition sous agitation magnétique dans un tube à essai. Après gélification et ajout d'une solution aqueuse de nitrate de cuivre,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (10 mL, 0,0604 g, 0,25 mmol), des monocristaux bleus ont été obtenus à l'interface gel/solution après 19 jours.

### 2.2. Étude cristallographique et détermination structurale

Le monocristal sélectionné pour l'étude structurale présente la forme d'un prisme régulier avec de dimensions  $0,17 \times 0,15 \times 0,07 \text{ mm}^3$ . Les intensités des réflexions ont été mesurées à une température de 150 K à l'aide d'un diffractomètre D8 VENTURE Bruker AXS équipé d'un détecteur de type KM4CCD/SAPPHIRE. La source de rayonnement utilisée était le  $\text{MoK}_\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) avec un monochromateur à lame de graphite. L'angle

maximum de mesure était  $\theta = 27,5^\circ$ .

Seules les réflexions dont l'intensité satisfaisait au test  $I > 2\sigma(I)$  ont été retenues pour l'analyse. Au total, 1864 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<sup>[11]</sup>. 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  $\mu = 2,54 \text{ mm}^{-1}$ .

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)<sup>[12]</sup> inclus dans la suite de programmes WinGX<sup>[13]</sup>. Après plusieurs cycles d'affinement, les facteurs résiduels non pondérés  $R_1$  et pondérés  $wR_2$  se sont stabilisés respectivement à des valeurs de 0,036 et 0,097.

Les programmes Mercury<sup>[14]</sup> et Diamond<sup>[15]</sup> ont été utilisés pour la modélisation, permettant ainsi une visualisation détaillée de la structure du polymère de coordination  $[\text{Cu}(2,4\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$ . Les conditions d'enregistrement et d'affinement de la structure sont résumées dans le Tableau I. Les positions atomiques, les longueurs de liaison et les angles sélectionnés sont rassemblés dans les Tableaux II et III.

**Tableau I** : Données cristallographiques relatives à l'enregistrement du composé  $[\text{Cu}(2,4\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$ .

Molecular formula	$\text{C}_7\text{H}_7\text{CuNO}_6$
Formula weight ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	264.68
Crystal size ( $\text{mm}^3$ )	$0.17 \times 0.15 \times 0.07$
System	orthorhombic
Space-group	$P2_12_12_1$ ( $n^\circ 19$ )
$a$ ( $\text{\AA}$ )	6.6468(13)
$b$ ( $\text{\AA}$ )	7.3852(14)
$c$ ( $\text{\AA}$ )	17.600(4)
$V$ ( $\text{\AA}^3$ )	863.95(3)
$Z$	4
$D_{\text{calcd}}$ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	2.035
$F(000)$	220
$\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	2.54
Radiation	$\text{MoK}_\alpha$ ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ )
$hkl$ Range	$-17 \leq h \leq 8$ ; $-9 \leq k \leq 9$ ; $-22 \leq l \leq 22$
$\theta$ Range ( $^\circ$ )	$3.0 \leq \theta \leq 27.5$
No. of measured, independent and observed [ $I > 2\sigma(I)$ ] reflections	5866, 1864, 1751
Parameters refined	149
$R$ (%)	3.60
$R_w$ (%)	9.7
Goodness-of-fit	0.95
Final shift/error	0
Largest diff peak/hole/ $e \text{ \AA}^{-3}$	0.47; -0.60
CCDC reference number	2166210
$^a R = \Sigma[ F_o  -  F_c ] / \Sigma F_o $ $^b R_w = [\Sigma w( F_o  -  F_c )^2 / \Sigma w F_o ^2]^{1/2}$ $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0650 \times P)^2 + 42.0485 \times P]$ avec $P = (F_o^2 + 2 \times F_c^2) / 3$ .	

**Tableau II** : Positions atomiques dans le composé  $[\text{Cu}(2,4\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_2]_{\infty}$ .

