

Complexation du 2-[(5-méthylpyrazolyl)méthyle]benzimidazole par les chlorures de cuivre et de cadmium

 F. Sbai,^a R. Regragui,^a E. Essassi,^a A. Kenz^b et M. Pierrot^{b*}
^aLaboratoire de Chimie Organique, Faculté des Sciences, Université Mohamed V, Rabat, Maroc, and ^bLBS-UMR 6517, Centre Scientifique Saint-Jérôme, 13397 Marseille Cedex 20, France

Correspondence e-mail: marcel.pierrot@lbs.u-3mrs.fr

Reçu le 27 mai 2003

Accepté le 20 juin 2003

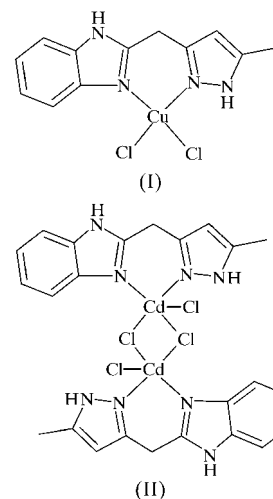
Internet 31 juillet 2003

The structures of dichloro[2-[(5-methyl-1*H*-pyrazol-3-yl- κ N²)-methyl]-1*H*-1,3-benzimidazole- κ N³]copper(II), [CuCl₂(C₁₂H₁₂N₄)], and di- μ -chloro-bis(chloro{2-[(5-methyl-1*H*-pyrazol-3-yl- κ N²)-methyl]-1*H*-1,3-benzimidazole- κ N³})cadmium(II)), [Cd₂Cl₄(C₁₂H₁₂N₄)₂], show that these compounds have the structural formula [ML(Cl)₂]_{*n*}, where *L* is 2-[(5-methylpyrazolyl)méthyle]benzimidazole. When *M* is copper, the complex is a monomer (*n* = 1), with a tetrahedral coordination for the Cu atom. When *M* is cadmium (*n* = 2), the complex lies about an inversion centre giving rise to a centrosymmetric dimer in which the Cd atoms are bridged by two chloride ions and are pentacoordinated.

Commentaire

Les systèmes macrocycliques dérivés du benzimidazole et du pyrazole présentent des propriétés complexantes vis-à-vis des métaux de transition (Sbai *et al.*, 2002) et des cations d'alcalins. Ce type de complexes possède des propriétés électrochimiques, photochimiques (Baitalik & Floerke, 1994) et catalytiques (Malachowski *et al.*, 1996), en plus de leurs activités fongicides (Mishra *et al.*, 1996) et antibactériens (Mishra & Sinha, 1999). Dans notre laboratoire de nombreux travaux de réactivité et de complexation ont été réalisés sur le ligand *L*, *viz.* 2-[(5-méthylpyrazolyl)méthyle]benzimidazole (Essassi *et al.*, 1987). Avec le nickel, un complexe cationique de type [ML₂²⁺·2X⁻]_{*n*}·H₂O est obtenu (Sbai *et al.*, 2002), alors que, avec cadmium ou cuivre, on obtient des complexes neutres de type [M(L)Cl₂]_{*n*}. Avec le cuivre, le complexe (I) obtenu est un monomère Cu(L)Cl₂ dans lequel le métal est coordonné à deux atomes de chlore et à deux atomes d'azote (Fig. 1). Les distances et angles caractéristiques sont reportés dans le Tableau 1. Les angles du tétraèdre de coordination du cuivre, qui varient entre 90,31 (8) et 143,89 (7)°, et l'angle dièdre entre les plans N1/Cu/N12 et Cl2/Cu/Cl3 [128,02 (7)°] indiquent une géométrie intermédiaire entre une pyramide plan-

carré et un tétraèdre, comme cela se rencontre souvent (Bhalla *et al.*, 1997; Thorhaug *et al.*, 2002). L'atome de cuivre est à 0,329 (3) Å au dessus du cycle formé par les atomes N1/C9/C10/C11/N12. Le ligand *L* est plan, on note un angle de 6,3 (1)° entre le cycle pyrazole C11/N12/N13/C14/C15 et le bicyclic benzimidazole N1/C2–C7/N8/C9. Dans le cristal, les molécules s'empilent parallèlement entre elles, dans un plan proche du plan (010). Entre ces plans, les atomes de chlore établissent des liaisons de type hydrogène avec les groupes N/H voisins (Fig. 2 et Tableau 2).



