

Table des matières :

I. NOTION DE LA LIAISON HALOGENE	2
1. LIAISONS HALOGENE.....	2
2. GEOMETRIE DE LA LIAISON HALOGENE.....	3
a. Cas des nucléophiles organiques.....	3
b. Liaison halogène entre deux halogènes:.....	5
II. FORCE DE LA LIAISON HALOGENE ET FACTEUR INFLUENCANT CETTE FORCE.....	7
1. Détermination de la force d'une liaison halogène	7
2. Paramètre influençant l'électrophilie de l'halogène	8
III. ETUDE DE LA DENSITE ELECTRONIQUE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE SUR L'INTERACTION HALOGENE.....	9
❖ Modélisation de la densité électronique	10
IV. ETUDES CRISTALLOGRAPHIQUES DES LIAISONS HALOGENES DANS LES COMPOSES DE COORDINATION	11
❖ Rôle de la liaison halogène dans le contrôle de l'assemblage et de l'organisation des complexes de coordination à base du Cu(II)-Acac.....	11
CONCLUSION.....	22
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	23

TABLE DES FIGURES:

Figure 1. Distribution anisotropique de la densité électronique autour de l'atome d'halogène.....	3
Figure 2. Potentiel électrostatique moléculaire (en Ha, à une iso densité de surface de 0.001 électron. Bohr ⁻³) de quatre molécules de types CF ₃ X (X = F, Cl, Br, I).	3
Figure 3. Etude statistique des contacts Cl-O (sp ²) (i.e. pour R ³ <1.0) : position privilégiée de l'atome d'oxygène dans le prolongement de la direction de la liaison C-Cl (1-cosθ = 0 ; α= 180°).	4
Figure 4. Orientation de l'halogène vers le doublet non liant de la base de Lewis.....	4
Figure 5. Les deux types de géométries observées dans le cas de liaison halogène faisant intervenir deux halogènes terminaux.	5
Figure 6. Répulsion d'échange et attraction électrostatique comme contribution à l'énergie d'interaction.	6
Figure 7. Géométrie a) privilégiée par rapport à b).....	7
Figure 8. Partie de la structure cristalline de L1 (codes couleurs: rouge-oxygène; vert-chlore).	15
Figure 9. Partie de la structure cristalline de L2 (codes couleurs: rouge-oxygène; or-brome).	16
Figure 10. Partie de la structure cristalline de L3 (codes couleurs: rouge-oxygène; violet-iode).....	16
Figure 11. La géométrie de l'ion complexe dans la structure cristalline de [Cu(L1) ₂] (codes couleurs: rouge-oxygène; vert-chlore; orange-cuivre).....	17
Figure 12. Partie de la structure cristalline de [Cu(L2) ₂].2CH ₃ CN montrant la géométrie autour de l'ion métallique et de la liaison halogène ligand-solvant (codes couleurs: rouge-oxygène; bleu-azote; orange-cuivre).	17
Figure 13. Partie de la structure cristalline de [Cu(L2) ₂].2C ₄ H ₈ O ₂ montrant la géométrie autour de l'ion métallique et la liaison halogène ligand-solvant (codes couleurs: rouge-oxygène; or-brome; orange-cuivre).	18
Figure 14. Partie de la structure cristalline de [Cu(L2) ₂].2CH ₃ NO ₂ montrant la géométrie autour de l'ion métallique et emballage du ligand et du solvant (codes couleurs: rouge-oxygène; bleu-azote; or- brome; orange-cuivre).	18
Figure 15. Partie de la structure cristalline de [Cu(L3) ₂].4CH ₃ CN montrant la géométrie autour de l'ion métallique et la liaison halogène ligand-solvant (codes couleurs: rouge-oxygène; bleu-azote; violet-iode; orange-cuivre).	19
Figure 16. Partie de la structure cristalline de [Cu(L3) ₂].2C ₄ H ₈ O ₂ montrant la géométrie autour de l'ion métallique et la liaison halogène ligand-solvant (codes couleurs: rouge-oxygène; violet-iode; orange-cuivre).	19
Figure 17. Assemblage d'ions complexes dans la structure cristalline de [Cu(L3) ₂].2C ₄ H ₈ O ₂ (les molécules de solvants sont omises codes couleurs: rouge-oxygène; violet-iode; orange-cuivre).	20
Figure 18. Interactions halogène---oxygène bifurquées dans [Cu(L3) ₂] (codes couleurs: rouge- oxygène; violet-iode; orange-cuivre).	20
Figure 19. Interaction halogène ---π dans la structure de [Cu(L3) ₂] (codes couleurs: rouge-oxygène; violet-iode; orange-cuivre).	21
Figure 20. L'assemblage d'ions complexes par des liaisons halogène dans la structure cristalline de [Cu(L3) ₂] (codes couleurs: rouge-oxygène; violet-iode; orange-cuivre).	21

TABLE DES SCHEMAS :

Schéma 1. Chélation d'ions métalliques par le ligand β -dicétones (acac).	13
Schéma 2. Trois molécules qui peuvent jouer le rôle de ligands chélateurs (via le site acacique) décorées de Donneurs de liaisons halogène «activés».	14
Schéma 3. Sites accepteurs de liaisons halogène possibles; (a) ligand lui-même, (b) complexe de ligand métallique.	14

LISTE DES ABREVIATIONS :

Hal : Halogène

δ^+ : Zone électrophile

δ^- : Zone nucléophile

Rmax : Rayon maximal

Rmin : Rayon minimal

σ -hole : Région de potentiel électrostatique positif

X_L : Halogène lourd

X_l : Halogène léger

RMN : Résonnance Magnétique Nucléaire

THF : tetrahydrofurane

F(\vec{H}) : Facteurs de structure

I(\vec{H}) : Intensité de réflexion de Bragg

N_{AT} : Atomes de la maille

$\vec{r}_j \cdot f_j^{AT}(\vec{H})$: Facteur de diffusion atomique

$T_j(\vec{H})$: Facteur d'agitation thermique atomique

W_H : facteur de pondération

K : facteur d'échelle

Acac : β -dicétone

L : ligand

AIM : Atomes Dans les Molécules

RPE : Résonance Paramagnétique Electronique

UICPA : Union Internationale de Chimie Pure Appliquée

INTRODUCTION

La liaison halogène est une interaction non covalente qui est formée entre un atome halogène et un accepteur ou un donneur d'électrons. Parmi les différents types d'interactions intermoléculaires, la liaison halogène est l'une des plus directionnelles qui existent. Elle est aussi efficace que la liaison hydrogène pour guider l'assemblage moléculaire, ce qui est mis à profit dans les domaines de l'ingénierie cristalline et de la chimie supramoléculaire, car l'orientation des molécules à l'état solide peut se prédire raisonnablement [1]. La liaison halogène est typiquement observée dans des systèmes C–Hal---X, où l'atome d'halogène (Hal) qui est lié à un atome de carbone interagit avec un autre halogène ($X = \text{Hal}$) ou avec une base de Lewis ($X = \text{base de Lewis}$). L'origine de cette interaction a été associée à l'anisotropie de la distribution électronique autour du noyau de l'halogène. La distribution électronique si particulière de l'atome d'halogène conduit à des régions électrophiles (δ^+) selon la direction C–Hal et nucléophiles (δ^-) dans le plan perpendiculaire à cette direction, ce qui gouverne son interaction anisotrope avec l'environnement [2]. La force de la liaison halogène augmente avec la taille de l'atome halogène et avec sa polarisabilité, et diminue avec son électronégativité ($F < Cl < Br < I$). Ces caractéristiques électroniques vont ainsi influencer la dimension des régions δ^+ et δ^- . En particulier, la région δ^+ devient de plus en plus importante selon la série $Cl < Br < I$. Les études théoriques qui ont été réalisées sur les halogènes ont montré une région δ^+ extrêmement réduite (voir absente) sur l'atome de fluor selon la direction C–F. L'assemblage dirigé d'architectures complexes sur le plan de la composition et de la structure exige une compréhension approfondie de la manière dont les forces complémentaires et concurrentes conduisent finalement à une architecture stable à l'état solide [3].

Nous allons définir la notion de liaison halogène, ensuite nous parlons de la force de la liaison halogène et facteurs qui les influencent puis l'étude de la densité expérimentale et théorique sur l'interaction halogène ainsi l'étude cristallographique des liaisons halogène dans les composés de coordination.

I. NOTION DE LA LIAISON HALOGENE

1. LIAISONS HALOGENE

L'étude des interactions non covalentes, dont les liaisons halogène, a été abordée depuis longtemps car la connaissance approfondie de ces interactions est d'une importance cruciale pour la compréhension de l'empilement moléculaire et de la cristallisation des matériaux moléculaires, compréhension fondamentale pour la maîtrise d'éventuelles applications [1]. Les interactions intermoléculaires non covalentes sont d'une importance capitale en chimie en raison de leur implication dans la stabilisation de nombreux édifices moléculaires. Elles sont également très utilisées en ingénierie cristalline pour diriger les structures et moduler les propriétés physiques des matériaux (Optique Non Linéaire, magnétisme, propriétés électroniques). Parmi ces interactions faibles non covalentes, on peut citer la liaison hydrogène, les interactions π - π ou encore la liaison halogène. **O. Hassel** fut un des premiers à étudier des complexes du type base de Lewis/dihalogène dans les structures cristallines et a montré que les halogènes peuvent former des interactions attractives directionnelles [4]. Le terme de liaison halogène désigne une interaction entre un halogénure X^- ou un halogène X lié de façon covalente (acide de Lewis) noté $Y-X$ ($Y=C, N, O, \text{halogène} \dots$) et une base de Lewis anionique ou neutre notée B , la distance intermoléculaire $X^- \cdots B$ ou $Y-X \cdots B$ étant inférieure à la somme des rayons de van der Waals. Par analogie avec la liaison hydrogène, le groupement $Y-X$, accepteur de densité électronique, est appelé donneur de liaison halogène et la base de Lewis donneur d'électron, est dite accepteur de liaison halogène. Des études théoriques [5] et expérimentales [6] ont montré que la densité électronique est distribuée de façon anisotropique autour des atomes d'halogène liés de façon covalente. Ainsi, le rayon atomique de l'atome d'halogène est plus petit selon l'axe polaire de la liaison $C-X$ (R_{\min}) que dans la direction perpendiculaire à cet axe (R_{\max}). Ceci s'explique par l'implication dans la liaison $C-X$, de l'orbitale p de l'halogène, co-axiale à la liaison et de la non implication des orbitales perpendiculaire à cet axe [2]. Il en résulte l'existence d'une région de potentiel électrostatique positif le long de la liaison covalente appelé « σ -hole » (Figure 1). Ce potentiel positif augmente avec la polarisabilité de l'atome d'halogène, autrement dit selon l'ordre suivant : $F < Cl < Br < I$. Le fluor est un cas particulier puisque le potentiel électrostatique autour de cet atome est négatif. Dans les trois autres cas, la région positive est entourée d'un anneau neutre électroniquement puis d'une zone chargée négativement (Figure 2).