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>Uiso*/Ueq</i>
Cu1	0,64891 (9)	0,51128 (7)	0,56665 (3)	0,01125 (19)
O4	0,6743 (5)	0,5076 (5)	0,45626 (17)	0,0146 (7)
O6	0,3234 (6)	0,4200 (5)	0,5707 (2)	0,0173 (7)
H6A	0,257 (7)	0,516 (5)	0,572 (3)	0,021*
H6B	0,443 (4)	0,447 (8)	0,568 (4)	0,021*
O5	0,5719 (6)	0,7668 (5)	0,57084 (19)	0,0139 (7)
H5A	0,647 (8)	0,838 (7)	0,592 (3)	0,017*
H5B	0,551 (10)	0,799 (8)	0,5275 (17)	0,017*
O3	0,5629 (6)	0,7839 (5)	0,42185 (19)	0,0150 (7)
O2	0,7363 (6)	0,9770 (5)	0,14845 (18)	0,0157 (7)
N1	0,7964 (6)	0,5091 (6)	0,17779 (19)	0,0109 (7)
O1	0,7734 (6)	0,7443 (5)	0,06741 (19)	0,0158 (7)
C1	0,7485 (8)	0,6784 (7)	0,1980 (3)	0,0112 (9)
C2	0,6972 (8)	0,7255 (7)	0,2722 (3)	0,0120 (9)
H2	0,662138	0,846523	0,284864	0,014*
C5	0,7988 (8)	0,3785 (7)	0,2311 (3)	0,0139 (10)
H5	0,832327	0,258249	0,216700	0,017*
C7	0,6387 (8)	0,6316 (6)	0,4082 (3)	0,0120 (9)
C6	0,7517 (8)	0,8136 (7)	0,1336 (3)	0,0123 (9)
C4	0,7534 (9)	0,4148 (7)	0,3066 (3)	0,0161 (12)
H4	0,759327	0,321515	0,343665	0,019*
C3	0,6989 (9)	0,5903 (7)	0,3271 (3)	0,0135 (10)

**Tableau III** : Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) sélectionnés.

Cu1—O4	1,950 (3)	N1—C5	1,346 (6)
Cu1—O1 <sup>i</sup>	1,957 (4)	O1—C6	1,280 (6)
Cu1—O5	1,957 (4)	C1—C2	1,393 (6)
Cu1—N1 <sup>i</sup>	1,995 (3)	C1—C6	1,512 (6)
Cu1—O6	2,267 (4)	C2—C3	1,389 (6)
O4—C7	1,269 (6)	C5—C4	1,389 (7)
O3—C7	1,256 (6)	C7—C3	1,514 (7)
O2—C6	1,239 (6)	C4—C3	1,393 (7)
N1—C1	1,339 (7)		
O4—Cu1—O1 <sup>i</sup>	88,32 (14)	N1—C1—C2	122,7 (4)
O4—Cu1—O5	94,21 (14)	N1—C1—C6	114,5 (4)
O1 <sup>i</sup> —Cu1—O5	177,45 (15)	C2—C1—C6	122,8 (4)
O4—Cu1—N1 <sup>i</sup>	163,71 (17)	C3—C2—C1	118,0 (5)
O1 <sup>i</sup> —Cu1—N1 <sup>i</sup>	82,68 (17)	N1—C5—C4	121,7 (5)
O5—Cu1—N1 <sup>i</sup>	94,79 (16)	O3—C7—O4	126,4 (4)
O4—Cu1—O6	96,28 (15)	O3—C7—C3	117,8 (4)
O1 <sup>i</sup> —Cu1—O6	87,98 (15)	O4—C7—C3	115,7 (4)
O5—Cu1—O6	92,07 (15)	O2—C6—O1	126,2 (4)
N1 <sup>i</sup> —Cu1—O6	96,93 (15)	O2—C6—C1	118,9 (4)
C7—O4—Cu1	129,6 (3)	O1—C6—C1	114,8 (4)
C1—N1—C5	119,1 (4)	C5—C4—C3	119,0 (4)
C1—N1—Cu1 <sup>ii</sup>	112,0 (3)	C2—C3—C4	119,4 (4)
C5—N1—Cu1 <sup>ii</sup>	128,9 (4)	C2—C3—C7	120,6 (5)
C6—O1—Cu1 <sup>ii</sup>	114,9 (3)	C4—C3—C7	120,0 (4)

Codes de symétrie: (i)  $-x+3/2, -y+1, z+1/2$ ; (ii)  $-x+3/2, -y+1, z-1/2$ .

### 3. Résultats et Discussion

#### 3.1. Analyse structurale

Le composé cristallise dans le système orthorhombique avec comme groupe d'espace  $P2_12_12_1$ . La structure cristalline du composé  $[\text{Cu}(2,4\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$  est mono-dimensionnelle (1D). L'unité asymétrique contient un cation  $\text{Cu}^{2+}$ , un ligand 2,4-pyridinedicarboxylate ( $2,4\text{-pdc}^{2-}$ ) et deux molécules d'eau de coordination (Figure 1). Il n'y a pas de molécules d'eau de cristallisation.