Le pontage de deux atomes métalliques par un ou plusieurs atomes de chlore est une situation assez fréquente qui conduit à la dimérisation de composés de coordination. On peut citer l'exemple du μ -chloro-bis[bis[2-(2-pyridyl)éthylamine]-cuivre(II)] tris(hexafluorophosphate) dans lequel un atome de chlore est lié à deux atomes de cuivre (Alilou *et al.*, 1992). Pour le complexe [FeCl₂(tmmn)]₂ (tmmn est *N,N,N',N'*-tétraméthylméthanediamine; Handley *et al.*, 2001), le dimère résulte de l'établissement de deux ponts Fe–Cl–Fe. Pour le composé [Cd(L)Cl₂]₂ [*L* est 1-(5,6-diméthylbenzimidazolyl)-benzimidazolyl-2-thiopropane], deux ponts Cd–Cl–Cd sont également à l'origine de la formation d'un dimère (Matthews

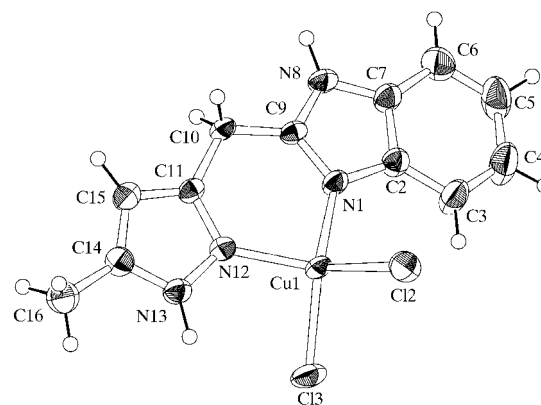


Figure 1
Dessin ORTEP (Burnett & Johnson, 1996) du (I). Les ellipsoïdes de vibration des atomes ont une probabilité de 50%.

et al., 1998). Le complexe (II) obtenu dans le cas du cadmium (Fig. 3) est un dimère $[\text{Cd}(\text{L})\text{Cl}_2]_2$ dans lequel l'atome de chlore Cl2 pontre deux atomes de cadmium distants de 3,9511 (3) Å (Fig. 3). Le Tableau 3 contient les distances et angles importants. Les deux ponts Cd—Cl—Cd présentent une légère dissymétrie, les distances Cd—Cl, égales à 2,5783 (6) et 2,6600 (7) Å, sont proches de celles données pour des composés voisins (Matthews *et al.*, 1998; Long *et al.*, 1993). L'atome de cadmium est pentacoordonné selon une pyramide à base carrée formée par deux atomes de chlore et deux atomes d'azote du ligand, l'atome de chlore Cl3 occupant la position apicale. Les distances et angles de coordination du cadmium sont proches de celles trouvées dans des composés voisins (Matthews *et al.*, 1998; Long *et al.*, 1993) dans lesquels le cadmium présente aussi une pentacoordination. Les plans Cd/Cl2/Cl2' et Cd/N1/N12 forment un angle de 66,19 (6)° et l'atome de cadmium est à 0,423 (4) Å du cycle N1/C8/C9/C10/N12. Le ligand L est plan, l'angle entre le cycle pyrazole C11/N12/N13/C14/C15 et le bicycle benzimidazole N1/C2—C7/N8/C9 est égal à 7,5 (1) Å. Comme cela est le cas pour le composé de cuivre (I), les dimères (II) s'empilent dans le cristal

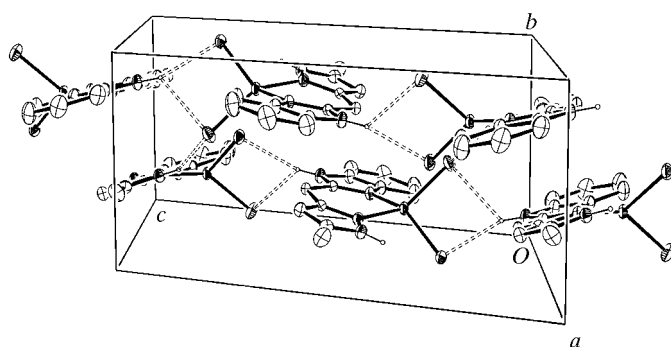


Figure 2
Empilement dans la maille cristalline et liaisons hydrogène pour (I).

