Le chlore comme accepteur de liaisons hydrogène intermoléculaires dans un nouveau complexe de Zinc (II) à partir du (E)-1-(2-hydroxybenzylidène) thiosemicarbazide : Synthèse, études spectroscopiques, caractérisation structurale et analyse de la surface Hirshfeld

> Mamoudou Diallo, Malick Diédhiou, Papa Aly Gaye, Yackouba Konté, Chérif Baldé, Magatte Camara, Nicolas Claiser, Mohamed Souhassou, Claude Lecomte

Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie J. Soc. Ouest-Afr. Chim. (2021), 050 : 11 - 22 26^{ème}Année, 2021



Code Chemical Abstracts : JSOCF2 Cote INIST (CNRS France) : <27680> Site Web: http://www.soachim.org

Le chlore comme accepteur de liaisons hydrogène intermoléculaires dans un nouveau complexe de Zinc (II) à partir du (E)-1-(2-hydroxybenzylidène) thiosemicarbazide : Synthèse, études spectroscopiques, caractérisation structurale et analyse de la surface Hirshfeld

Mamoudou Diallo^{†‡}, Malick Diédhiou[†], Papa Aly Gaye^{†*}, Yackouba Konté[†], Chérif Baldé[†], Magatte Camara[†], Nicolas Claiser[‡], Mohamed Souhassou[‡], Claude Lecomte[‡]

[†] LCPM—Groupe ''Matériaux Inorganiques : Chimie Douce et Cristallographie'', Université Assane Seck de Ziguinchor, BP 523 Ziguinchor, Sénégal [‡]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 25/05/2020 – Accepté après corrections le 05/04/2021)

Résumé : Cet article décrit la synthèse, la caractérisation structurale par diffraction des rayons-X sur monocristal et les études spectroscopiques d'un nouveau complexe de Zinc(II) avec le (E)-1-(2-hydroxybenzylidène)thiosemicarbazide (H₂L) de formule [Zn₂(HL)₂]·2CH₄O. Ce complexe a été obtenu par réaction d'une solution méthanolique de ZnCl₂ et d'une solution méthanolique de la base de Schiff H₂L. Il présente une structure dimérique ayant une géométrie pyramidale à base carrée légèrement déformée ($\tau = 0,098$) avec un ligand mono-protoné η^4 -O,O,N,S tétradentate chélatant dans le plan basal. La position axiale est occupée par un atome de chlore Cl. Dans la structure cristalline, les dimères sont liés entre eux de manière alternée par différents types de liaisons hydrogène, particulièrement des liaisons de type D—H···Cl (D = O ou N), formant ainsi un réseau très dense d'interactions supramoléculaires.

Mots-clés: Liaisons hydrogène; Complexe de Zn(II); Thiosemicarbazones; Structure cristallise; Diffraction des rayons X

Chlorine as intermolecular hydrogen bonds acceptor in a new Zinc(II) complex from (E)-1-(2-hydroxybenzylidène) thiosemicarbazide: Synthesis, spectroscopic studies, crystal structure and Hirshfeld surface analysis

Abstract : This paper describes the synthesis, spectroscopic studies, and single crystal X-ray analysis of a new Zinc(II) complex with ((E)-1-(2-hydroxybenzylidene)thiosemicarbazide (H₂L) of the formula $[Zn_2(HL)_2]$ ·2CH₄O. This complex has been obtained by reacting methanolic solutions of ZnCl₂ and the Schiff base H₂L. It has a dimeric structure with a slightly distorted square pyramidal geometry ($\tau = 0.098$) and a mono-protonated η^4 -O,O,N,S tetradentate chelating ligand in the basal plane. The axial position is occupied by a monodentate chloro ligand Cl⁻. In the crystal structure, the dimers are alternately linked to each other by different types of hydrogen bonds, particularly by weak intermolecular interaction involving chlorine atom D—H…Cl as hydrogen bond acceptor (D = O and N), thus forming a highly dense network of supramolecular interactions.

Keywords: Hydrogen Bond; Zn(II) complex; Thiosemicarbazones; Crystal structure; X-rays diffraction

^{*} Auteur Correspondant : Papa Aly Gaye, <u>pagaye@univ-zig.sn</u>

1. Introduction

À l'état solide, l'empilement cristallin des molécules est régi par des interactions supramoléculaires dues à des interactions électriques induites ou permanentes de dipôles moléculaires. Parmi ces interactions, la liaison hydrogène est l'interaction intermoléculaire la plus importante et la plus fréquemment étudiée ^{[1]-[3]} car pouvant régir les conformations moléculaires et donc la fonctionnalité biochimique^[4]. Elle est généralement définie comme une liaison (D—H···A) qui se forme entre un groupe donneur de protons D-H et un groupe accepteur A ^[5]. L'oxygène et l'azote sont les accepteurs de liaisons hydrogène habituels, cependant, des accepteurs halogène de liaisons hydrogène ont également été observés [6]-[11]. Les atomes d'halogène liés aux métaux de transition (A-M, M = métal de transition et A = F, Cl, Br, I) se sont aussi révélés être de bons accepteurs de liaisons hydrogène ^{[12]-[15]}. La présence de l'interaction D-H···A-M dans la première sphère de coordination influence de manière significative la structure et donc la réactivité des complexes ^{[16]-[18]}. Les thiosemicarbazones, et leurs complexes métalliques sont très réputés pour la formation de liaisons hydrogène et trouvent diverses applications en fonction de leurs atomes donneurs, de leur flexibilité et de leur capacité à se coordiner sous forme neutre ou déprotonée [19]-[21]. Les thiosemicarbazones sont des ligands chélatants et leurs complexes représentent des outils très utiles pour une variété de processus bio-inorganiques^[22]. Les thiosemicarbazones agissent généralement comme ligands bidentate par l'intermédiaire des atomes d'azote et de soufre. La présence du OH phénol à une position chélatante comme dans le salicylaldéhyde (ou 2-hydroxybenzaldéhyde) thiosemicarbazide (H₂L) schéma I-1, leur permet de se comporter également comme des ligands tridentate ou tétradentate ^[23]. L'exploration des propriétés antivirales, antibactériennes et antitumorales des thiosemicarbazones et de leurs complexes métalliques a suscité de nombreuses