L'ion métallique  $\text{Cu}^{2+}$  est pentacoordiné par deux atomes d'oxygène (O1 et O4) provenant de deux groupements carboxylates monodentates, un atome d'azote (N1) provenant du ligand 2,4-pyridinedicarboxylate, et deux atomes d'oxygène (O5 et O6) provenant de molécules d'eau de coordination (Figure 2a). L'environnement de coordination du  $\text{Cu}^{2+}$  présente une géométrie pyramidale à base quasi-carrée, formée par les atomes O1, O4, O5 et N1, avec la base coiffée par l'atome O6 (Figure 2b).

Les angles de liaison O—Cu1—O sont compris entre  $88,32(14)^\circ$  et  $177,45(15)^\circ$ , tandis que les angles O—Cu1—N1 varient de  $82,68(17)^\circ$  à  $163,71(17)^\circ$ , ce qui reflète la géométrie déformée de l'environnement de coordination (Tableau III).

Le ligand  $(2,4\text{-pdc})^{2-}$  adopte un mode de coordination  $\mu_2\text{-}(\eta_2\eta_1)$ , où il agit comme un ligand tridentate, pontant via un groupement carboxylate ( $\eta_1$ ) et formant un cycle à 5 membres avec le métal à travers l'oxygène O1 du deuxième groupement carboxylate et l'azote pyridinique N1 ( $\eta_2$ ) (Figure 2c). Les deux groupements carboxylates sortent du plan du noyau pyridine, formant un angle dièdre moyen de  $\tau = 18,90^\circ$  (Figure 3). Cette torsion est due à la contrainte imposée par l'azote pyridinique.

Les distances Cu-O varient entre 1,951(8) et 2,261(5) Å, tandis que la distance Cu-N1 est de 1,995(1) Å

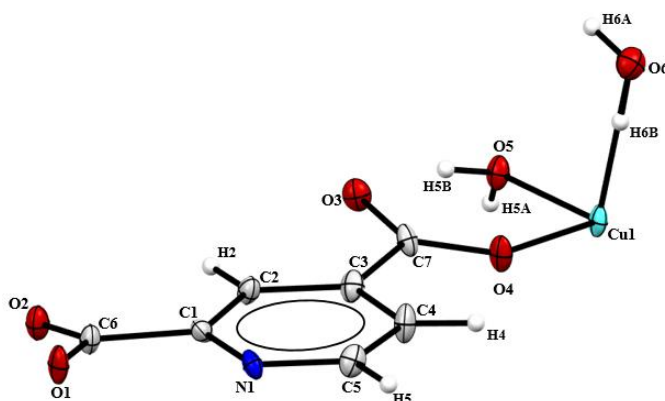
(Tableau III). Ces valeurs sont comparables à celles observées dans des complexes similaires tels que  $[\text{Cu}(3,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_2\cdot\text{H}_2\text{O}]$ ,  $[\text{Co}(3,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $[\text{Fe}(3,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_2]$  et  $[\text{Zn}(3,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_2]$  obtenus par voie hydrothermale<sup>[16-19]</sup> avec le ligand  $3,5\text{-pdc}^{2-}$  qui est un isomère de position du ligand  $2,4\text{-pdc}^{2-}$ .

La structure cristalline est composée de chaînes moléculaires se propageant selon l'axe  $\vec{a}$  (Figure 4). Les centres métalliques sont connectés par les ligands, et la distance entre les ions métalliques dans une même chaîne est de 8,9035(21) Å.

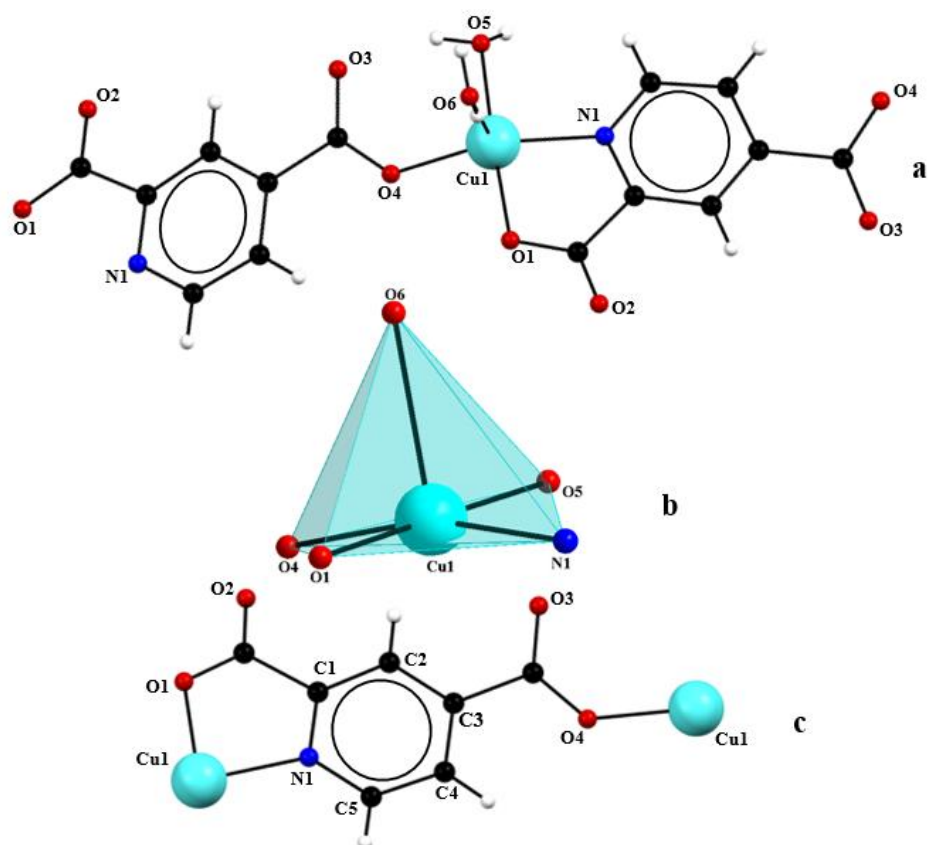
Ces chaînes sont répétées par symétrie grâce à l'axe hélicoïdal situé dans la direction cristallographique  $\vec{b}$ .