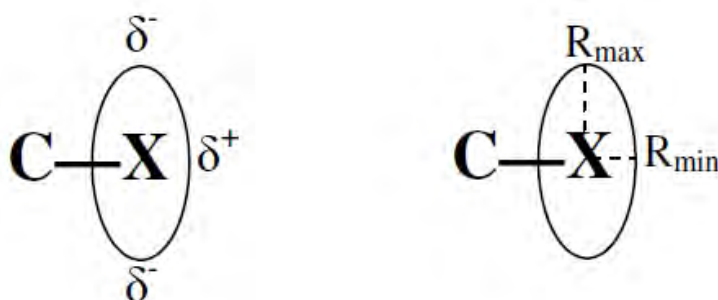


Figure 1. Distribution anisotrope de la densité électronique autour de l'atome d'halogène

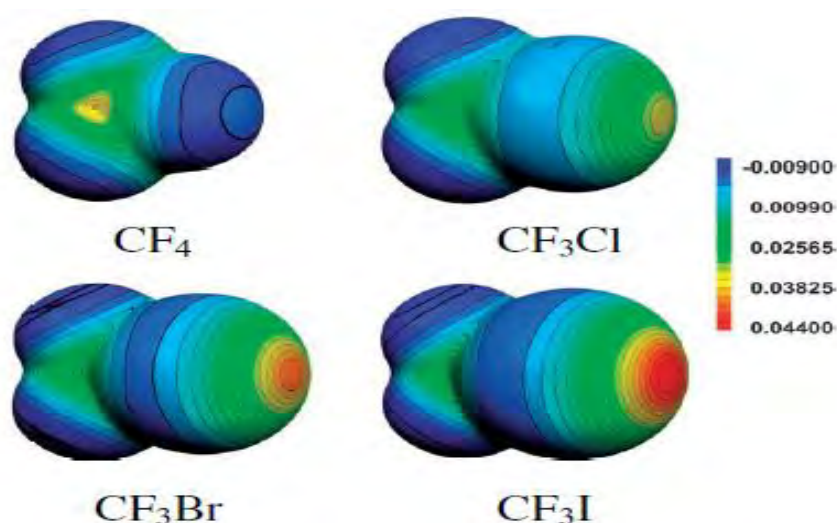


Figure 2. Potentiel électrostatique moléculaire (en Ha, à une iso densité de surface de 0.001 électron. Bohr⁻³) de quatre molécules de types CF₃X (X = F, Cl, Br, I).

2. GEOMETRIE DE LA LIAISON HALOGENE

a. Cas des nucléophiles organiques

La liaison halogène est une interaction fortement linéaire et directionnelle du fait du potentiel électrostatique positif présent à l'extrémité de l'axe de la liaison C-X. Des études théoriques appuyées par des études statistiques à partir des structures cristallines répertoriées ont en effet montré que l'approche du nucléophile a lieu selon l'extension de la liaison covalente C-X ((C-X...B)=180°) (Figure 3) [7]. En outre, plus la liaison sera courte et plus elle sera linéaire.

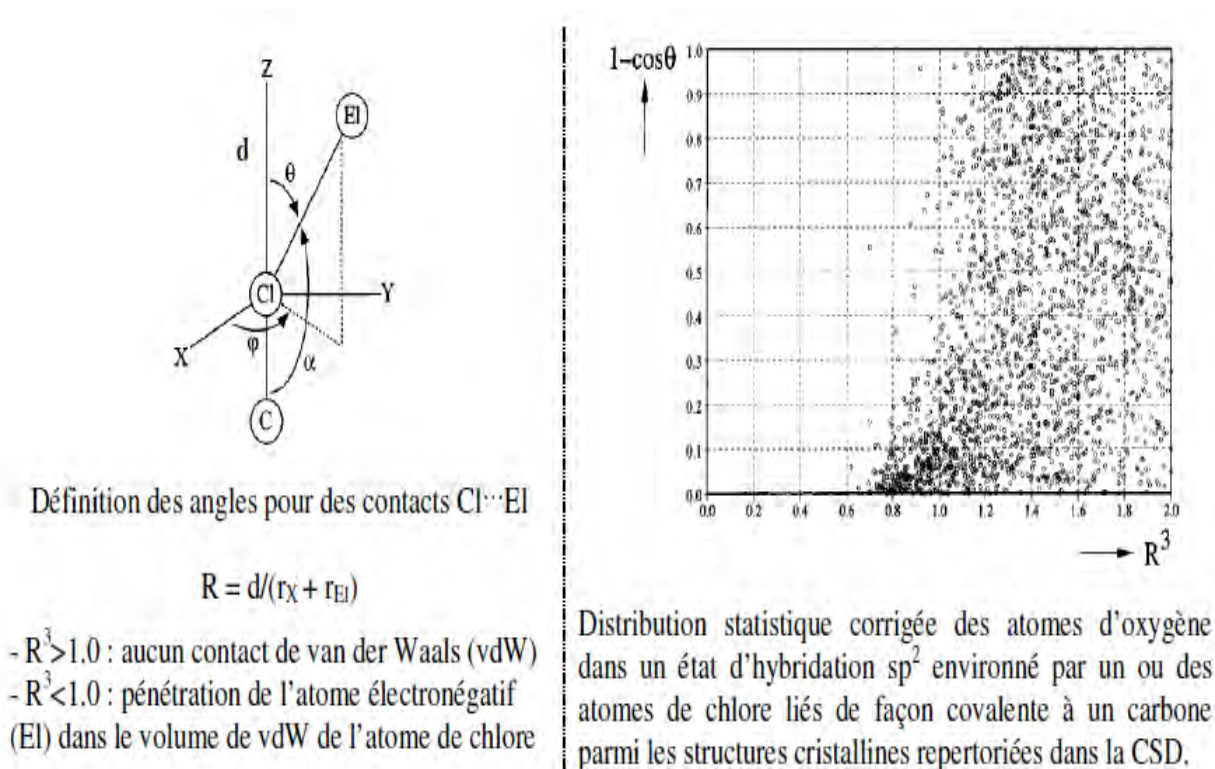


Figure 3. Etude statistique des contacts Cl-O (sp^2) (i.e. pour $R^3 < 1.0$) : position privilégiée de l'atome d'oxygène dans le prolongement de la direction de la liaison C-Cl ($1-\cos\theta = 0$; $\alpha = 180^\circ$).

Par ailleurs, la liaison halogène s'établit préférentiellement selon la direction des paires libres de la base de Lewis [8]. Autrement dit, l'angle C-X...B est proche de 180° tandis que l'angle φ correspondant à l'angle R-B...X (où R correspond au groupement lié au nucléophile terminal) est proche de l'angle défini par le ou les doublets non liants de la base de Lewis avec l'axe de liaison R-B (Figure 4). Ce type de géométrie a effectivement été constaté pour des interactions fortes du type N...I-C ou O...I-C [9]. Dans le cas d'interactions faisant intervenir un atome de brome en tant que donneur de liaison halogène, la géométrie s'éloigne légèrement de ce modèle. Cette tendance est accentuée dans le cas du chlore [7].

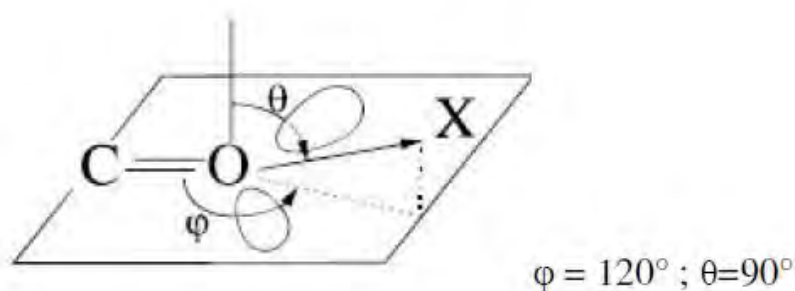


Figure 4. Orientation de l'halogène vers le doublet non liant de la base de Lewis.

b. Liaison halogène entre deux halogènes:

La présence d'un pôle δ^+ et δ^- confère à l'halogène un caractère amphotère du point de vue de la liaison halogène, autrement dit une liaison halogène peut également s'établir entre deux atomes d'halogène, l'un jouant le rôle de base de Lewis et le second celui d'acide de Lewis. Les travaux de **G. Jeffrey** et ses collaborateurs ont montré que deux géométries pouvaient alors être rencontrées [10] puis le groupe de **G. Desiraju** les a classées en géométrie de type I ou de type II [11]. Selon cette définition, dans le cas d'une géométrie de type I, l'angle θ_1 , défini par l'axe de la liaison C-X et celui de la liaison halogène est égal ou très proche de l'angle θ_2 défini par l'axe de la seconde liaison C-X et la liaison halogène. Dans le cas de la géométrie de type II, l'angle θ_1 est proche de 90° et l'angle θ_2 de 180° (Figure 5).

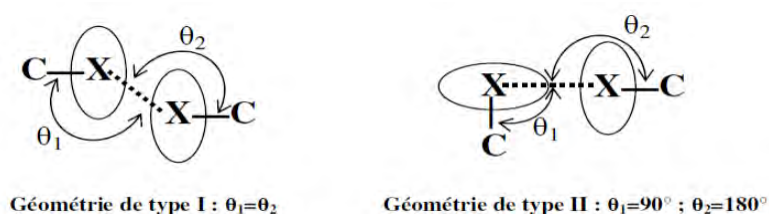


Figure 5. Les deux types de géométries observées dans le cas de liaison halogène faisant intervenir deux halogènes terminaux.