recherches liées à la catalyse et à leur activité biologique ^[24]. Nous présentons dans cet article la synthèse et la caractérisation structurale d'un nouveau complexe de Zinc(II) avec le (E)-1-(2hydroxybenzylidène)thiosemicarbazide présentant divers arrangements de liaison hydrogène. Ceux-ci impliquent l'atome de chlore lié au Zinc(II) et des molécules de solvant (méthanol), comprenant des interactions intramoléculaires O—H····Cl—Zn et N—H····Cl—Zn.

2. Partie Expérimentale

2.1. Produits et Matériels

La thiosemicarbazide, le 2-hydroxybenzaldehyde et le sel métallique (ZnCl₂) sont des produits commerciaux de la plus haute qualité chimique (Aldrich). Les solvants ont été purifiés selon des procédures standard. L'analyse élémentaire C, H, N et S a été réalisée par le laboratoire d'analyse du département de chimie (Aix-Marseille (France). Les spectres FTIR ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Nicolet 5SXC FT-IR utilisant des pastilles KBr. Les spectres RMN ont été enregistrés à l'Université d'Aix-Marseille (France) à l'aide d'un spectromètre bruker ARX 400 MHZ en solution dans le DMSO.

2.2. Synthèse de la base de Schiff (H₂L)

Dans un ballon de 100 ml, est introduit un mélange (3,45g; 25 mmol) de thiosemicarbazide et (3,05g, 25 mmol) de 2-hydroxybenzaldehyde, dans 20 ml de méthanol (Schéma 1). Le mélange a été porté à reflux pendant 2 heures. Après filtration à chaud du mélange, une poudre jaunâtre a été récupérée. Ce précipité a été lavé avec du méthanol et séché sous P_2O_5 . R = 76,4 %.



 $(RMN-{}^{1}H (DMSO, \delta, ppm, 400 MHz): 11,5 (s, 1H, OH) ; 9,8 (s, 1H, NH); 8,4 (s, 1H, CH=); 8,2-6,8 (m, 4H, CH_{Ar}); 7,2 (s, 2H, NH_2)). {}^{13}C-NMR (DMSO, \delta, ppm, 400 MHz): 178,22 (C=S); 156,87 (C_{Ar}-OH); 140,26 (CH=N); 131,53 - 127,26 - 119,73 - 116,52 (CH_{Ar}) et 120,80 (C_{Ar-CH=}). Analyse élémentaire de C_{8}H_9N_3OS : % calculé : C(49,21); H(4,65); N(21,52); S(16,42) et % trouvé: C(49,12); H(4,56); N(21,43); S(16,31).$

2.3. Synthèse du complexe

Dans un ballon de 100 ml, on introduit le ligand H_2L (0,58g, 3 mmol) avec 10 ml de méthanol. On y ajoute le chlorure de zinc (ZnCl₂) (0,41g ; 3 mmol) préalablement dissout dans 10 ml de méthanol (Schéma 2). Le mélange réactionnel qui précipite instantanément a été chauffé à reflux pendant 2 heures et le contenu du ballon filtré à chaud; ensuite le filtrat est laissé en évaporation lente à température ambiante, le précipité est récupéré et séché sous P₂O₅. Après trois semaines, des cristaux de couleur jaune sont récupérés dans le filtrat.

2.4. Etude cristallographique et détermination structurale

Un monocristal transparent sous forme prismatique, de dimension $0.73 \times 0.54 \times 0.33$ mm est étudié par diffraction des rayons X (radiation Mo Kα, λ = 0.71073 Å) à une température de 100K. Il est monté sur le diffractomètre SuperNova, Dual, Atlas du laboratoire CRM2 et une pré-expérience a permis de juger de sa qualité. 60679 réflexions sont mesurées avec un facteur d'accord interne Rint égal à 6,2 %. Les 8128 réflexions indépendantes sélectionnées sont corrigées du facteur de Lorentzpolarisation à l'aide des programmes inclus dans le logiciel CrysAlis PRO ^[25]. Le phénomène d'absorption est corrigé en utilisant une intégration Gaussienne basée sur la morphologie du cristal (coefficient d'absorption $\mu = 2,34 \text{ mm}^{-1}$). La structure est résolue et affinée respectivement par les méthodes de l'espace dual (intrinsec phasing, programme SHELXT) et des moindres carrés (programme SHELXTL) en utilisant le logiciel Olex2 ^[26]. La quantité minimisée est $\sum w(|F_0|^2 |F_c|^2$)² où F_o et F_c sont respectivement les modules des facteurs de structures observés et calculés mis à une même échelle. Les facteurs résiduels non pondérés (R1) et pondérés (wR2) ou facteurs de reliabilité sont reportés dans le tableau 1. Les facteurs de déplacement atomique anisotrope pour tous les atomes non-hydrogène sont affinés. Les atomes d'hydrogène sont traités comme suit : les H liés à des carbones sont placés aux positions calculées et affinées en mode « riding » avec des distances C-H = 0.93 (CH) et 0.96 Å (CH₃), avec Uiso (H) = k x Ueq(C), k = 1,5 pour les atomes de H du CH₃, et k = 1,2 pour tous les autres atomes de H. Quant aux atomes d'hydrogène liés à l'oxygène et aux atomes d'azote, ils sont repérés dans les cartes de Fourier- différence et affinés isotropiquement. Nous avons utilisé une restreinte (O2-H2B à 0,974 avec un écart type 0,02) pour une description précise du traitement de la longueur de liaison O-H de la molécule de méthanol. Les représentations cristallographiques sont réalisées à l'aide des programmes Mercury^[27] et Diamond^[28].