Dans la structure, les molécules d'eau de coordination se positionnent alternativement de part et d'autre de la chaîne moléculaire. L'empilement des chaînes du composé  $[\text{Cu}(2,4\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$  forme une structure lamellaire, où des chaînes polymériques parallèles sont stabilisées par des interactions inter-chaînes (Figure 5). Cette organisation régulière des chaînes et les interactions inter-chaînes renforcent la stabilité de l'empilement cristallin.

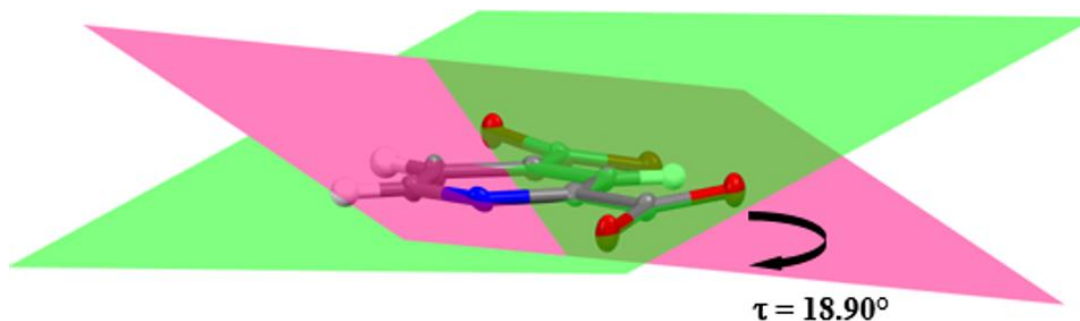
Dans la structure  $[\text{Cu}(2,4\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$ , les interactions  $\pi\text{-}\pi$  se produisent entre les cycles aromatiques des ligands 2,4-pyridinedicarboxylate ( $2,4\text{-pdc}^{2-}$ ), avec des distances d'environ 4,968 Å et 4,970 Å largement supérieure aux valeurs des interactions de Felicité Majoumo-Mbe et *al*<sup>[20]</sup>. Ces interactions sont très faibles mais qui pourraient participer à la stabilisation de la structure (Figure 6). Ces cycles aromatiques sont empilés de manière décalée, réduisant les répulsions électrostatiques et renforçant la cohésion de l'empilement cristallin.



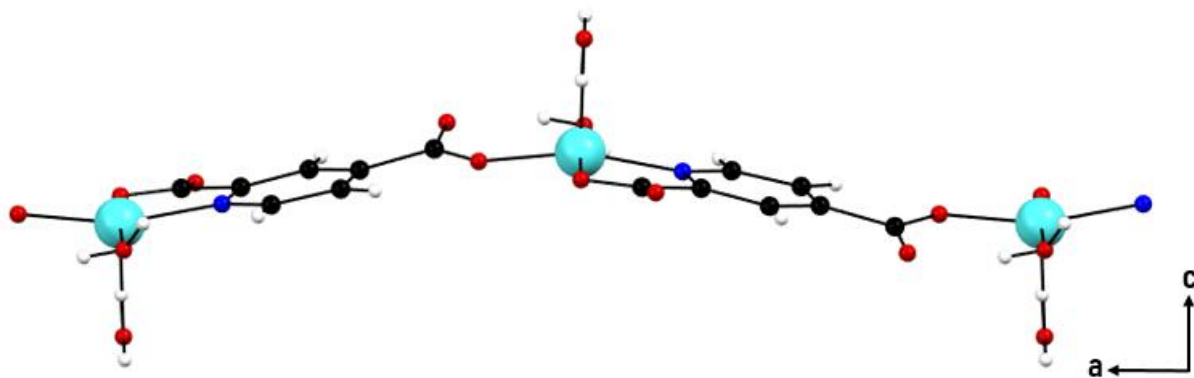
**Figure 1:** Représentation de l'unité asymétrique du composé  $[\text{Cu}(2,4\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$ .