Les contacts de type I, moins forts que les contacts de type II, sont généralement considérés comme une conséquence de la symétrie cristalline, les atomes d'halogène étant situés de part et d'autre du centre d'inversion [12]. Les contacts de type II renvoient à la définition première de la liaison halogène où les deux atomes d'halogène ont des rôles distincts, l'un jouant le rôle de base de Lewis (perpendiculaire à la liaison halogène) et le second celui d'acide de Lewis. Il existe également des contacts intermédiaires dits de quasi-type I, intermédiaire à la géométrie de type I, où $(\theta_1 - \theta_2) < 20^\circ$ [13]. On retrouve ce type de géométrie dans le cas d'interactions Cl---Cl et plus rarement dans le cas d'interactions Br---Br. Les contacts I---I sont quant à eux exclusivement de type I ou II. Ceci s'explique par le fait que les effets de polarisation sont plus importants dans les contacts I---I tandis que les contacts Cl---Cl sont d'origine anisotropique. Les contacts Cl---Cl ont d'ailleurs longtemps été source de débats.

L'existence de deux types de géométrie a suscité de nombreuses interrogations concernant leur nature. Deux idées se confrontent, l'une considérant que les contacts sont gouvernés par des forces attractives [11] et l'autre que l'interaction est liée à la minimisation des forces des répulsions [14]. En effet, l'anisotropie de la distribution électronique autour de l'halogène peut laisser penser que ces deux hypothèses sont cohérentes (Figure 6) [15].

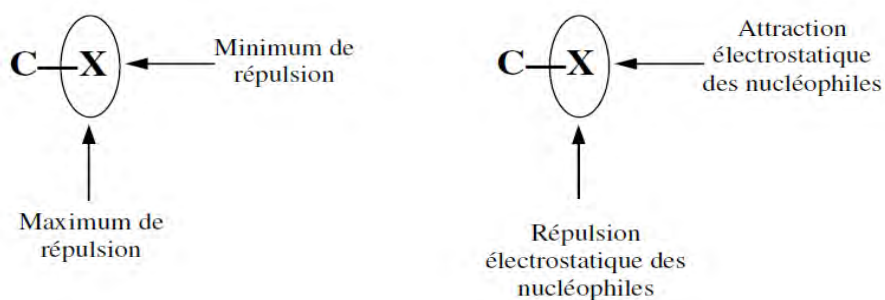


Figure 6. Répulsion d'échange et attraction électrostatique comme contribution à l'énergie d'interaction.

Il semble que la géométrie de type I soit induite par une minimisation des répulsions intermoléculaires ou par des interactions attractives très faibles puisqu'au point d'interaction, les potentiels électrostatiques sont quasi-identiques. De manière générale, la géométrie de type I est vue comme la conséquence d'une compacité d'empilement (close-packing) étroitement liée à l'anisotropie de la distribution électronique autour de l'halogène. Une étude récente présente l'interaction de type I comme étant électrostatique et attractive pour des angles $\theta_1 = \theta_2$ compris entre 140° et 160° [16]. En dehors de cette région angulaire, l'interaction électrostatique est répulsive.

La géométrie de type II, en revanche, résulte d'une attraction électrostatique entre la région de potentiel électrostatique positif d'un halogène et la région de potentiel électrostatique négative du second halogène (par analogie au doublet non liant de la base de Lewis).

Dans le cas de liaisons halogène dissymétriques du type $C-X \cdots X'$ (*i.e.* $X \neq X'$), les contacts sont très majoritairement de type II. L'halogène le plus lourd (noté $X_L = I$) adopte le plus souvent le rôle d'acide de Lewis et l'atome le plus léger (noté $X_L = Cl, Br$) celui de base de Lewis. Autrement dit, si on considère θ_1 comme l'angle entre la liaison $C-X_L$ et la liaison halogène et θ_2 l'angle entre la liaison $C-X_{\text{léger}}$ et la liaison halogène, la géométrie privilégiée correspond à $\theta_1 = 180^\circ$ et $\theta_2 = 90^\circ$ par opposition à $\theta_1 = 90^\circ$ et $\theta_2 = 180^\circ$ (Figure 7) [13].

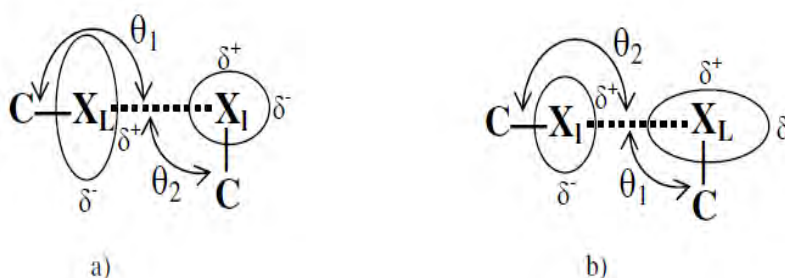


Figure 7. Géométrie a) privilégiée par rapport à b)

Dans le cas de l'iode et quel que soit l'autre atome d'halogène X_1 , tous les contacts répertoriés respectent la première géométrie. Dans le cas du chlore, les deux configurations sont rencontrées et le brome constitue un cas intermédiaire avec cependant une majorité de contacts analogues à l'iode. La polarisabilité joue un rôle évident dans les interactions $X-X$ qu'elles soient symétriques ou non. Le brome constitue un pont entre le chlore et l'iode, influencé à la fois par la polarisation et par l'anisotropie avec toutefois une tendance à se comporter comme l'iode du fait de leur similitude en termes de polarisabilité.

II. FORCE DE LA LIAISON HALOGENE ET FACTEUR INFLUENCANT CETTE FORCE

1. Détermination de la force d'une liaison halogène

De manière générale la force d'une liaison halogène est évaluée qualitativement suivant la longueur de la liaison. Plus la distance séparant l'halogène de la base de Lewis est courte et plus la liaison est jugée forte. L'une des méthodes de choix pour quantifier la force d'une liaison halogène à l'état solide consiste à étudier la distribution de densité électronique déterminée par diffraction RX haute résolution et à l'analyser par la théorie quantique AIM [17] (Atoms In Molecules). Cette méthode donne notamment accès aux densités d'énergie électroniques locale cinétique, potentielle et totale. La force des liaisons peut alors être comparée [18]. D'autres méthodes ont été explorées pour évaluer la force des liaisons halogène telles que la RMN- ^{19}F , la RMN à l'état solide [19], la spectroscopie infrarouge ou encore les mesures de RPE (Résonance Paramagnétique Electronique).

Le groupe de **Resnati** et **Metrangolo** a suivi par RMN- ^{19}F l'évolution des déplacements chimiques des groupements fluorés de chaînes aliphatiques haloperfluorées (par exemple le 1,8-diiodo- et le 1,8-dibromoperfluorooctane) mises en présence de différents solvants porteurs d'un hétéroatome donneur d'électrons (*i.e.* le THF, la pipéridine, le thiophène, l'acétonitrile...) [20]. Ces études ont montré un décalage vers les champs forts des signaux correspondants aux groupements CF_2 . Autrement dit, la liaison halogène entre l'iode ou le brome électro-déficient et les sites électro-donneurs des solvants influencent le déplacement chimique. Le blindage s'explique alors par l'apport d'électrons de l'hétéroatome vers l'halogène se comportant ainsi comme un groupement électro-donneur. Plus le signal est blindé et plus l'interaction est forte.

Il est à noter que le blindage est d'autant plus important que l'halogène est lourd ($I > Br > Cl$) et dépend également de la nature du donneur d'électrons ($N > S \geq O$). La force de la liaison halogène varie de 10 à 180 kJ.mol⁻¹, la valeur la plus faible correspondant à la liaison faible Cl---Cl entre deux chlorocarbones [21] et la plus élevée correspond au cas particulier de I₃⁻. Cet anion peut être vu comme le résultat d'une interaction entre I⁻ et I₂ si forte qu'elle est indiscernable d'une liaison covalente [22]. La force de la liaison halogène peut être modulée par différents facteurs.

2. Paramètre influençant l'électrophilie de l'halogène

De nombreux travaux ont souligné l'évolution de la force de la liaison halogène avec la nature de l'halogène. Plus l'halogène de la liaison C-X est polarisable et plus la liaison halogène est faible. La force de la liaison halogène évolue donc de façon croissante selon cet ordre: Cl < Br < I [23]. Le fluor ne figure pas dans ce classement car les fluorocarbones sont de pauvres donneurs de liaison halogène et forment très rarement des liaisons halogène du fait du potentiel électrostatique négatif entourant l'atome de fluor. D'autres études ont également montré que les ligands fluorures dans le cas de complexes métalliques, déjà connu pour être de bons accepteurs de liaison H, étaient également de bons accepteurs de liaison halogène [24].

L'état d'hybridation du carbone de la liaison C-X joue également un rôle important dans la force de l'interaction. Ainsi, la liaison halogène sera d'autant plus forte que l'état d'hybridation sera faible ($C-X(sp) > C-X(sp^2) > C-X(sp^3)$) [25]. L'effet électroattracteur par résonance du carbone hybridé sp² ou sp exalte le potentiel électrostatique positif de l'halogène terminal et lui confère une plus grande affinité pour le nucléophile. Les groupements iodoalkynes sont d'ailleurs des synthons très utilisés en ingénierie cristalline. Un autre moyen d'activer la liaison halogène est de greffer un groupement fortement électroattracteur tel que des groupements fluorés sur le carbone [26]. Ces synthons à l'origine de la formation de liaisons halogène courtes et très directionnelles sont couramment utilisés pour contrôler l'architecture cristalline. Ces résultats ont été confirmés par des études théoriques dans lesquelles le carbone de la liaison C-X est substitué par des groupements électrodonneurs ou électroaccepteurs. La liaison halogène est affaiblie par la présence d'un groupement électrodonneur (diminution du potentiel électrostatique positif) tel que le groupement amino et accentuée par la présence d'un groupement électro-accepteur (augmentation du potentiel électrostatique positif) tel que les groupements nitro, pyridine ou fluor [27].

Si la substitution progressive des atomes d'hydrogène du groupement méthyle de CH₃-X par des groupements fluors augmente la force de la liaison halogène, la méthylation a en

revanche l'effet inverse [28]. Il est intéressant de noter que le remplacement du carbone par un carbocation renforce la liaison halogène [29].