Schéma 2: Synthèse du complexe

| Tableau 1: Doi | nnées cristallo | graphiques et | conditions d' | enregistrements |
|----------------|-----------------|---------------|---------------|-----------------|
|----------------|-----------------|---------------|---------------|-----------------|

| 1-Données cristallographiques | |
|--|--|
| Formule chimique | $C_{16}H_{16}Cl_2N_6O_2S_2Zn_2{\cdot}2(CH_4O)$ |
| Masse moléculaire (g.mol ⁻¹) | 654,19 |
| Système cristallin | Quadratique |
| Groupe spatial | $I4_1cd$ |

| <i>a</i> , <i>c</i> (Å) | 14,13678 (4); 24,9563 (5) |
|--|--------------------------------|
| $V(\text{\AA}^3)$ | 4987,48 (5) |
| Z | 8 |
| $\rho_{\text{calc}}(g/cm^3)$ | 1,742 |
| Coefficient d'absorption μ (mm ⁻¹) | 2,34 |
| Morphologie | Prisme |
| Dimension (mm) | $0,73 \times 0,54 \times 0,33$ |

| 2-Conditions d'enregistrement | | | |
|---|---------------------------------------|--|--|
| Diffractomètre | SuperNova, Dual, Atlas | | |
| Radiation | Mo $K\alpha$ (λ = 0,71073 Å) | | |
| Température (K) | 100 | | |
| $(\sin\theta/\lambda)_{max}$ (Å ⁻¹) | 0,926 | | |
| Correction d'absorption | Intégration Gaussienne | | |
| Facteurs de transmission T_{min}/T_{max} | 0,064; 1,000 | | |
| Nombre de réflexions mesurées | 60679 | | |
| Nombre de réflexions indépendantes | 8128 | | |
| Facteur d'accord interne R_{int} | 0,062 | | |

| 3-Conditions d'affinement | | |
|--|---|--|
| Facteurs de reliabilité $R1[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR2(F^2)$, S | 0,033; 0,081; 1,09 | |
| Nombre de réflexions | 8128 | |
| Nombre de réflexions utilisées | 7305 [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)] | |
| Nombre de variables affinées | 159 | |
| Nombre de restreintes | 2 | |
| Paramètre de Flack | -0,007(5) | |
| Densités résiduelles maximale et minimale $\Delta\rho_{max},\Delta\rho_{min}$ (e Å^-3) | 1,25; -0,74 | |

3. Résultats et Discussions

3.1. Etudes spectroscopiques du ligand H_2L



- Dans le spectre infrarouge du ligand H₂L, les absorptions au voisinage de 3439-2974 cm⁻¹ sont attribuées aux groupements NH₂ et OH. La bande caractéristique observée à 1575 cm⁻¹ est attribuée à la vibration C = N. Les bandes dans la région 3300-3100 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations v (N-H) du fragment d'hydrazide ^[29]. La bande à 1210 cm⁻¹ est assignable au groupement thione C = S.

- Le spectre RMN ¹H présente les absorptions suivantes (solution dans DMSO). Les protons aromatiques du ligand apparaissent sous forme de multiplet entre 8,2 - 6,8 ppm et celui du groupe CH= sous forme de singulet à 8,4 ppm. Le spectre montre aussi des absorptions à 9,8 ppm et 7,2 ppm attribuées respectivement aux protons des groupes NH et NH₂, alors que le proton hydroxyle sort sous forme de singulet à 11,5 ppm. Ces valeurs peuvent être comparées à celles de la littérature dont le proton hydroxyle du 2-hydroxybenzaldehyde est à 12,05 ppm ^[30]. Cette différence de déplacement peut être due à la formation de liaison hydrogène intramoléculaire.

- Le spectre du carbone 13 révèle la présence de huit pics correspondant aux différents atomes de carbone de la molécule. Les pics des carbones C1 et C2 sortent respectivement à 178,22 et 156,87 ppm alors que celui du carbone iminique sort à 140,26 ppm montrant que la condensation a eu lieu.

- Le spectre DEPT 135° détermine la nature des carbones. L'absence des pics (à 178,22; 156,87 et 120,80) confirme la présence des trois atomes de carbone quaternaires dans le ligand.

3.2. Etudes spectroscopiques IR du complexe

Après coordination, le spectre IR du complexe a été comparé à celui du ligand. Il a été constaté que la vibration de la bande C = N dans le complexe est de 1565 cm⁻¹. La présence de nouvelles bandes à 1565 et 1202 cm⁻¹ montrant un passage à des fréquences plus basses est révélatrice de l'implication de l'atome d'azote du groupe azométhine (CH = N) et de l'atome du soufre dans la formation de liaisons métal-azote et métal-soufre. La bande à 3130 cm⁻¹ est attribuée à v(N - H)^[31], l'absence d'une bande à 3230 cm⁻¹ (v(O-H)) combinée à l'apparition de la bande à 1202 cm⁻¹ (v(C = S)) indique des preuves de la coordination du ligand aux ions métalliques sous sa forme mono-déprotonée.