**Figure 2:** Environnement (a), polyèdre de coordination du cation métallique  $\text{Cu}^{2+}$ (b) et mode de coordination du ligand 2,4-pyridinedicarboxylate (c) dans  $[\text{Cu}(2,4\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_2]_{\infty}$ .



**Figure 3 :** Angle dièdre ente les groupements carboxylates de 2,4-pdc<sup>2-</sup> dans  $[\text{Cu}(2,4\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_2]_{\infty}$ .



**Figure 4:** Vue en projection suivant  $\vec{b}$  d'une chaîne moléculaire de  $[\text{Cu}(2,4\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_2]_{\infty}$ .

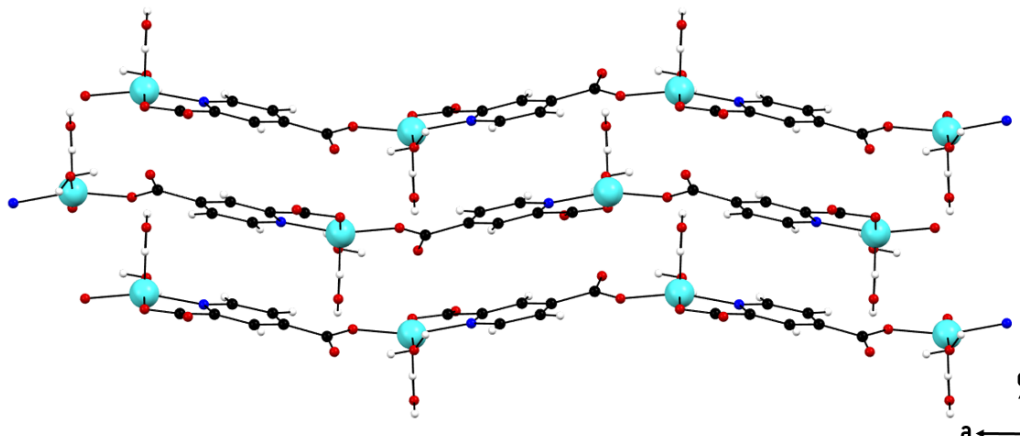


Figure 5 : Vue de projection d'une maille unitaire étendue de  $[\text{Cu}(2,4\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$ .

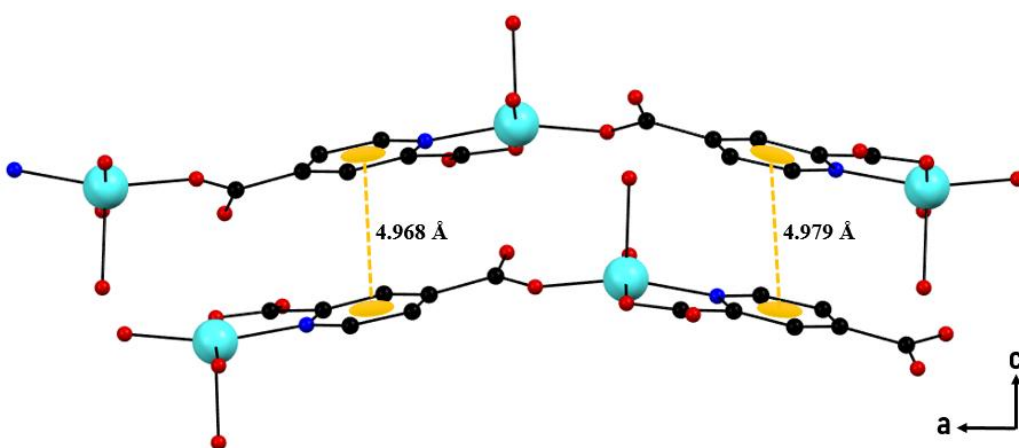


Figure 6: Représentation des interactions de type  $\pi\text{-}\pi$  dans  $[\text{Cu}(2,4\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$ .