III. ETUDE DE LA DENSITE ELECTRONIQUE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE SUR L'INTERACTION HALOGENE.

L'analyse de la distribution électronique permet de réaliser une étude approfondie des liaisons chimiques et des interactions non-covalentes, comme les liaisons halogène, à partir des propriétés topologiques et énergétiques de la distribution de charge. L'analyse topologique de la densité électronique se base sur la théorie «Atoms in Molecules : A Quantum Theory» qui a été développée par **Richard Bader** et ses collaborateurs [30].

Pour mieux comprendre la nature, la force et les propriétés de la liaison halogène, plusieurs études topologiques ont été réalisées en utilisant les distributions électroniques théoriques et expérimentales. Ainsi, en étudiant la structure cristalline de Cl₂ à partir de calculs de la fonction d'onde, **Tsirelson** et **Bader** [31] ont caractérisé de façon très détaillée les interactions intermoléculaires Cl---Cl. L'établissement de ces interactions a été mis en évidence par l'existence de points critiques d'interaction et par les propriétés topologiques de la densité électronique (notamment sur la couche de valence des atomes de chlore). Cette étude a permis de comprendre l'arrangement structural des molécules et la nature des interactions réalisées à partir des régions électrophiles et nucléophiles générées autour des noyaux des atomes d'halogène. D'autres études théoriques ont également caractérisé la densité électronique pour analyser les propriétés topologiques des liaisons halogène [32]. **Alkorta** et ses collaborateurs, sur une série de complexes à transfert de charge de dihalogène (F₂, Cl₂, Br₂, FBr, FCl, et ClBr) avec des groupements donneurs (HF, H₂O, NH₃, CO, NCH, et C₂H₂), ont montré une corrélation entre les paramètres géométriques des interactions et les paramètres topologiques de la densité électronique. Cette corrélation est analogue à celle observée pour les liaisons hydrogène. Cette tendance, vérifiée pour l'ensemble des halogènes, présente malgré tous des spécificités dépendant des charges, volumes et énergies rencontrés en fonction de la nature de l'halogène. Les travaux de **Wang** et ses collaborateurs [33] ont montré qu'il existe une variation linéaire entre la polarisation des liaisons C-Cl, C-Br, Si-Cl et N-Cl avec les distances de ces liaisons. D'autres travaux, ceux de **Lu** et ses collaborateurs [34], ont mis en évidence une relation linéaire entre les valeurs de la densité électronique au point critique d'interaction et l'énergie de la liaison halogène, indiquant que la densité au point critique peut être considérée comme un bon paramètre pour décrire l'intensité des interactions halogène. La relation entre la densité de

charge et l'énergie d'interaction a été également utilisée dans le travail de **Duarte** et ses collaborateurs [35], où ils ont montré que la force des interactions $\pi \cdots$ halogène/hydrogène dans les complexes du benzène---DY (D = H, F, CN, Y = H, Cl, F) augmente selon la série F--- π < Cl--- π < H--- π . A cause de la difficulté expérimentale que présentent les atomes d'halogène Cl, et surtout Br et I (ils possèdent un coefficient d'absorption important vis-à-vis du rayonnement X), les études expérimentales de densité électronique n'ont pas été très nombreuses [36]. En 2004, **Bianchi** et ses collaborateurs [37] ont présenté une étude assez complète sur la densité électronique expérimentale des interactions halogènes (I---O, H---F, F---F) à partir du complexe formé entre les molécules 4,4'-dipyridyl-N, N'-dioxide et 1,4-diiodotetrafluorobenzène. Le caractère de ces interactions a été analysé sur la base des paramètres topologiques, et l'intégration de la charge électronique dans les bassins atomiques a montré la nature électrostatique de l'interaction I---O. La magnitude des propriétés topologiques de cette interaction, dont notamment la densité électronique et son laplacien au point critique d'interaction, indique qu'elle est d'intensité comparable aux liaisons hydrogène O-H---O de force moyenne (4-15 kcal/mol).

❖ Modélisation de la densité électronique

Les valeurs obtenues lors d'une mesure de diffraction des rayons X sont les intensités des réflexions de Bragg ($I(\vec{H})$). Après correction des phénomènes d'absorption, de Lorentz et de polarisation du faisceau, les intensités mesurées permettent d'obtenir les modules des facteurs de structure $|F(\vec{H})|$ ($I \leftrightarrow F^2$) qui sont utilisés pour la détermination structurale, puis pour le paramétrage de la distribution électronique des atomes. La densité électronique totale est obtenue par sommation de Fourier des facteurs de structure $F(\vec{H})$ sur toutes les réflexions collectées (\vec{H} associé à un plan (hkl)) :

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V_{maille}} \sum_{\vec{H}} |F(\vec{H})| e^{-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}} e^{i\varphi_{\vec{H}}}$$

Comme les mesures expérimentales ne donnent pas accès aux phases des facteurs de structure $\varphi_{\vec{H}}$ celles-ci doivent être déterminées indirectement à partir de la construction du

modèle structural et de la distribution électronique de chaque atome j , ce qui, dans l'espace réciproque, va se traduire par l'expression

$$F(\vec{H}) = |F(\vec{H})|e^{i\varphi_{\vec{H}}} = \sum_{j=1}^{N_{AT}} f_j^{AT}(\vec{H}) \cdot T_j(\vec{H}) e^{i2\pi \cdot \vec{H} \cdot \vec{r}_j}$$

Où la sommation se réalise sur tous les atomes de la maille (N_{AT}) situés aux positions $\vec{r}_j \cdot f_j^{AT}(\vec{H})$ est le facteur de diffusion atomique et le terme $T_j(\vec{H})$ est le facteur d'agitation thermique atomique.

La détermination structurale se réalise en deux phases, une première qui correspond à la solution approximative de la structure cristalline (nous avons utilisé les méthodes directes à l'aide du programme SIR) [38], et une deuxième qui correspond à l'affinement de la structure. Cette deuxième phase s'effectue par la méthode des moindres carrés, en minimisant par itérations successives la fonction :

$$\sum_{\vec{H}} w_H \left[\frac{1}{K} |F_{obs}(\vec{H})| - |F_{calc}(\vec{H})| \right]^2$$

Où le coefficient w_H représente un facteur de pondération, K étant le facteur d'échelle. Dans la procédure d'affinement, le rôle de ce paramètre est de donner un poids similaire aux réflexions faibles et aux réflexions fortes.

IV. ETUDES CRISTALLOGRAPHIQUES DES LIAISONS HALOGENES DANS LES COMPOSES DE COORDINATION

❖ Rôle de la liaison halogène dans le contrôle de l'assemblage et de l'organisation des complexes de coordination à base du Cu(II)-Acac

Afin d'explorer l'utilisation d'interaction non covalentes dans l'assemblage délibéré d'architecture métal-supramoléculaire, une série de ligand à base de β -dicétone capables d'agir simultanément comme donneurs de liaisons halogène et ligands chélateurs ont été synthétisés. Les trois ligands, L1, L2, et L3 portant respectivement des atomes de chlore, de brome et d'iode activés par l'éthynyle et des complexes de Cu(II) des trois ligands ont été cristallisés à partir de différents solvants, l'acétonitrile, l'acétate d'éthyle et le nitrométhane afin d'étudier

l'interaction ligand-solvant spécifique. Les ligands libres L2 et L3, avec des atomes halogène plus polarisables, présentent des liaisons halogène C-X---O à l'état solide, tandis que l'analogue chloro (L1) ne s'engage pas dans la liaison halogène. L'acétonitrile et l'acétate d'éthyle agissent tous deux comme accepteurs de liaisons halogène dans les complexes de Cu(II) de L2 et L3, tandis que le nitrométhane est présent en tant qu'invité "remplissant l'espace" sans participer à des interactions intermoléculaires significatives dans les complexes de Cu(II), de L2, L3, qui est décoré d'un fragment iodoéthynyle et s'engage de manière cohérente dans des liaisons halogène avec des accepteurs appropriés.

L'ingénierie cristalline pratique et efficace repose sur l'acte trompeusement simple de reconnaissance moléculaire qui [39] à son tour est obtenu en équilibrant la compatibilité géométrique avec une multitude de forces non covalentes relativement faibles [40]. En conséquence, l'assemblage dirigé de composition et d'architecture structurellement complexes nécessite une compréhension approfondie de la manière dont les forces complémentaires concurrentes mènent finalement à une architecture à l'état solide stable [3]. Dans ce contexte, l'objectif était d'établir des voies fiables et robustes pour la conception et la synthèse de matériaux cristallins contenant des métaux en codant chaque bloc de construction avec des préférences structurelles qui conduisent à un assemblage «programmable» et prévisible [41].

Il existe de nombreux exemples rapportés d'ingénierie cristalline impliquant des complexes de coordination en tant que blocs de construction pour une variété d'assemblages supramoléculaires de différentes dimensions 1D, 2D, et 3D [42]. Exemples de vecteurs synthétiques pour supramoléculaires à base de métaux π --- π , cation--- π , anion--- π , pair isolé--- π , et métal--- π [43], mais l'interaction non covalente la plus courante pour de telles entreprises est sans doute la liaison hydrogène [44]. Malgré l'utilisation relativement fréquente des liaisons hydrogènes [45], de telles interactions ne sont pas toujours idéales car de nombreux donneurs de liaisons hydrogènes (c.-à-d. azote, oxygène, soufre, halogène) peuvent forger des liaisons covalentes coordonnées indésirables avec l'ion métallique pour les assemblages et architectures indésirables. En tant qu'alternative synthétique plus efficace, la liaison halogène peut être une possibilité car les donneurs de liaisons halogène n'incluent pas intrinsèquement une fraction qui peut agir comme un ligand structurellement perturbateur pour l'ion métallique. Selon l'IUPAC recommandations en 2013 [46], une liaison halogène est définie comme suit; « Une liaison halogène se produit lorsqu'il y a des preuves d'interactions nette attractive entre une région électrophile associée à un atome d'halogène dans une entité moléculaire ou une région nucléophile dans une autre ou la même entité moléculaire ». Cette attrayante interaction entre un atome d'halogène et un atome électronégatif peut faciliter une grande variété des

applications dans différents domaines, y compris la science des matériaux, la chimie synthétique, science des polymères et les systèmes bimoléculaires. En combinant des systèmes à liaisons halogène avec des métaux [47], les assemblages métallo supramoléculaires ont été découverts avec plusieurs propriétés importantes dont les propriétés redox, magnétiques, optiques non linéaires, adsorption de gaz et catalytiques.