3.3. Analyse structurale

L'analyse de la structure cristalline de ce composé montre qu'il est de nature dimérique. Il cristallise dans le système quadratique avec un groupe d'espace non-centrosymétrique I41cd. L'unité asymétrique représentée sur la figure 1, est constituée d'un ion Zn²⁺, d'un ligand (HL⁻) tétradentate chélatant, d'un ion chlorure (Cl⁻) et d'une molécule de méthanol (MeOH). Les deux unités asymétriques formant le dimère sont reliées par un axe binaire, se trouvant au centre d'un cycle à quatre formé par deux atomes de zinc (Zn1, Zn1ⁱ) équivalents et deux atomes d'oxygène (O1, O1ⁱ) provenant de deux ligands HL⁻ Comme indiqué plus haut, le ligand HL- est coordonné en mode tétradentate n⁴-O,O,N,S chélatant via ses atomes O1, N1 et S1, entraînant la formation de deux métallo-cycles : un cycle à six (A, salvcilidène) et cycle à un cing (B, thiosemicarbazide), figure 3. équivalents.

Une vue *Diamond* du dimère et du polyèdre de coordination est présentée sur la figure 2. Chaque ion Zn²⁺ est coordonné par deux ligands HL⁻ équivalents

et un ligand chloro (Cl⁻), ce qui donne un polyèdre de coordination pyramidale à base carrée. L'atome de chlore (Cl1) occupe la position axiale avec une distance Zn—Cl égale à 2,314(6) Å et les atomes O1, O1ⁱ, N1 et S1 forment le plan de la base en position équatoriale. Le calcul du paramètre structural angulaire (figure 2) τ égal à 0,098 (paramètre de trigonalité $\tau = (\beta - \alpha)/60$) ^{[32], [33]} dans le polyèdre indique que la géométrie pyramidale carrée est légèrement déformée (tableau 3).



Figure 1: Représentation de l'unité asymétrique, les ellipsoïdes de déplacements thermiques sont représentées à 50% de probabilité (programme Mercury

Le ligand H₂L est déprotoné au niveau de son groupement OH phénolique. Comme le cation métallique est dans un état d'oxydation +2 (Zn²⁺), l'électroneutralité du composé est assurée par chlorure (Cl⁻) et l'oxygène chargé négativement (O⁻ 1). Ce qui démontre qu'il n'y a pas une déprotonation supplémentaire et que donc l'atome d'azote N2 est bien protoné, c'est-à-dire le ligand ne s'est pas thioénolisé.

| Tableau 2 : Distances interatomiques (A) autour du Zn ²⁺ | | | | |
|---|------------|--|------------|--|
| Zn1—S1 ⁱ | 2,381 (6) | Zn1—01 | 2,038 (1) | |
| Zn1—Cl1 | 2,314 (6) | Zn1—N1 ⁱ | 2,136 (2) | |
| Zn1—O1 ⁱ | 2,032 (1) | | | |
| Code de symétrie : (i) $-x+1$, $-y+2$, z. | | | | |
| Tableau 3: Angles de liaison sélectionnés (°) avec leur déviation standard. | | | | |
| Cl1—Zn1—S1 ⁱ | 110,48 (2) | O1 ⁱ —Zn1—N1 ⁱ | 83,81 (6) | |
| O1 ⁱ —Zn1—S1 ⁱ | 147,72 (6) | O1-Zn1-N1 ⁱ | 141,86 (7) | |
| O1—Zn1—S1 ⁱ | 97,47 (5) | $N1^i$ — $Zn1$ — $S1^i$ | 81,56 (5) | |
| O1—Zn1—Cl1 | 109,59 (6) | N1 ⁱ —Zn1—Cl1 | 106,28 (5) | |
| Ol ⁱ —Zn1—Cl1 | 101,19 (6) | C8—S1—Zn1 ⁱ | 98,04 (7) | |
| Ol ⁱ —Zn1—O1 | 77,04 (6) | | | |
| | | ······································ | | |

Code de symétrie : (i) -x+1, -y+2, z.



Figure 2: Représentation du dimère (à gauche) et du polyèdre de coordination du Zn²⁺ (à droite) (programme Diamond)



Figure 3: Mode de coordination tétradentate η^4 -O,O,N,S chélatant du ligand HL⁻ avec les métallo-cycles A et B

3.4. Caractéristiques supramoléculaires

L'empilement cristallin de ce complexe base de Schiff est déterminé par un large réseau de liaisons hydrogène : l'hydrogène le H3A de l'atome d'azote N3 de la partie thiosemicarbazide du ligand HLforme une liaison bifide avec le Cl1 et l'oxygène O2 de la molécule de méthanol Les valeurs des distances correspondantes sont indiquées dans le tableau 4. La projection de la structure dans le plan (\vec{a}, \vec{c}) montre une disposition alternée des dimères formant une couche supramoléculaire 2D à travers trois types de liaisons hydrogène O—H····Cl, N—H···Cl et N— H···O (figure 4). Ces couches 2D sont à leur tour reliées par les mêmes types d'interactions supramoléculaires dans la troisième direction pour engendrer la structure 3D finale.

Une particularité très intéressante de ce composé est la présence de liaisons hydrogène intermoléculaires D—H····Cl (D = O et N) impliquant un atome accepteur halogéné lié au cation métallique Zn²⁺ (figure 5). Les ligands chloro monodentate liés aux métaux ont été récemment identifiés comme de très bons accepteurs de liaison hydrogène , ayant le potentiel d'interagir avec les donneurs de liaison hydrogène de manière forte et anisotrope ^[6]. La distance Zn—Cl de 2,314 (6) Å (voir tableau 2) trouvée pour ce composé est en parfait accord avec celles trouvées dans la littérature [34], [35]. Dans ce complexe, le ligand chloro Cl⁻ est impliqué dans deux types de liaison hydrogène : des liaisons hydrogène avec les méthanols (O2—H2B…Cl1) inclus dans le réseau cristallin comme solvant et des liaisons hydrogène avec l'atome d'azote N3 du ligand H₂L N3—H3A…Cl1 et N3—H3B…Cl1. La nature des forces d'interaction peut être décrite à l'aide du paramètre r_{D-Cl} selon la convention utilisée par Mandal ^[36] et Ghosh ^[37] et pour décrire des interactions similaires; la valeur de r_{O-Cl} est définie par $r_{O-Cl} = d_{O-Cl}/(r_O + r_{Cl})$, ou d_{O-Cl} est la distance entre les atomes O et Cl et r_O, r_{Cl} représentent les rayons de van der Waals pour les atomes respectifs. Pour l'interaction intramoléculaire r_{O-Cl} est 0,97, d'où une interaction O----Cl intermoléculaire O-H···Cl modérée. Pour les liaisons hydrogène N-H···Cl nous avons également calculé les valeurs des interactions intermoléculaires. Les valeurs de r_{N-Cl} sont égales respectivement à de 1,04 et 1,01 pour les interactions N3-H3A····Cl1 et N3—H3B…Cl1 indiquant que le chlore Cl1 lié au cation métallique Zn²⁺ agit comme un accepteur de liaisons hydrogène faible vis-à-vis l'atome donneur d'azote N3.