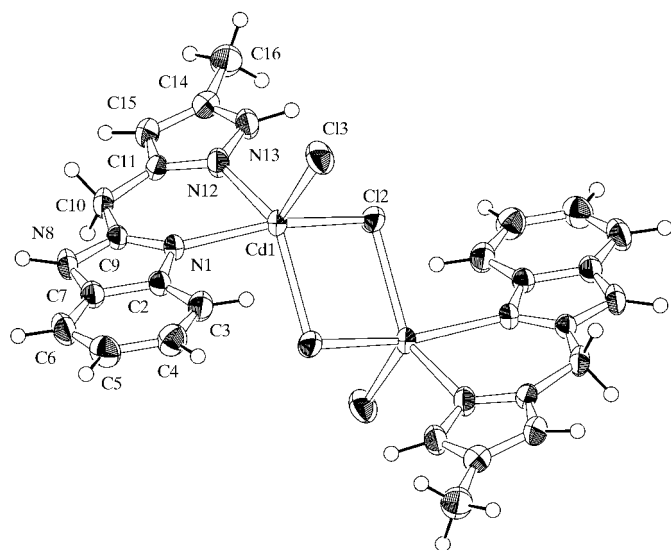


Figure 3
Dessin ORTEPIII (Burnett & Johnson, 1996) du (II). Les ellipsoïdes de vibration des atomes ont une probabilité de 50%.

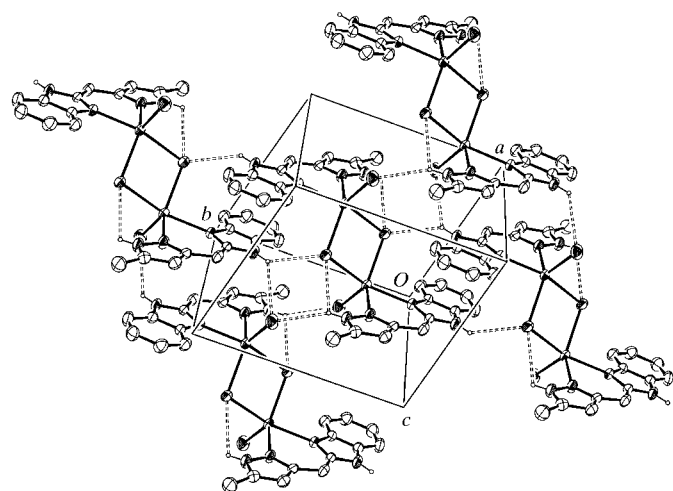


Figure 4
Empilement dans la maille cristalline et liaisons hydrogène pour (II).

parallèlement au plan (100) en établissant des liaisons hydrogène entre les atomes de chlore et les groupement N/H (Fig. 4 et Tableau 4). De telles liaisons hydrogène ont été mises en évidence dans d'autres complexes du cadmium, avec des distances Cl—N voisines (Matthews *et al.*, 1998).

Partie expérimentale

Pour (I), a une solution du 2-[(5-méthylpyrazolyl)méthyle]benzimidazole ($1,25 \times 10^{-4}$ mol, 26 mg) solubilisé dans 5 ml d'acétone on ajoute une solution ($1,25 \times 10^{-4}$ mol, 21 mg) de chlorure de cuivre dissout dans 5 ml d'acétone, après agitation pendant quelques minutes on laisse reposer le mélange réactionnel à température ambiante. Après 24 h, des monocristaux transparents de couleur verte sont formés. Pour (II), a une solution du 2-[(5-méthylpyrazolyl)méthyle]benzimidazole ($2,5 \times 10^{-4}$ mol, 53 mg) solubilisé dans 10 ml de méthanol on ajoute une solution ($1,25 \times 10^{-4}$ mol, 23 mg) de chlorure de cadmium dissout dans 5 ml de méthanol, après agitation de quelques minutes on laisse reposer le mélange réactionnel à température ambiante sous forme de poudre jaune apparaît. Une recrystallisation dans l'éthanol donne après 48 h des monocristaux transparents de couleur jaune.