### 3.2. Analyse de la surface de Hirshfeld

La surface de Hirshfeld est un outil clé pour visualiser les interactions intermoléculaires dans une structure cristalline<sup>[21]</sup>. Elle délimite une molécule en fonction de sa distribution électronique par rapport aux molécules voisines. Dans la pratique, une surface typique de Hirshfeld est représentée par des dizaines de milliers de points de surface obtenus par triangulation, et deux paramètres fournissent des informations sur les distances de contact pertinentes à partir de chaque point (Figure 7) :

di : distance entre surface et l'atome le plus proche à l'intérieur de la surface ;

de: distance entre la surface et l'atome le plus proche à l'extérieur de la surface.

L'analyse de la surface de Hirshfeld, effectuée avec le logiciel CrystalExplorer<sup>[22]</sup>, qui met en évidence les liaisons hydrogène et autres contacts électrostatiques intermoléculaires. La distance normalisée  $d_{norm}$  par rapport aux rayons de Van Der Waals est utilisée pour représenter cette surface, facilitant l'analyse des contacts normalisés. Une représentation  $d_{norm}$  de la surface Hirshfeld autour du

composé  $[\text{Cu}(2,4\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$  est montrée sur la Figure 6. Cette figure illustre à l'aide d'un gradient de couleur la nature ou le type d'interaction intermoléculaire existant entre la surface de la molécule analysée et les atomes des molécules avoisinantes. Les surfaces blanches indiquent des contacts de types  $\text{H}\cdots\text{H}$  et  $\text{C}\cdots\text{H}$ , avec des distances égales à la somme des rayons de van der Waals. Les couleurs rouges et bleues, quant à elles, indiquent respectivement des distances plus courtes (contacts rapprochés  $\text{O}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{O}$ , qui sont les plus dominants) ou plus longues (absence de contact) que les rayons de van der Waals<sup>[23]</sup>. Les cartes de la surface d'Hirshfeld montrent des régions de couleur rouge indiquant des contacts de liaison hydrogène, tandis que les régions bleues représentent des zones de contact moins significatif. Le graphique (Figure 7) montre que 100 % des contacts intermoléculaires sont représentés, confirmant une analyse exhaustive de toutes les interactions présentes.

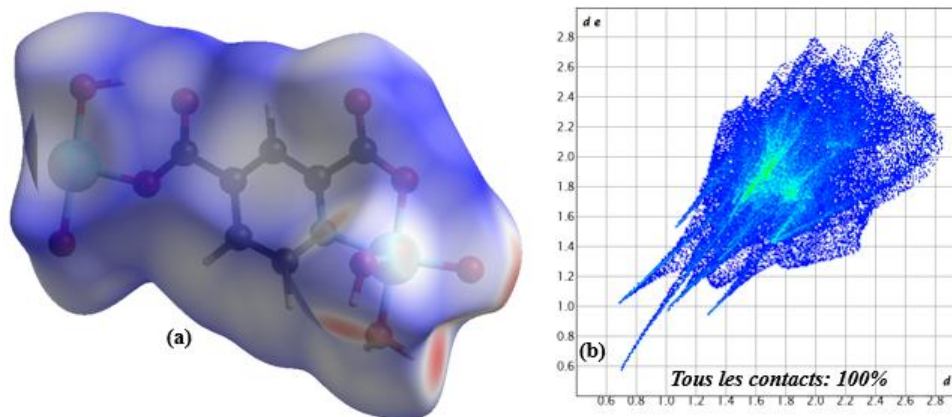
Dans le cas du composé  $[\text{Cu}(2,4\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$ , plusieurs interactions intermoléculaires contribuent à