Figure 4: Dimères formant une couche 2D dans la structure du composé montrant les liaisons hydrogène N2—H2…O2 et O2—H2B…Cl1 inter-dimères

3.5. Analyse de la surface de Hirshfeld

La surface de Hirshfeld est un outil très utile pour visualiser les interactions intermoléculaires au sein d'une structure cristalline ^[38]. En effet, elle représente la surface délimitée autour d'une molécule en fonction de la distribution électronique qui la sépare des autres molécules du cristal. L'analyse de cette surface a été réalisée avec le logiciel Crystal Explorer ^[39]. La représentation de la surface de Hirshfeld du dimère de ce composé a permis de mettre en évidence toutes les liaisons hydrogène et les interactions intermoléculaires dans la structure cristalline. La distance normalisée d_{norm} est une façon de représenter cette surface. Elle permet de faire une représentation impliquant des distances des contacts normalisées dans l'analyse. Une représentation d_{norm} de la surface de Hirshfeld autour du dimère étudié est reportée sur la figure 6qui montre les surfaces cartographiées dans la plage-0,6114 à 2,1047 Å. Elle montre également un gradient de couleur utilisé pour illustrer la nature ou le type d'interaction intermoléculaire existant entre la surface de la molécule analysée et les atomes des molécules avoisinantes. Les taches blanches indiquent des contacts limites de types C···O/O···C, C···C et C…Cl/Cl…C où les contacts intermoléculaires sont égaux à la somme des rayons de van der Waals des atomes considérés. Les taches rouges et bleues quant à elles indiquent respectivement des contacts intermoléculaires plus courts (contacts rapprochés $H \cdots H$ et $H \cdots Cl/Cl \cdots H$ qui sont les plus dominant) et plus longs (pas de contact) que les rayons de van der Waals [40].



Figure 5: Différents types de liaisons hydrogène présents dans la structure cristalline du complexe base de Schiff

J. Soc. Ouest-Afr. Chim. (2021) 050 ; 11 - 22

| Tubleuu II Distances et angles caracterisant les haisons il julogene | | | | |
|--|-----------------|------------------|------------------|-------------|
| D—H···A | <i>D</i> —H (Å) | $H \cdots A$ (Å) | $D \cdots A$ (Å) | D—H···A (°) |
| N2—H2…O2 | 0,86 | 1,96 | 2,789 (3) | 162 |
| O2 ⁱ —H2B····Cl1 | 0,98 (3) | 2,56 (5) | 3,222 (2) | 125 (4) |
| N3—H3A…O2 | 0,86 | 2,51 | 3,207 (3) | 139 |
| N3 ⁱ —H3A…Cl1 | 0,86 | 2,74 | 3,452 (2) | 141 |
| N3 ⁱⁱ —H3B…Cl1 | 0,86 | 2,53 | 3,337 (2) | 156 |
| | | | | |

Tableau 4: Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène

Codes de symétrie : (i) y, x+1/2, z-1/4; (ii) -y+2, -x+3/2, z-1/4.



Figure 6: Représentation de la surface Hirshfeld en mode d_{norm} autour du dimère visualisant la totalité des interactions intermoléculaires. Les traits en pointillé indiquent les liaisons hydrogène entre la molécule de solvant (MeOH) et le dimère

Les empreintes bidimensionnelles de la surface Hirshfeld constituent aussi une autre manière de représenter les informations contenues dans la structure cristalline. Elles permettent de révéler les atomes participant aux contacts rapprochés avec distribution de tous les couples (d_i, d_e) sous forme de graphique ^{[41], [42]}. L'empreinte bidimensionnelle de la totalité des contacts intermoléculaires est montrée sur la figure 7(a). Le graphique représenté dans la figure 7(b) illustre l'empreinte bidimensionnelle des points (d_i, d_e) associés aux atomes d'hydrogène ($r_{vdW} = 1,20$ Å). Il est caractérisé par une extrémité épaisse qui pointe vers l'origine selon la diagonale et qui correspond à $d_i \sim d_e \sim 1.12$ Å, ce qui révèle la présence des contacts rapprochés H····H au sein du composé étudié. Ces contacts H···H ont la contribution la plus significative de totalité des la contacts intermoléculaires (33,0%). Le graphique de la figure 7(c) montre également des contacts rapprochés H···Cl/Cl···H entre les atomes d'hydrogène à l'intérieur de la surface de Hirshfeld et les atomes de chlore à l'extérieur et vice versa. Ceux-ci sont caractérisés par deux points symétriques situés en haut à gauche et en bas à droite avec une somme $d_i + d_e = 3$ Å. Ces données sont caractéristiques des liaisons hydrogène avec le chlore comme accepteur de pont d'hydrogène D—H···Cl. Ces contacts représentent 21,9% de la totalité des contacts intermoléculaires.