Un autre obstacle possible à la chimie supramoléculaire faible des complexes métalliques est causé par les contre-ions chargés négativement car ils se coordonnent fréquemment avec l'ion métallique de telle sorte que toute stratégie d'assemblage prévue (ou d'autres interactions non covalentes) est sabotée. Par conséquent, le besoin d'ions équilibrant la charge doit être évitée, dans la mesure du possible, en utilisant des ligands chargés qui équilibrent l'état d'oxydation des ions métalliques dans le système. Dans cette optique, les β -dicétones (acac) peuvent être employées comme ligands chélateurs de métaux simples et très efficaces et l'atome d'hydrogène acide d'acac peut être facilement éliminé pour générer une charge négative sur ce site de liaison, ce qui peut éviter le besoin de contre ions supplémentaires, (schéma 1).

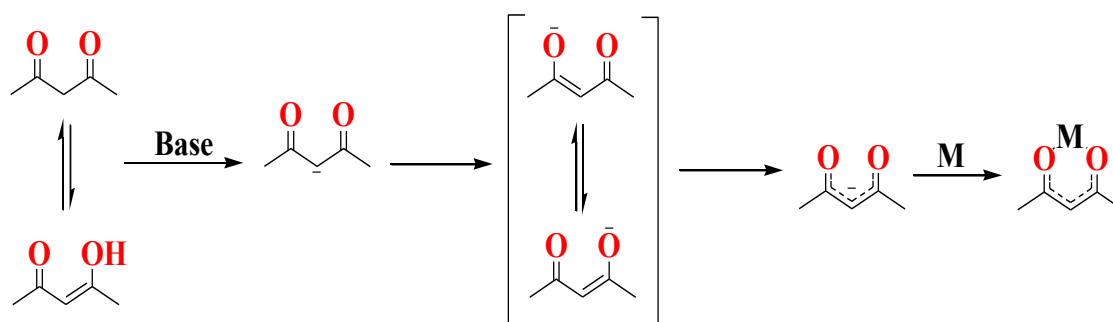


Schéma 1. Chélation d'ions métalliques par le ligand β -dicétones (acac).

Une étude antérieure sur l'utilisation possible de liaisons halogène dans ce contexte synthétique impliquait la combinaison d'ions Cu(II) et de ligands à base d'acac substitués par un atome d'halogène. Cependant les liaisons halogène orientant la structure n'ont pas été observées, principalement en raison du fait que les atomes d'halogène n'ont pas été "activés" à l'aide de groupes adjacents attracteurs d'électrons ou par un atome de carbone hybridé sp. Afin de modifier cette stratégie précoce, nous avons synthétisé trois nouveaux ligands (L1-L2-L3) où l'atome d'halogène a été remplacé par une espèce haloéthynyle (Schéma 1). Ils contiennent tous le groupement acacique (acac) nécessaire, mais en augmentant le trou σ -électrophile sur le donneur de la liaison halogène ils peuvent offrir une structure plus prononcée de vecteurs de direction électronique, (Schéma 2).

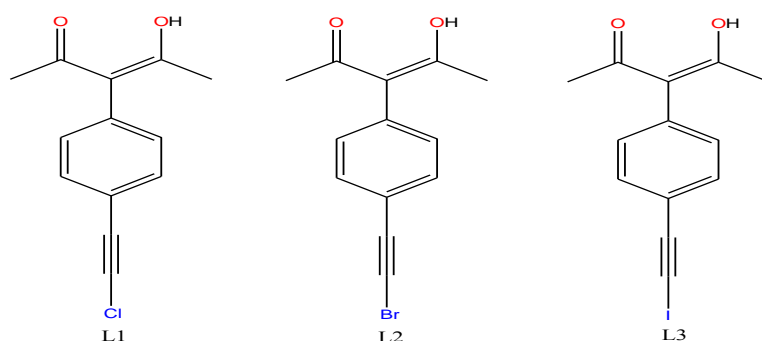
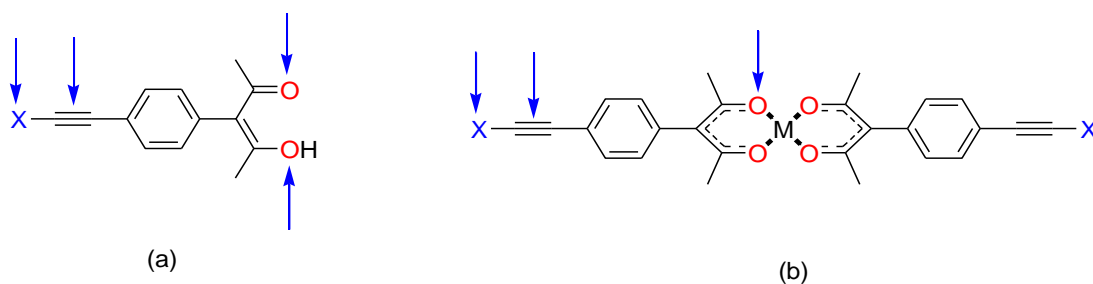


Schéma 2. Trois molécules qui peuvent jouer le rôle de ligands chélateurs (via le site acacique) décorées de Donneurs de liaisons halogène «activés».

Dans chaque ligand libre, on peut imaginer qu'il y a quatre accepteurs de liaisons halogène concurrents: l'atome d'oxygène céto, l'atome d'oxygène hydroxylique, le nuage d'électron π sur le groupe éthyne et la région équatoriale électronégative sur chaque atome d'halogène, (Schéma 3 a). Dans les complexes métalliques correspondants, nous réduisons à trois le nombre d'accepteurs unique de liaison halogènes en compétition: un atome d'oxygène de la partie acacique déprotoné, ainsi que la triple liaison et la région équatoriale sur l'atome d'halogène, (Schéma 3 b). Le but de cette étude synthétique / structurale est d'établir lequel de ces différents sites accepteurs va dominer les éventuelles structures à l'état solide.



X = Cl, Br, I

M = ion métallique divalent

Schéma 3. Sites accepteurs de liaisons halogène possibles; (a) ligand lui-même, (b) complexe de ligand métallique.

Dans la structure cristalline de L1 il n'y a pas de liaisons halogène significatives présentes impliquant le fragment chloroéthyne, et les molécules adjacentes L1 semblent être serrées (le ligand réside sur un plan de symétrie avec l'apparition de deux groupements $-OH$). La partie

acacique est presque perpendiculaire par rapport au cycle phényle adjacent et il accepte également une liaison C-H---O d'un ligand adjacent, $r(\text{O} \cdots \text{H})$ environ 2,65 Å (figure 8).

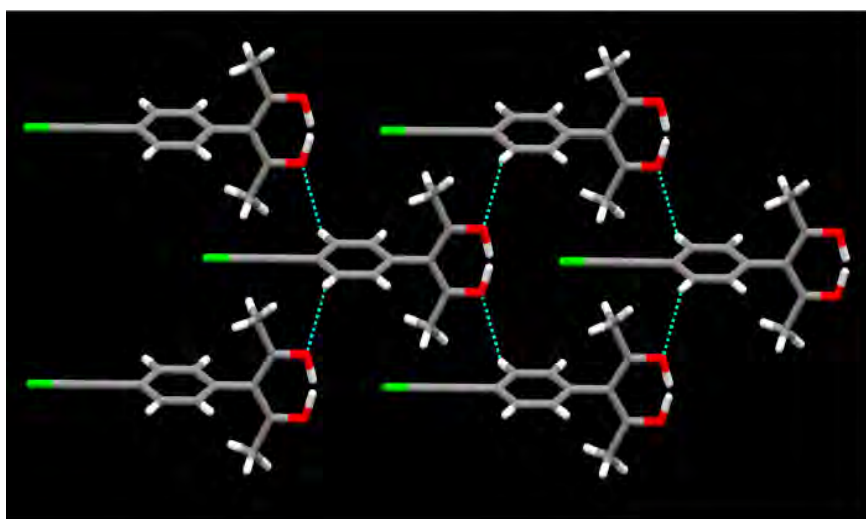


Figure 8. Partie de la structure cristalline de L1 (codes couleurs: rouge-oxygène; vert-chlore).

Les structures cristallines de L2, Figure 9, et L3, Figure 10, contiennent toutes deux de courts contacts intermoléculaires entre leurs fragments haloéthynyles respectifs et un atome d'oxygène cétonique du groupe acac. Ces liaisons halogène créent des chaînes 1-D infinies dans les deux structures et les contacts courts dans la structure de L2 $r(\text{O} \cdots \text{Br})$ 2,98 Å et dans L3 $r(\text{O} \cdots \text{I})$ 3,04 Å. La liaison halogène impliquant l'atome d'iode plus polarisable montre une réduction légèrement plus importante des rayons de van der Waals combinés (réduction de 13%), que celle de l'espèce bromo correspondante (réduction de 11,6%). En plus de la liaison halogène, il existe des liaisons hydrogène C-H---O entre le phényle-H et l'acac-O. Dans les deux structures, l'oxygène établit une liaison hydrogène bifurquée avec le phényle-H et dans L3, une liaison hydrogène symétrique est observée avec $r(\text{O} \cdots \text{H})$ environ 2,81 Å. Les distances de liaisons hydrogènes bifurquées dans L2 sont $r(\text{O} \cdots \text{H})$ 2,70 Å et 2,79 Å.

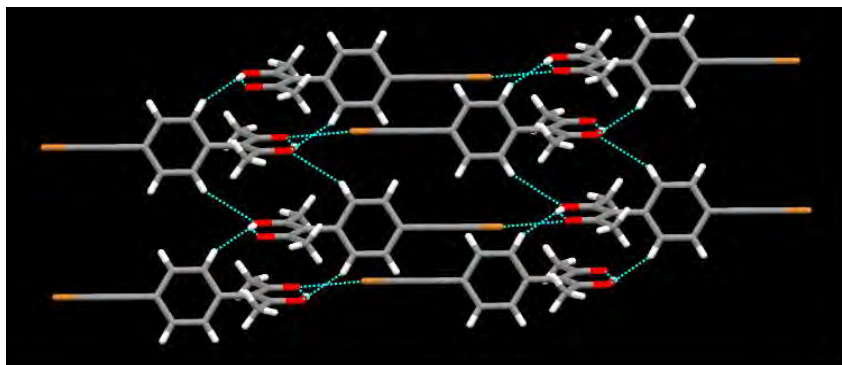


Figure 9. Partie de la structure cristalline de L2 (codes couleurs: rouge-oxygène; or-brome).