Composé (I)

Données cristallines

$[\text{CuCl}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4)]$
 $M_r = 346,70$
 Monoclinique, $P2_1/c$
 $a = 13,4356$ (6) Å
 $b = 7,2183$ (2) Å
 $c = 16,0421$ (6) Å
 $\beta = 118,510$ (2)°
 $V = 1367,11$ (9) Å³
 $Z = 4$

$D_x = 1,684$ Mg m⁻³
 Mo $K\alpha$ radiation
 Paramètres de la maille à l'aide
 de 9873 réflexions
 $\theta = 2-26,4^\circ$
 $\mu = 1,98$ mm⁻¹
 $T = 293$ (2) K
 Aiguille, verte
 $0,25 \times 0,08 \times 0,05$ mm

Collection des données

Nonius KappaCCD
 Balayage φ scan
 9873 réflexions mesurées
 2744 réflexions indépendantes
 2492 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0,037$
 $\theta_{\text{max}} = 26,4^\circ$
 $h = 0 \rightarrow 16$
 $k = -8 \rightarrow 0$
 $l = -19 \rightarrow 16$

Affinement

Affinement à partir des F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,031$
 $wR(F^2) = 0,078$
 $S = 1,07$
 2744 réflexions
 173 paramètres

Affinement des atomes d'hydrogène
 avec contraintes
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0248P)^2 + 1,7253P]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,001$
 $\Delta\rho_{\max} = 0,61 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\min} = -0,34 \text{ e } \text{Å}^{-3}$

Tableau 1

Paramètres géométriques (Å, °) pour (I).

Cu1—N1	1,952 (2)	Cu1—Cl3	2,2286 (7)
Cu1—N12	1,974 (2)	Cu1—Cl2	2,2331 (8)
N1—Cu1—N12	90,31 (8)	N1—Cu1—Cl2	97,57 (6)
N1—Cu1—Cl3	143,89 (7)	N12—Cu1—Cl2	140,13 (7)
N12—Cu1—Cl3	95,90 (6)	Cl3—Cu1—Cl2	100,05 (3)

Tableau 2

Liaisons hydrogène (Å, °) pour (I).

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
N8—H8···Cl3 ⁱ	0,86	2,40	3,194 (2)	153
N8—H8···Cl2 ⁱ	0,86	2,83	3,396 (2)	125
N13—H13···Cl2 ⁱⁱ	0,86	2,78	3,548 (2)	150
N13—H13···Cl3	0,86	2,84	3,278 (2)	113

Codes de symétrie: (i) $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$; (ii) $1 - x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$.

Composé (II)

Données cristallines

$[\text{Cd}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4)_2]$
 $M_r = 791,13$
 Triclinique, $P\bar{1}$
 $a = 7,8306$ (2) Å
 $b = 9,7979$ (3) Å
 $c = 10,1976$ (4) Å
 $\alpha = 92,861$ (1)°
 $\beta = 112,014$ (1)°
 $\gamma = 105,493$ (1)°
 $V = 689,07$ (4) Å³

$Z = 1$
 $D_x = 1,906 \text{ Mg m}^{-3}$
 Mo $K\alpha$ radiation
 Paramètres de la maille à l'aide
 de 10 163 réflexions
 $\theta = 2-26$, °
 $\mu = 1,96 \text{ mm}^{-1}$
 $T = 293$ (2) K
 Aiguille, jaune
 $0,20 \times 0,08 \times 0,05 \text{ mm}$

Collection des données

Nonius KappaCCD
 Balayage φ scan
 10 163 réflexions mesurées
 2614 réflexions indépendantes
 2474 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0,027$
 $\theta_{\max} = 26$, °
 $h = 0 \rightarrow 9$
 $k = -12 \rightarrow 11$
 $l = -12 \rightarrow 11$

Tableau 3

Paramètres géométriques (Å, °) pour (II).

Cd1—N12	2,280 (2)	Cd1—Cl2	2,5783 (6)
Cd1—N1	2,289 (2)	Cd1—Cl2 ⁱⁱⁱ	2,6600 (7)
Cd1—Cl3	2,4533 (7)		
N12—Cd1—N1	80,44 (8)	N12—Cd1—Cl2 ⁱⁱⁱ	86,40 (6)
N12—Cd1—Cl3	112,74 (6)	N1—Cd1—Cl2 ⁱⁱⁱ	154,17 (6)
N1—Cd1—Cl3	102,18 (6)	Cl3—Cd1—Cl2 ⁱⁱⁱ	103,40 (2)
N12—Cd1—Cl2	133,64 (6)	Cl2—Cd1—Cl2 ⁱⁱⁱ	82,09 (2)
N1—Cd1—Cl2	91,02 (5)	Cd1—Cl2—Cd1 ⁱⁱⁱ	97,91 (2)
Cl3—Cd1—Cl2	113,61 (3)		

Code de symétrie: (iii) $1 - x, 1 - y, 1 - z$.