Figure 7(a): Graphique 2D de la totalité des contacts entourant le dimère

Dans la plupart des cas, cette contribution provient soit des interactions N3ⁱ—H3A…Cl1 et N3ⁱⁱ— H3B…Cl1 entre les dimères, soit de l'interaction O2ⁱ—H2B…Cl1 entre les molécules de solvant (MeOH) et les dimères entraînant ainsi la formation de couches 2D infinie.

La décomposition de l'empreinte bidimensionnelle montre aussi d'autres contacts plus ou moins significatifs qui contribuent à la stabilisation structure de ce composé à base de Schiff: $H \cdots C/C \cdots H$, (17,1%, figure 7(d)), $H \cdots S/S \cdots H$ (9,0%, figure 7(e)), $H \cdots N/N \cdots H$ (7,2%, figure 7(f)) et $O \cdots H/H \cdots O$ (6,0%, figure 7(g)).

L'étude de l'environnement de la molécule de méthanol (MeOH) dans l'unité asymétrique par analyse de la surface de Hirshfeld des contacts intermoléculaires a également été réalisée. Une représentation d_{norm} de la surface de Hirshfeld autour de la molécule de méthanol (MeOH) avec les graphiques d'empreintes digitales bidimensionnelles correspondantes est illustrée à la figure 8. Cette figure montre les surfaces cartographiées dans la plage de -0,6131 à 1,7157 Å. On note-là encore que les contacts rapprochés (hydrophobes) H···H sont les interactions les plus importantes (41,3%) et se traduisent essentiellement par l'abondance de l'atome d'hydrogène à la surface de la molécule. Sur la figure 8(b), les interactions montrées sur l'étiquette (1) correspondent au contact intermoléculaire rapprochés $H \cdots H$ où de = di = 1,10 Å. La somme de ces valeurs est inférieure à la somme des rayons de Van Der Waals (2,40 Å). Toujours en raison de cette abondance d'atomes d'hydrogène, on peut observer que les contacts intermoléculaires rapprochés les plus abondants après les contacts H...H sont les contacts H····C/C···H, qui représentent jusqu'à 22.1%. figure 8(c). Les empreintes bidimensionnelles de la figure 8(d) illustrent la relation entre l'atome d'oxygène du méthanol (MeOH) avec les atomes d'hydrogène du ligand HL⁻ dans la structure cristalline. Les contacts O····H représentés par une griffe dans ce graphique ont une contribution d'environ 16%. Les points rouges (2) proviennent identifiés l'étiquette par essentiellement des contacts O···H correspondant aux liaisons N-H···O^[43]. On observe également que les différentes dimensions de ces taches rougeâtres sont dues à la force de l'interaction et à la distance entre les atomes. Les empreintes bidimensionnelles des autres contacts rapprochés plus ou moins significatifs (H···S/S···H: 9,1% et H…Cl/Cl…H: 8,6%) contribuant à la stabilisation de la structure sont aussi représentés sur la figure 8.



Figure 7(b) à 7(g): Graphiques 2D représentant la contribution des contacts (b) $H \cdots H$, (c) $Cl \cdots H/H \cdots Cl$, (d) $C \cdots H/H \cdots C$, (e) $S \cdots H/H \cdots S$, (f) $N \cdots H/H \cdots N$, (g) $O \cdots H/H \cdots O$ à la surface Hirshfeld englobant le dimère



Figure 8: Représentation de la surface Hirshfeld en mode d_{norm} autour du MeOH avec les graphiques des empreintes bidimensionnelles correspondantes

4. Conclusion

Un nouveau complexe $[Zn_2(HL)_2]\cdot 2CH_4O$ est synthétisé par la réaction du dichlorure de zinc $(ZnCl_2)$ avec le salicylaldéhyde thiosemicarbazone en milieu méthanolique, la caractérisation et l'élucidation de la structure du ligand et du complexe réalisées par analyses élémentaires et spectroscopiques (IR, RMN ¹H et ¹³C). Les données spectroscopiques montrent que le ligand est tridentate (O,S,N) avec le Zinc(II) (en présence du méthanol). L'étude structurale systématique par la diffraction des rayons X sur monocristal révèle que les liaisons hydrogène N2—H2…O2, N3— H3A…O2 et O2ⁱ—H2B…C11 entre les dimères et les molécules de méthanol (MeOH) jouent un rôle très important dans l'empilement cristallin. La coordination de l'ion chlorure Cl- au cation métallique Zn²⁺ en position axiale et la déprotonation du ligand assurent l'électroneutralité du complexe. De cette coordination résulte la formation de faibles interactions intermoléculaires N3—H3A…Cl1, O2ⁱ—H2B…Cl1 et N3—H3B…Cl1 montrant l'ion chlorure Cl- comme accepteur de la liaison hydrogène. L'analyse de la surface de Hirshfeld et du graphique des empreintes digitales bidimensionnelles, qui est une nouvelle méthode des puissante de visualisation interactions que les intermoléculaires, montrent contacts rapprochés dans la structure cristalline du complexe sont dominés par les interactions H...H, H... Cl/Cl···H et H···C/C···H. Ces interactions jouent un rôle prépondérant dans la stabilisation des dimères à l'état solide et ces interactions ont également des signatures prédominantes dans les graphiques des empreintes digitales.

5. Remerciements

Nous remercions :

- le Laboratoire CRM2 de l'Université de Lorraine, Nancy (France) pour avoir mis à notre disposition le plateau technique du Service Commun de Diffraction X pour la caractérisation structurale par diffraction des rayons-X sur monocristal, l'Initiative Afrique de l'Union Internationale de Cristallographie (IUCr Africa Initiative) qui a permis cette collaboration.

- et le laboratoire ISM2 de l'Université d'Aix-Marseille pour les analyses spectroscopiques.