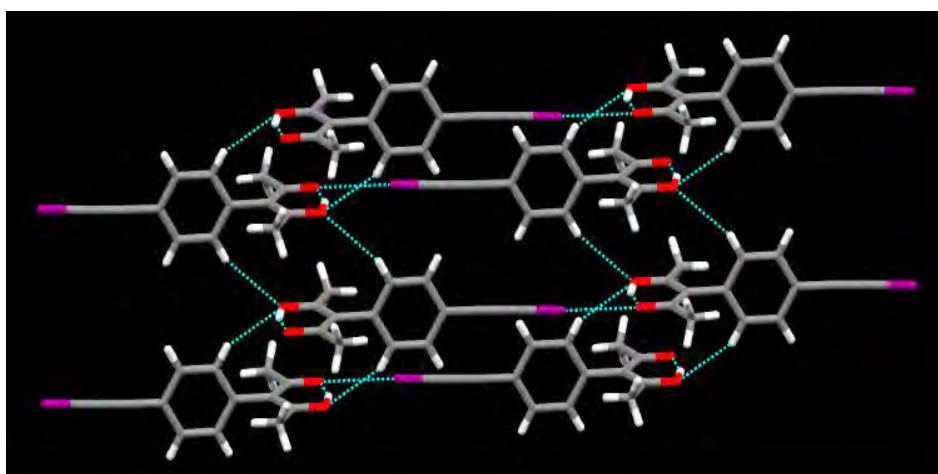


Figure 10. Partie de la structure cristalline de L3 (codes couleurs: rouge-oxygène; violet-iode).

Les angles de liaisons X-C \equiv C intramoléculaires dans L2 et L3 s'écartent légèrement de la linéarité de 174,14° et 172,44° respectivement. Comme prévu l'angle de liaison halogène C-X---O est plus linéaire pour la liaison C-I---O (178,0°) que pour la liaison C-Br---O (170,8°). Encore une fois, l'angle de torsion qui décrit l'orientation du fragment acac par rapport au cycle phényle est proche de 90° pour L2 et L3.

La réaction entre L1 et Cu(II) produit un complexe métallique avec le rapport ligand-métal attendu de 2:1 dans une géométrie plan carré (Figure 11). Il n'y a pas de contacts intermoléculaires courts proéminents impliquant la partie chloroéthynyle.

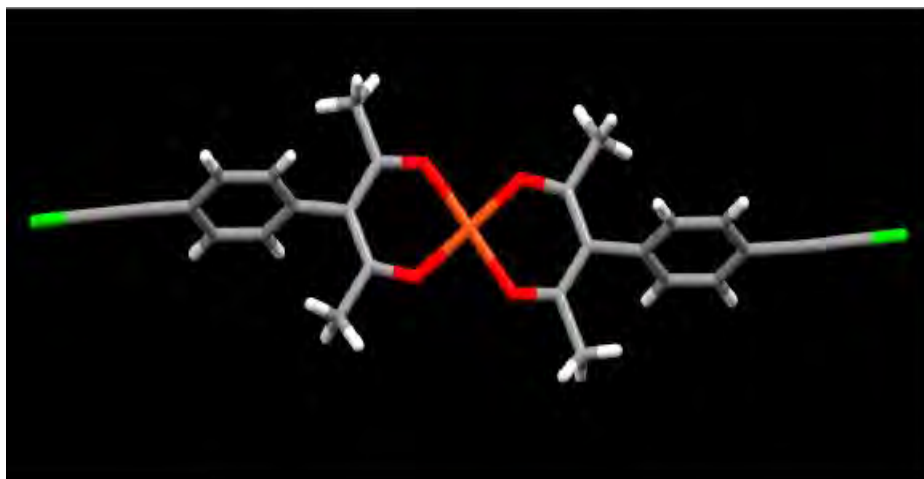


Figure 11. La géométrie de l'ion complexe dans la structure cristalline de $[\text{Cu}(\text{L1})_2]$ (codes couleurs: rouge-oxygène; vert-chlore; orange-cuivre).

Dans la structure cristalline de $[\text{Cu}(\text{L2})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ la stœchiométrie métal-ligand 1:2 dans une géométrie plane carré est à nouveau observée. Cependant, dans ce cas, le ligand qui contient un atome de brome “activé”, forme une liaison halogène avec la molécule de solvant acétonitrile; $r(\text{Br} \cdots \text{N})$ 3,07 Å (un 9,7% de réduction de vdW), $\theta(\text{C}-\text{Br} \cdots \text{N})$ 172,05°, $\theta(\text{Br} \cdots \text{N} \equiv \text{C})$ 144,48° (Figure 12).

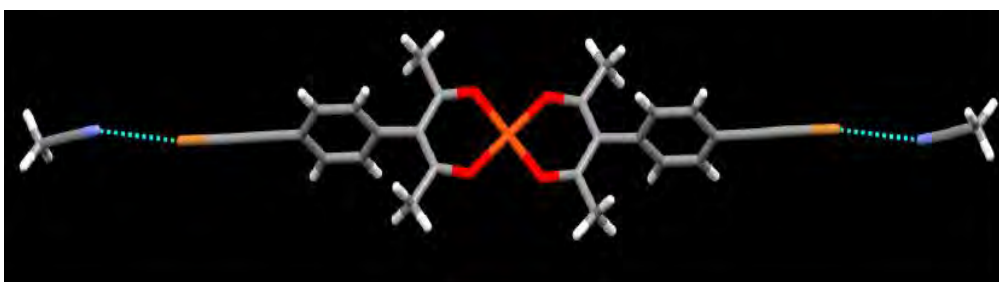


Figure 12. Partie de la structure cristalline de $[\text{Cu}(\text{L2})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ montrant la géométrie autour de l'ion métallique et de la liaison halogène ligand-solvant (codes couleurs: rouge-oxygène; bleu-azote; orange-cuivre).

Lorsque la liaison entre L2 et du tétrafluorobutane de cuivre (II) a été réalisé dans de l'acétate d'éthyle, le résultat était une structure cristalline avec une stœchiométrie et une forme générale identique à celle dans la structure de $[\text{Cu}(\text{L2})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$. La géométrie plane carrée

est conservée et le brome activé forme une liaison halogène avec la molécule de solvant acétate d'éthyle; $r(\text{Br} \cdots \text{O})$ 2,88 Å (une réduction de 14,5% de la vdW), $\theta(\text{C}-\text{Br} \cdots \text{O})$ 171,07°, $\theta(\text{Br} \cdots \text{O}=\text{C})$ 126,47° (Figure 13).

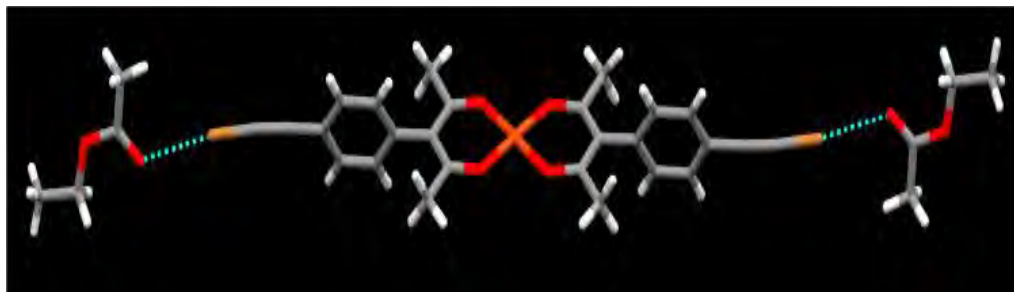


Figure 13. Partie de la structure cristalline de $[\text{Cu}(\text{L2})_2] \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ montrant la géométrie autour de l'ion métallique et la liaison halogène ligand-solvant (codes couleurs: rouge-oxygène; or-brome; orange-cuivre).

Même si des synthons iodo-nitrométhane liés à un halogène sont rapportés, dans le complexe de ligand métallique $[\text{Cu}(\text{L2})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{NO}_2$, le nitrométhane, qui manque de sites accepteurs de liaisons halogène efficaces avec l'atome de brome relativement faible, agit simplement comme un remplissage d'espace non directionnel dans la structure cristalline (Figure 14). Il n'y a pas de contacts courts proéminents impliquant le groupe bromoéthynyle.

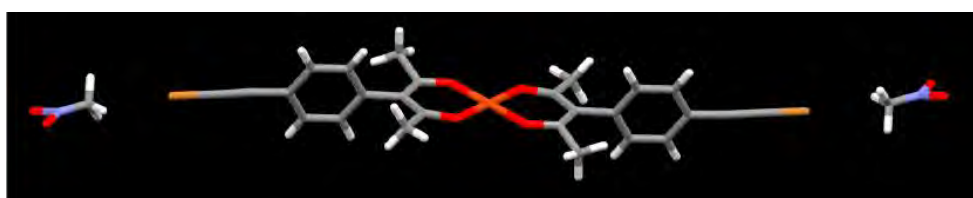


Figure 14. Partie de la structure cristalline de $[\text{Cu}(\text{L2})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{NO}_2$ montrant la géométrie autour de l'ion métallique et emballage du ligand et du solvant (codes couleurs: rouge-oxygène; bleu-azote; or-brome; orange-cuivre).

La réaction entre l'hydrate de tétrafluoroborate de cuivre(II) et L3 dans l'acétonitrile a produit un complexe métal-ligand 1:2 avec quatre molécules de solvant incluses dans la structure. Même si le centre métallique contient deux ligands acac dans un arrangement plan carré, la géométrie globale est octaédrique car deux molécules d'acétonitrile sont coordonnées axialement à l'ion $\text{Cu}(\text{II})$. L'atome d'iode activé forme une liaison halogène avec la molécule de solvant acétonitrile (Figure 15); $r(\text{I} \cdots \text{N})$ 2,98 Å (une réduction vdW de 15,6%), $\theta(\text{C}-\text{I} \cdots \text{N})$

174,28°, θ (I---N \equiv C) 141,61°. Cette fois, il n'y a pas d'interactions intermoléculaires C-H---O proéminents.