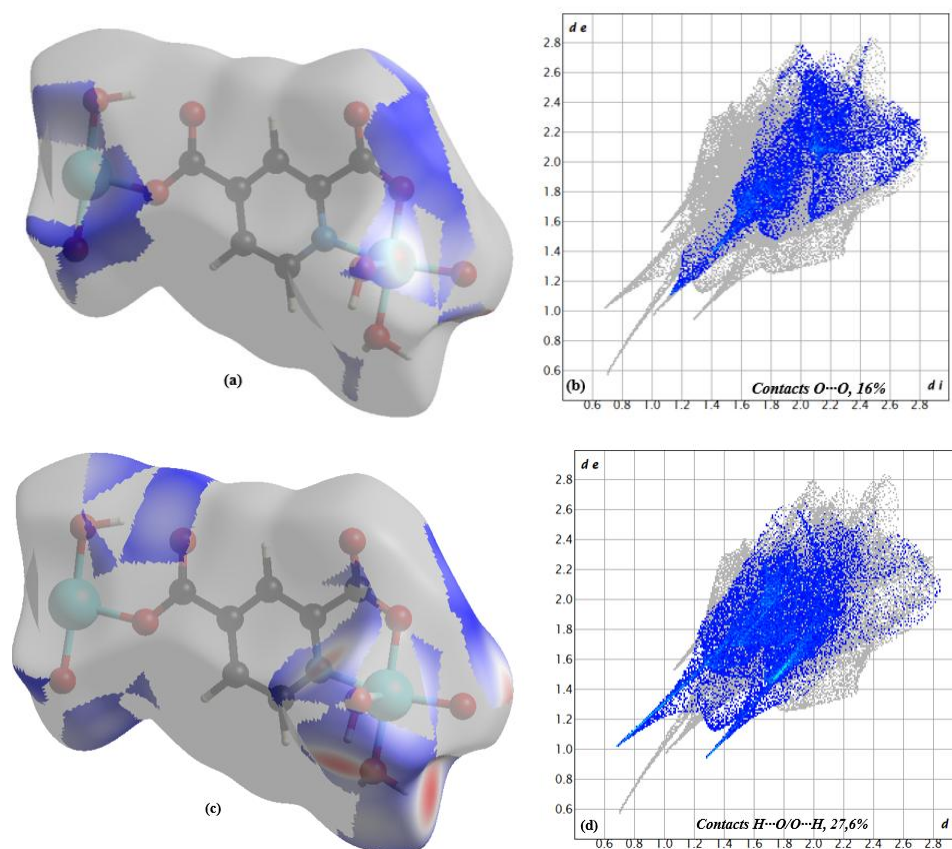
la stabilité et à la structuration du réseau cristallin. Les interactions  $O\cdots H/H\cdots O$ , cruciales pour la cohésion, sont visualisées par des taches rouges, témoignant de l'importance des liaisons hydrogène, avec une contribution significative dans les graphes 2D (Figure 8a et 8b). Enfin, les interactions  $O\cdots O$ , jouant un rôle déterminant mais moins dominant que

les liaisons hydrogène dans les propriétés du réseau cristallin (Figure 8c et 8d).

Ces interactions collaborent pour stabiliser et définir la structure cristalline, avec une dominance des liaisons hydrogène  $O\cdots H/H\cdots O$  et des contributions spécifiques des interactions  $O\cdots O$  et  $H\cdots N/N\cdots H$ .



**Figure 7 :** a) Représentation  $d_{norm}$  de la surface Hirshfeld autour du composé  $[Cu(2,4-pdc)(H_2O)_2]_{\infty}$  visualisant la totalité des interactions intermoléculaires b) Graphique 2D de la totalité des contacts entourant le complexe (programme CrystalExplorer).



**Figure 8:** Représentation  $d_{norm}$  de la surface Hirshfeld autour du composé  $[Cu(2,4-pdc)(H_2O)_2]_{\infty}$  visualisant les interactions intermoléculaires contacts (a)  $O\cdots H/H\cdots O$ , (c)  $O\cdots O$  et Graphiques 2D représentant la contribution des contacts (b)  $O\cdots H/H\cdots O$ , (d)  $O\cdots O$  à la surface Hirshfeld englobant la promolécule dans  $[Cu(2,4-pdc)(H_2O)_2]_{\infty}$ .

#### 4. Conclusion

Le polymère de coordination  $[\text{Cu}(2,4\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$  est un exemple remarquable de coordination entre un ion métallique et un ligand organique multi-dentate. Sa synthèse et sa caractérisation approfondie ouvrent la voie à de nombreuses applications potentielles en catalyse et en science des matériaux. Dans ce contexte, l'étude de la surface de Hirshfeld s'avère essentielle pour analyser en détail les interactions intermoléculaires au sein de la structure cristalline de ce composé. La compréhension de ses propriétés structurales et fonctionnelles permet d'élargir les horizons de la chimie de coordination et de développer de nouveaux matériaux aux propriétés innovantes.