6. Information Complémentaires

Tous les détails sur la détermination structurale du composé [Zn₂(HL)₂].2CH₄O ont été déposés auprès du Cambridge Crystallographic Data Center sous le numéro de dépôt CCDC- 1990510, et peuvent être obtenus gratuitement sur https://www.ccdc.cam.ac.uk [ou auprès du Cambridge Crystallographic Data Center, 12, Union Road, Cambridge CB2 IEZ, UK; fax: (international) + 44-1223 / 336-033; E-mail: <u>deposit@ccdc.cam.ac.uk</u>], sur demande, des auteurs et la référence à cette publication.

7. Bibliographie

[1] Barrientos L, Miranda R-S, Mendizabal F. Noncovalent interactions in inorganic supramolecular chemistry based in heavy metals. Quantum chemistry point of view. Int J Quantum Chem (2019) 119(2), e25675.

[2] Müller D-K, Hobza P. Noncovalent Interactions: A Challenge for Experiment and Theory. Chem Rev (2000) 100(1),143-68.

[3] Johnson E-R, Keinan S, Mori-Sánchez P, Contreras-García J, Cohen A-J, Yang W. Revealing

Noncovalent Interactions. J Am Chem Soc (2010) 132(18), 6498-506.

[4] Zhao H, Tang S, Zhang Q, Du L. Weak hydrogen bonding competition between $O-H\cdots\pi$ and $O-H\cdotsCl$. RSC Adv (2017) 7(36), 22485-91.

[5] Gilli G, Gilli P. The nature of the hydrogen bond: outline of a comprehensive hydrogen bond theory. 1. ed in paperback. Oxford: Oxford Univ. Press (2013) 317 p. (IUCr monographs on crystallography).

[6] Nie F-M, Leibeling G, Demeshko S, Dechert S, Meyer F. Intra- and Intermolecular H····Cl–Ni Bonding Patterns in a Series of Highly Preorganized Dinuclear Nickel(II) Complexes. Eur J Inorg Chem (2007) 2007(9), 1233-9.

[7] Audran G, Bikanga R, Brémond P, Edeleva M, Joly
J-P, Marque SRA. How intramolecular hydrogen bonding
(IHB) controls the C–ON bond homolysis in alkoxyamines. Org Biomol Chem (2017) 15(39), 8425-39.
[8] Harvey J-N, Heslop K-M, Orpen A-G, Pringle P-G.
Factors controlling the relative stabilities of cis- and trans[PtX2L2] isomers: Chatt and Wilkins—50 years on. Chem Commun (2003) (2), 278-9.

[9] Mishra H, Mukherjee R. [$(\eta 6-C6H6)RuII(L)(CI/N3/CN/CH3CN)$]+/2+ complexes of non-planar pyrazolylmethylpyridine ligands: Formation of helices due to C–H···X (X = Cl, N) interaction. Journal of Organometallic Chemistry (2010) 695(14), 1753-60.

[10] Gilli P, Bertolasi V, Pretto L, Ferretti V, Gilli G. Covalent versus Electrostatic Nature of the Strong Hydrogen Bond: Discrimination among Single, Double, and Asymmetric Single-Well Hydrogen Bonds by Variable-Temperature X-ray Crystallographic Methods in β -Diketone Enol RAHB Systems. J Am Chem Soc (2004) 126(12), 3845-55.

[11] Pakiari AH, Eskandari K. The chemical nature of very strong hydrogen bonds in some categories of compounds. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. (2006) 759(1-3), 51-60.

[12] Brammer L. Metals and hydrogen bonds. Dalton Trans (2003) (16), 3145.

[13] Metrangolo P, Resnati G. Metal-bound halogen atoms in crystal engineering. Chem Commun (2013) 49(18), 1783.

[14] Brammer L, Zhao D, Ladipo FT, Braddock W-J. Hydrogen bonds involving transition metal centres – a brief review. Acta Crystallogr B Struct Sci (1995) 51(4), 632-40.

[15] Aullón G, Bellamy D, Guy Orpen A, Brammer L, Bruton E-A. Metal-bound chlorine often accepts hydrogen bonds. Chem Commun (1998) (6), 653-4.

[16] Weitz A-C, Hill E-A, Oswald V-F, Bominaar E-L, Borovik A-S, Hendrich M-P. Probing Hydrogen Bonding Interactions to Iron-Oxido/Hydroxido Units by ⁵⁷ Fe Nuclear Resonance Vibrational Spectroscopy. Angew Chem Int Ed (2018) 57(49), 16010-4.

[17] Gavette J-V, Klug C-M, Zakharov L-N, Shores M-P, Haley M-M, Johnson D-W. Intramolecular N–H···Cl hydrogen bonds in the outer coordination sphere of a bipyridyl bisurea-based ligand stabilize a tetrahedral FeLCl $_2$ complex. Chem Commun (2014) 50(54), 7173-5.

[18]. Rivas J C-M, Hinchley S-L, Metteau L, Parsons S. The strength of hydrogen bonding to metal-bound ligands can contribute to changes in the redox behaviour of metal centres. Dalton Trans (2006) (19), 2316.

[19] García-Reynaldos P-X, Hernández O-S, Valdés M-J. (5-Methoxy-2-oxidoacetophenone 4methylthiosemicarbazonato- κ ³ O , N , S)pyridinenickel(II). Acta Crystallogr E Struct Rep Online

(2006) 62(12), m3410-1. [20] Martínez J-V, Hernández O-S, Bautista J-V.

Hydrogen bonding in coordinated thiosemicarbazones: ammine[2-hydroxy-1-naphthaldehyde 4methylthiosemicarbazoneta] nickel(II). Acta Crystallogr

methylthiosemicarbazonato] nickel(II). Acta Crystallogr E Struct Rep Online (2004) 60(1), m42-4.