Affinement

Affinement à partir des F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,022$
 $wR(F^2) = 0,051$
 $S = 1,09$
 2614 réflexions
 173 paramètres
 Affinement des atomes d'hydrogène
 avec contraintes

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0041P)^2 + 0,8027P]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\max} < 0,001$
 $\Delta\rho_{\max} = 0,35 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\min} = -0,47 \text{ e } \text{Å}^{-3}$

Tableau 4

Liaisons hydrogène (Å, °) pour (II).

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
N8—H8···Cl2 ^{iv}	0,86	2,66	3,345 (2)	137
N8—H8···Cl3 ^v	0,86	2,99	3,633 (2)	134
N13—H13···Cl3 ^{vi}	0,86	2,58	3,369 (2)	154
N13—H13···Cl2 ^{vii}	0,86	2,86	3,295 (2)	113

Codes de symétrie: (iii) $1 - x, 1 - y, 1 - z$; (iv) $1 - x, -y, 1 - z$; (v) $-x, -y, 1 - z$; (vi) $-x, 1 - y, 1 - z$.

Pour les composés (I) et (II), collection des données: *COLLECT* (Nonius, 1998); réduction des données: *DENZO* et *SCALEPACK* (Otwinowski & Minor, 1997); programme(s) pour la solution de la structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 1997); programme(s) pour l'affinement de la structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); graphisme moléculaire: *ORTEPIII* (Burnett & Johnson, 1996); logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997).

Des documents complémentaires concernant cette structure peuvent être obtenus à partir des archives électroniques de l'UICr (Référence: DN1026). Les processus d'accès à ces archives sont donnés au dos de la couverture.

Références

- Alilou, E. H., Giorgi, M., Pierrot, M. & Reglier, M. (1992). *Acta Cryst.* **C48**, 1612–1614.
 Baitalik, S. & Floerke, M. (1994). *Inorg. Chem.* **38**, 3296–3308.
 Bhalla, R., Helliwell, M. & Garner, C. D. (1997). *Inorg. Chem.* **36**, 2944–2949.
 Burnett, M. N. & Johnson, C. K. (1996). *ORTEPIII*. Report ORNL-6895. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
 Essassi, E., El Abbassi, M. & Fifani, J. (1987). *Bull. Soc. Chim. Belg.* **96**, 225–228.
 Handley, D. A., Hitchcock, P. B., Lee, T.-H. & Leigh, G. J. (2001). *Inorg. Chim. Acta*, **314**, 14–21.
 Long, G. V., Boyd, S. E., Harding, M. M., Buys, I. E. & Hambley, T. W. (1993). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 3175–3180.
 Malachowski, M. R., Dorsey, B., Sackett, J. G., Kelly, R. S., Ferko, A. L. & Hardin, R. N. (1996). *Inorg. Chem. Acta*, **249**, 85–92.
 Matthews, C. J., Clegg, W., Heath, S. L., Martin, N. C., Hill, M. N. S. & Lockhart, J. C. (1998). *Inorg. Chem.* **37**, 199–207.
 Mishra, L. & Sinha, R. (1999). *J. Indian Chem. Soc.* **76**, 50–502.
 Mishra, L., Upadhyay, K. S. & Pandey, A. K. (1996). *J. Indian Chem. Soc.* **73**, 97–101.
 Nonius (1998). *COLLECT*. Nonius BV, Delft, Les Pays-Bas.
 Otwinowski, Z. & Minor, W. (1997). *Methods in Enzymology*, Vol. 276, *Macromolecular Crystallography*, Part A, edited by C. W. Carter Jr & R. M. Sweet, pp. 307–326. New York: Academic Press.
 Sbai, F., Chkirate, K., Regragui, R., Essassi, E. L. & Pierrot, M. (2002). *Acta Cryst.* **E58**, m337–m339.
 Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXL97* et *SHELXS97*. Université de Göttingen, Allemagne.
 Thorhaug, J., Roberson, M., Hazell, R. G. & Jorgensen, K. A. (2002). *Chem. Eur. J.* **8**, 1888–1898.