#### 5. Bibliographie

- [1] G. Huang, F.-G. Guglielmo, I. Badiane, M. Camara, S. Freslon, O. Guillou, C. Daiguebonne, F. Totti, O. Cador, T. Guizouarn, L.-G. Boris, and K. Bernot, "Magnetic slow relaxation in a metal-organic framework made of chains of ferromagnetically coupled single-molecule magnets," *Chem. Eur.* (2018), **24**, 1–10.
- [2] S. Freslon, Y. Luo, C. Daiguebonne, G. Calvez, K. Bernot, and O. Guillou, "Brightness and color tuning in a series of lanthanide-based coordination polymers with benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic acid as a ligand," *Inorg. Chem.* (2016), **55**, 794–802.
- [3] C. Daiguebonne, N. Kerbellec, K. Bernot, Y. Gérault, A. Deluzet, and O. Guillou, "Synthesis, crystal structure, and porosity estimation of hydrated erbium terephthalate coordination polymers," *Inorg. Chem.* (2006), **45**, 5399–5406.
- [4] A. Clearfield, "Structural aspects of metal carboxylates," *Coord. Chem. Rev.* (1998), **176**, 219–240.
- [5] T. Wöhler and R. Krämer, "Coordination of dicarboxylate ligands: versatile building blocks for supramolecular chemistry," *Chem. Soc. Rev.* (2004), **33**, 453–466.
- [6] Y. Liu and H. Li, "Synthesis, characterization, and properties of copper(II) complexes with pyridinedicarboxylate ligands," *J. Coord. Chem.* (2008), **61**, 2793–2804.
- [7] Z. Zhang and J. Zhang, "Coordination polymers of copper(II) with pyridine-dicarboxylates: Structural diversity and properties," *CrystEngComm*, (2012), **14**, 8515–8524.
- [8] T. Wöhler and R. Krämer, "Coordination of dicarboxylate ligands: versatile building blocks for supramolecular chemistry," *Chem. Soc. Rev.* (2004), **33**, 453–466.
- [9] A. Clearfield, "Structural aspects of metal carboxylates," *Coord. Chem. Rev.* (1998), **176**, 219–240.
- [10] S. M. Humphrey, G. F. Weldon, and P. T. Wood, "Journal of Nanoscience and Nanotechnology," (2010), **10**, 34–48.
- [11] Rigaku Oxford Diffraction, *CrysAlis PRO*. Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, Oxfordshire, England (2015).
- [12] G. M. Sheldrick, "SHELX 1 & SHELXTL," *Acta Cryst.* (2008), **64**, 112–122.
- [13] I. J. Farrugia, WinGX and ORTEP for Windows: an update, *J. Appl. Crystallogr.* (2012), **45**, 849–854.
- [14] C. F. Macrae, I. J. Bruno, and J. A. Chisholm, "Mercury CSD 2.0 – New features for the visualization and investigation of crystal structures," *J. Appl. Cryst.* (2008), **41**, 466–470.
- [15] B. Klaus and G. Diamond, *CRYSTAL IMPACT* (Crystal Impact GbR, 2004).
- [16] G. X. Liu, X. M. Ren, H. Xu, S. Nishihara, and R. Y. Huang, "A 3D Gd-Ag coordination polymer constructed from pyridine-3,5-dicarboxylic acid: Synthesis, crystal structure, and magnetic properties," *Inorg. Chem. Commun.* (2009), **12**, 895–897.
- [17] X. Q. Zhao, B. Zhao, Y. Ma, W. Shi, P. Cheng, Z. H. Jiang, D. Z. Liao, and S. P. Yan, "Lanthanide (III)-Cobalt (II) heterometallic coordination polymers with radical adsorption properties," *Inorg. Chem.* (2007), **46**, 5832–5834.
- [18] X. Gu and D. Xue, *Experimental Crystal Structure Determination*. Cambridge Crystallographic Data Centre (2008).
- [19] Y. Z. Tang, H. R. Wen, Z. Cao, X. W. Wang, S. Huang, and C. L. Yu, "A novel three-dimensional 3d–4f heterometallic coordination framework with 2,2'-bipyridine-3-carboxylate and oxalate ligands," *Inorg. Chem. Commun.* (2010), **13**, 924–928.
- [20] F. Majoumo-Mbe, E. N. Nfor, P. K. Tsobnang, V. B. N. Eloundou, J. N. Yong, I. I. Efeti. Synthesis, molecular and crystal structure of 1-(1,2-dihydrophthalazin-1-ylidene)-2-[1-(thiophen-2-yl)ethylidene]hydrazine. *Acta Cryst. E*, (2019), **75**, 251–254.
- [21] F. L. Hirshfeld, "Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities," *Theor. Chim. Acta*, (1977), **44**, 129–138.
- [22] M-A. Spackman, D. Jayatilaka Hirshfeld surface analysis. *CrystEngComm* (2009) **11**, 19–32.
- [23] P. Venkatesan, S. Thamocharan, A. Ilangoan, H. Liang, and T. Sundius, "Crystal structure, Hirshfeld surfaces, and DFT computation of NLO active (2E)-2-(ethoxycarbonyl)-3-[(1-methoxy-1-oxo-3-phenylpropan-2-yl)amino]prop-2-enoic acid," *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* (2016), **153**, 625–636.