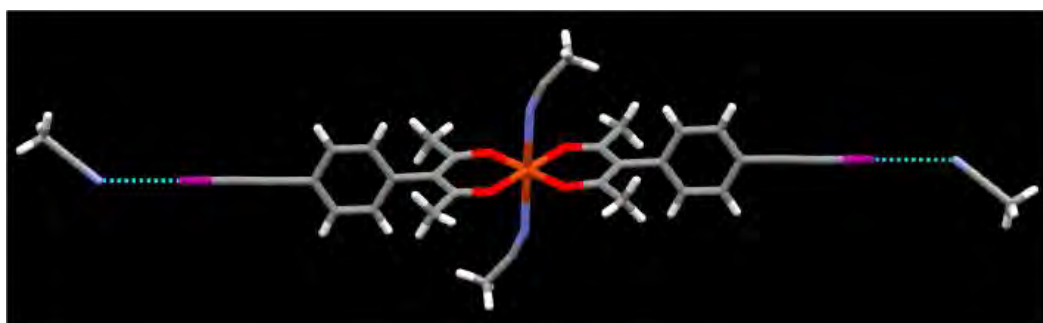


Figure 15. Partie de la structure cristalline de $[\text{Cu}(\text{L}3)_2] \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ montrant la géométrie autour de l'ion métallique et la liaison halogène ligand-solvant (codes couleurs: rouge-oxygène; bleu-azote; violet-iode; orange-cuivre).

Lorsque le solvant passe de l'acétonitrile à l'acétate d'éthyle, l'ion métallique reste à quatre coordinations car il n'y a pas de coordination axiale des molécules du solvant (Figure 16). Il y'a, cependant, des liaisons halogène entre le groupe iodoéthynyle et le groupe O=C de l'acétate d'éthyle, r (I---O) 2,91 Å (une réduction vdW de 20,0%), θ (C-I---O) 172,33°, θ (I---O=C) 128,19°.

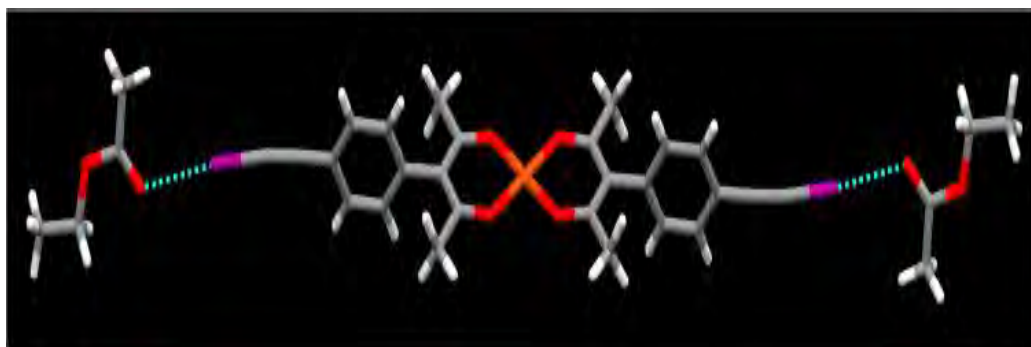


Figure 16. Partie de la structure cristalline de $[\text{Cu}(\text{L}3)_2] \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ montrant la géométrie autour de l'ion métallique et la liaison halogène ligand-solvant (codes couleurs: rouge-oxygène; violet-iode; orange-cuivre).

En l'absence de ligands coordonnés axialement, les ions complexes adjacents sont à nouveau suffisamment proche pour former des assemblages en raison de la liaison hydrogène

intermoléculaire C-H---O entre les cycles phényles et les fragments acac (Figure 17) environ r (O---H) 2,63 Å et 2,76 Å.

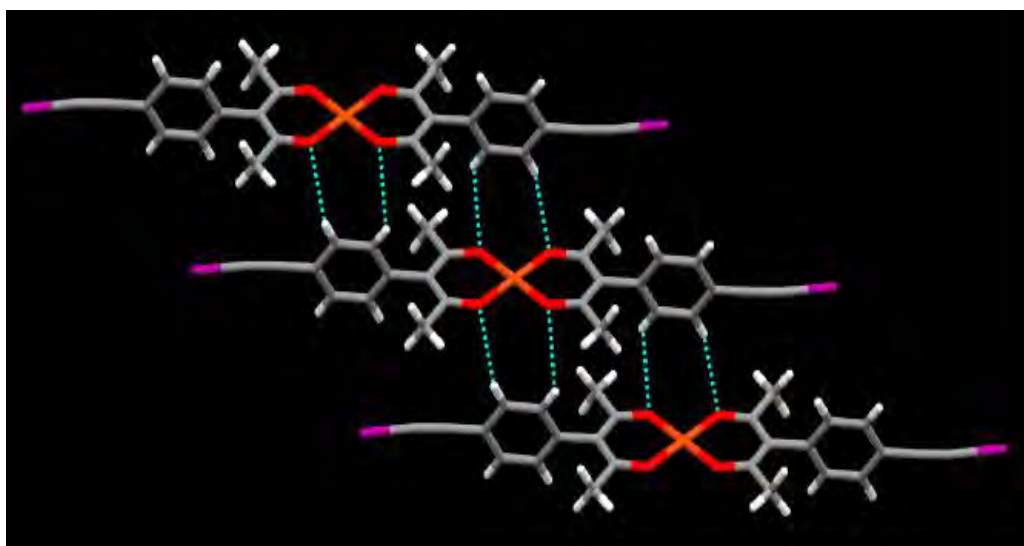


Figure 17. Assemblage d'ions complexes dans la structure cristalline de $[Cu(L3)_2].2C_4H_8O_2$ (les molécules de solvants sont omises codes couleurs: rouge-oxygène; violet-iode; orange-cuivre).

En l'absence de solvant capable d'agir comme accepteur de liaison halogène compétitif, le groupe iodoéthynyle cherche plutôt deux types différents de sites d'accepteurs, comme on le trouve dans la structure de $[Cu(L3)_2]$. Tout d'abord il y a une interaction bifurquée avec deux atomes d'oxygène de la fraction acac (Figure 18) r (I---O) 3,31 Å et 3,29 Å θ (Cl---O) 153,02°, et 157,72°, θ (I---O=Cl) 128,19°.

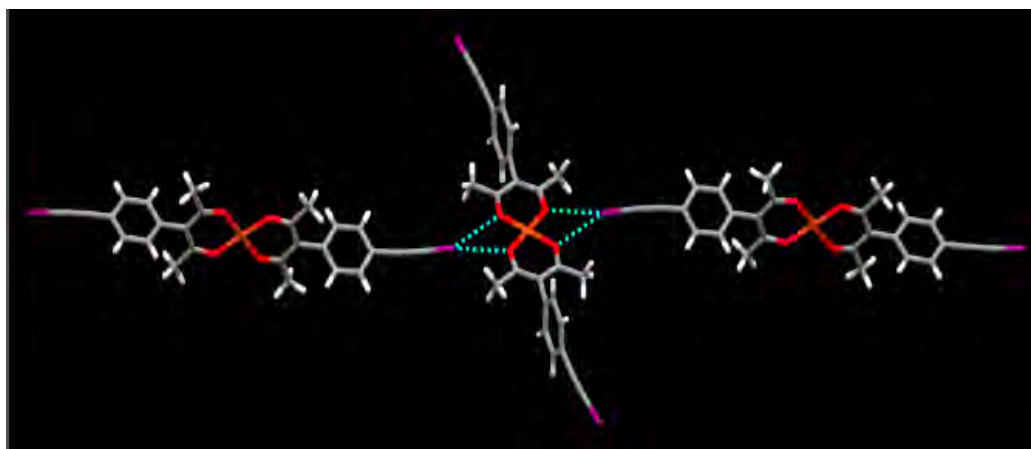


Figure 18. Interactions halogène---oxygène bifurquées dans $[Cu(L3)_2]$ (codes couleurs: rouge-oxygène; violet-iode; orange-cuivre).

Deuxièmement, il existe une interaction C-I--- π impliquant la triple liaison (Figure 19) r (I---triple liaison) 3,63 Å, θ (C-I---triple liaison) 153,84°, θ (I-triple liaison-I) 80,58°, (paramètres géométriques calculés par rapport au centre de la liaison C \equiv C).

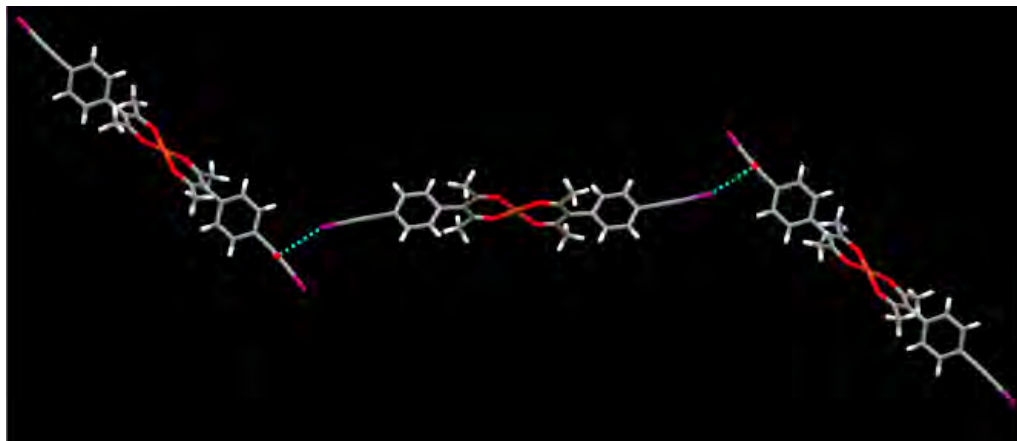


Figure 19. Interaction halogène --- π dans la structure de $[Cu(L3)_2]$ (codes couleurs: rouge-oxygène; violet-iode; orange-cuivre).