[21] García-Reynaldos P-X, Hernández O-S, Toscano R-A, Valdés M-J. Chloride Complexation with Thiosemicarbazone Metal Complexes. A Solid State Study. Supramolecular Chemistry (2007) 19(8), 613-9.

[22] Kumar L-V, Nath G-R. Synthesis, characterization and biological studies of cobalt(II), nickel(II), copper(II) and zinc(II) complexes of vanillin-4-methyl-4-phenyl-3thiosemicarbazone. J Chem Sci (2019)131(8), 76.

[23] Diop M, Gaye P-A, Bouyagui T-F, Gaye M, Pérez L-P, Valencia L. Trinuclear Complexes of Zinc(II) and Cobalt(II) with a Tridentate Schiff Base Ligand Containing Phenolate and Pyridine Donor Groups: Trinuclear Zn ^{II} and Co ^{II} Complexes with a Tridentate Schiff Base Ligand. Z anorg allg Chem (2014) 640(7), 1392-6.

[24] Hussein M-A, Iqbal M-A, Umar M-I, Haque R-A, Guan T-S. Synthesis, structural elucidation and cytotoxicity of new thiosemicarbazone derivatives. Arabian Journal of Chemistry (2019) 12(8), 3183-92.

[25] Rigaku Oxford Diffraction. CrysAlis PRO. Oxford Diffraction LtD, Abingdon, Oxfordshire, England (2015).
[26] 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(2), 339-41.

[27] Macrae C-F, Bruno I-J, Chisholm J-A, Edgington P-R, McCabe p, Pidcock E. Mercury CSD 2.0 - New Features for the Visualization and Investigation of Crystal Structures. J Appl Cryst (2008) 41, 466-70.

[28] Klaus B. Diamond. Germany (2004) (Crystal Impact GbR,CRYSTAL IMPACT).

[29] Gaye P-A, Sy A, Sarr A-D, Gaye M, Besnard C. 1-(Thiophen-2-yl)ethanone thiosemicarbazone. Acta Crystallogr E Struct Rep Online (2011) 67(5), o1168-o1168.

[30] Abd-Elzaher M-M. Spectroscopic Characterization of Some Tetradentate Schiff Bases and Their Complexes with Nickel, Copper and Zinc. Jnl Chinese Chemical Soc (2001) 48(2), 153-8.

[31] LO D, Diaw M, Gaye P-A, Dieng M, Diouf O, Barry A-H. Synthesis and Crystal Structure of A nickel (II) and Zinc (II) Complex From 1,5-Bis [(2-Thiophenyl) Methylidene] Thiocarbonohydrazide. IOSR JAC (2017) 10(01), 83-9.

[32] Addison A-W, Rao T-N, Reedijk J, van Rijn J, Verschoor G-C. Synthesis, structure, and spectroscopic

properties of copper(II) compounds containing nitrogen– sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6dithiaheptane]copper(II) perchlorate. J Chem Soc, Dalton Trans (1984) (7), 1349-56.

[33] Bhunia A, Vojtíšek P, Bertolasi V, Manna S-C. Tridentate Schiff base coordinated trigonal bipyramidal / square pyramidal copper(II) complexes: Synthesis, crystal structure, DFT / TD-DFT calculation, catecholase activity and DNA binding. Journal of Molecular Structure (2019) 1189, 94-101.

[34] Tapia-Benavides A-R, Tlahuextl M, Tlahuext H, Galan-Vidal C. CCDC 651137: Experimental Crystal Structure Determination [Internet]. Cambridge Crystallographic Data Centre (2009).

[35] Rivas J C-M, Prabaharan R, de Rosales R T-M, Metteau L, Parsons S. L ZnX complexes of tripodal ligands with intramolecular RN–H hydrogen bonding groups: structural implications of a hydrogen bonding cavity, and of X/R in the hydrogen bonding geometry/strength. Dalton Trans (2004) (17), 2800-7.

[36] Mandal A, Patel B-K, Shukla R, Chopra D. Impact of the complementary electronic nature of C–X and M–X halogens and intramolecular X···O interaction on supramolecular assemblies of Zn(II) complexes of ohalophenyl substituted hydrazides. CrystEngComm (2017) 19(12), 1607-19.

[37] Ghosh B-N, Lahtinen M, Kalenius E, Mal P, Rissanen K. 2,2':6',2"-Terpyridine Trimethylplatinum(IV) Iodide Complexes as Bifunctional Halogen Bond Acceptors. Crystal Growth & Design (2016) 16(5), 2527-34.

[38] Hirshfeld F-L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. Theoret Chim Acta (1977) 44(2), 129-38.

[39] Spackman M-A, Jayatilaka D. Hirshfeld surface analysis. CrystEngComm (2009) 11(1), 19-32.

[40] Venkatesan P, Thamotharan S, Ilangovan A, Liang H, Sundius T. 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. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy (2016) 153, 625-36.

[41] Parkin A, Barr G, Dong W, Gilmore C-J, Jayatilaka D, McKinnon J-J. Comparing entire crystal structures: structural genetic fingerprinting. CrystEngComm (2007) 9(8), 648.

[42] Rohl A-L, Moret M, Kaminsky W, Claborn K, McKinnon J-J, Kahr B. Hirshfeld Surfaces Identify Inadequacies in Computations of Intermolecular Interactions in Crystals: Pentamorphic 1,8-Dihydroxyanthraquinone. Crystal Growth & Design (2008) 8(12), 4517-25.

[43] Pogoda D, Matera-Witkiewicz A, Listowski M, Janczak J, Videnova-Adrabinska V. The role of different nonspecific interactions and halogen contacts in the crystal structure organization of 5-chloroisatoic anhydride. Acta Crystallogr C Struct Chem (2018) 74(3), 372-80.