De plus, il existe une autre interaction C-I--- π entre un atome d'iode et le cycle aromatique r (I---centroïde du cycle phényle) 3,58 Å, θ (C-I---centroïde du cycle phényle) 170,86°, r (I---C=C) 3,29 Å r (I---C \equiv C-I) 3,48 Å. La combinaison des différents types de liaisons halogène permet de produire une architecture tridimensionnelle dans la structure de $[Cu(L3)_2]$ (figure 20)

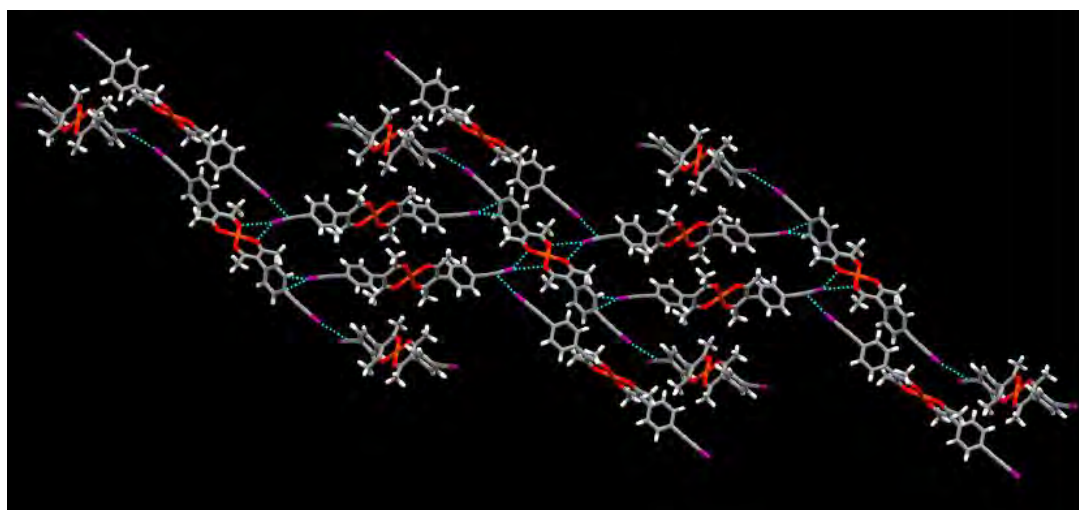


Figure 20. L'assemblage d'ions complexes par des liaisons halogène dans la structure cristalline de $[Cu(L3)_2]$ (codes couleurs: rouge-oxygène; violet-iode; orange-cuivre).

CONCLUSION

La thématique centrale de ces travaux a porté sur la compréhension des liaisons halogène dans des composés halogénés. En particulier, les modèles multipolaires de la densité électronique obtenus ont été utilisés pour caractériser la distribution d'électrons dans les régions où ont lieu les interactions intermoléculaires de type liaison halogène. Prenant appui sur les modèles multipolaires ajustés, l'étude topologique de la densité électronique cristalline pour toutes ces interactions a été réalisée. Les résultats de ces études ont mis en évidence l'anisotropie de la distribution de la densité électronique des atomes de chlore, qui induit le développement d'une zone électrophile (δ^+) dans la direction de la liaison C – Cl et des zones nucléophiles (δ^-) dans le plan perpendiculaire à cette liaison. Les zones électrophiles et nucléophiles sont à l'origine de l'interaction de l'halogène avec l'environnement moléculaire. La modélisation de la distribution électronique anisotrope autour des noyaux des atomes halogène a permis de proposer une méthode expérimentale pour faire la modélisation de la densité électronique ainsi les modèles d'atomes indépendant. Nous avons montré que deux des trois nouveaux ligands capables de chélation métallique et de liaison halogène directionnelle simultanée, présentés ici, ont un potentiel considérable en tant que blocs de construction d'architecture 2D et 3D étendues. Nous avons démontré que les ligands bromo- et iodo-substitués sont capable de former des liaisons halogène avec plusieurs solvants différents capables d'agir comme accepteurs de liaisons halogène, telles que l'acétonitrile et l'acétate d'éthyle.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] I. Remsen, J. F. Norris, *J. Am. Chem. J.*, **1896**, 18, 90-96.
- [2] L. Brammer, E. A. Bruton, P. Sherwood, *Cryst Growth Des*, **2001**, 1, 277.
- [3] F. M. Amombo Noa, S. A. Bourne, H. Su, E. Weber, L. R. Nassimbeni, *Cryst. Growth Des.*, **2016**, 16, 4765–4771.
- [4] O. Hassel, C. Rømming, *Q.Rev.Chem.Soc*, **1962**, 16,1-18
- [5] T. Clark, M. Hennemann, J. S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model*, **2007**, 13, 291.
- [6] N. Ramasubbu, R. Parthasarathy, P. Murray-Rust, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108.
- [7] J. P. M. Lommerse, A. J. Stone, R. Taylor, F. H. Allen, *J. Am. Chem, Soc.*, **1996**, 118, 3108.
- [8] W. Navarrini, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, *New J. Chem.*, **2000**, 24, 777.
- [9] Q. Chu,Z. Wang, C. Yan, S. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 11069.
- [10] T. Sakurai, M. Sundaralingam, G. A. Jeffrey, *Acta Crystallogr.*, **1963**, 16, 354.
- [11] G. R. Desiraju, R. Parthasarathy, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 8725.
- [12] TTT. Bui, Dahaoui, C. Lecomte, G. R Desiraju, E. Espinosa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 3838.
- [13] V. R. Pedireddi, D. S. Reddy, B. S. Goud, D. C. Craig, A.D. Rae, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2, **1994**, 2353.
- [14] S. L. Price, A.J. Stone, J. Lucas, R. S. Rowland, A.E. Thornley, *J. Am. Chem, Soc.*, **1994**, 116.
- [15] L. Brammer, G. Mínguez Espallargas, S. Libri, *Cryst. Eng, Comm*, **2008**, 10, 1712.
- [16] F.F. Awwadi, R.D. Willett, K. A. Peterson, B. Twamley, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 8952.
- [17] R. F. W. Bader, *Atoms in molecules a quantum theory*, Clarendon Press: Oxford, NewYork, **1990**.
- [18] R. Bianchi, A. Forni, T. Pilati, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **2004**, B60, 559.
- [19] M. Weingarth, N. Raouafi, B. Jouvelet, L. Duma, G. Bodenhausen, K. Boujlél, B. Schöllhorn, P.Tekely, *Chem. Commun.*, **2008**, 5981.
- [20] M. T. Messina, P. Metrangolo, W. Panzeri, E. Ragg, G. Resnati, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 9069.
- [21] J. P. M. Lommerse, A. J. Stone, R. Taylor, F. H. Allen, *J. Am. Chem, Soc*, **1996**, 118, 3108
- [22] G. A. Landrum, N. Goldberg, R. Hoffmann, *J. Chem.Soc. Dalton. Trans.*, **1997**, 3605.

- [23] V. R. Pedireddi, D. S. Reddy, B. S. Goud, D. C. Craig, A.D. Rae, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc. Perkin Trans., 2*, **1994**, 2353.
- [24] S. Libri, N. A. Jasim, R. N. Perutz, L. Brammer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 7842.
- [25] J-W Zou, Y-J Jiang, M. Guo, G-X Hu, B. Zhang, H-C. LIU, Q-S Yu, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 740
- [26] F.F. Awwadi, R.D. Willett, K. A. Peterson, B. Twamley, *Chem. Eur. J.* , **2006**, *12*, 8952
- [27] J-W Zou, Y-J Jiang, M. Guo, G-X Hu, B. Zhang, H-C. LIU, Q-S Yu, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 740
- [28] J-W Zou, Y-J Jiang, M. Guo, G-X Hu, B. Zhang, H-C. LIU, Q-S Yu, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 740
- [29] N. Kuhn, A. Abu-Rayyan, K. Eichele, S. Schwartz, M. Steimann, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357.
- [30] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules – a Quantum Theory*, Oxford Univ.Press, **1990**
- [31] V. G. Tsirelson, P. F. Zou, T. H. Tang, R. F. W. Bader, *Acta Cryst*, **1995**, A51, 143-153
- [32] I. Alkorta, I. Rozas, J. Elguero, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, 9278-9285
- [33] N. J. M. Amezaga, S. C. Pamies, N. M. Perichena, G. L. Sosa, *J. Phys. Chem. A.*, **2010**, *114*, 552-562.
- [34] W. Wang, N. B. Wong, W. Zheng, A. Tian, *J. Phys. Chem. A*, **2004**, *108*, 1799-1805
- [35] Y. X. Lu, J. W. Zou, Y. H. Wang, Q. S. Yu, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **2006**, *776*, 83-87.
- [36] D. J. R. Duarte, M. M. D. L. Vallejos, N. M. Peruchena, *J. Mol. Model*, **2010**.
- [37] R. Wang, C. W. Lehmann, U. Englert, *Acta Cryst. B*, **2009**, B65, 600-611
- [38] R. Bianchi, A. Forni, T. Pilati, *Acta Cryst. B*, **2004**, B60, 559-568
- [39] M. C. Burla, M. Carmalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, D. Vittorbo, *SIR 90. J. Appl. Cryst.*, **2005**, *22*, 389-393
- [40] C. B. Aakeröy, J. Desper, M.M. Smith, *Chem. Commun.*, **2007**, 3936–3938.
- [41] A. Takemura, L. J. McAllister, P. B. Karadakov, N. E. Pridmore, A. C. Whitwood, D. W. Bruce, *Cryst. Eng. Comm.*, **2014**, *16*, 4254–4264.
- [42] B. M. Kukovec, M. Malik, I. Kodrin, C. B. Aakeröy, M. akovic, *Cryst. Growth Des.*, **2016**, *16*, 7308–7317.
- [43] L. He, D. Ma, L. Duan, Y. Wei, J. Qiao, D. Zhang, G. Dong, L. Wang, Y. Qiu, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 4502–4510.
- [44] H. Dong, D. Wang, G. Sun, J. P. Hinestroza, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 6627–6632.

- [45] G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, *The halogen bond. Chem. Rev.*, **2016**, 116, 2478–2601.
- [46] C. B Aakeröy, A. S. Sinha, P. D. Chopade, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 12160–12168.
- [47] V.R. Thalladi, B. S. Goud, V.J. Hoy, F. H. Allen, J. A. K. Howard, Desiraju, G.R. *Chem. Commun.*, **1996**, 3, 401–402.