

## $\mu$ -3,4'-Bi-1,2,4-triazole-di- $\mu$ -chloro-cuivre(II) monohydraté

Fouzia Guédira,<sup>a</sup> Malika Saidi Idrissi,<sup>a</sup> Harald Krautscheid<sup>b</sup> et Lahcen El Ammari<sup>c\*</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire de Spectroscopie Infrarouge, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Avenue Ibn Batouta, Rabat, Maroc, <sup>b</sup>Institut fuer Anorganische Chemie der Universitaet Karlsruhe, Kaiser Straße 12, Postfach 6980, D-76128 Karlsruhe, Germany, and <sup>c</sup>Laboratoire de Chimie du Solide Appliquée LAF 501, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Avenue Ibn Batouta, Rabat, Maroc  
Correspondence e-mail: elammari@fsr.ac.ma

Reçu le 20 juin 2003

Accepté le 29 septembre 2003

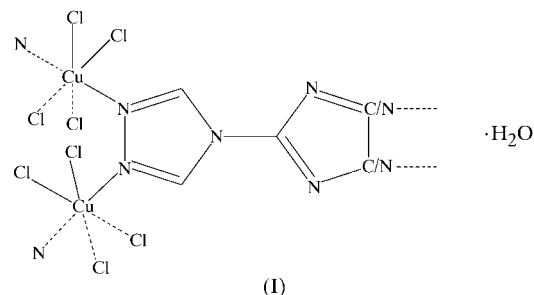
Internet 14 novembre 2003

In the title compound,  $\mu$ -3,4'-bi-1,2,4-triazole-di- $\mu$ -chloro-copper(II) monohydrate,  $[(\text{CuCl}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_6))\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ , the Cu atom is located in a distorted octahedron consisting of two N atoms and four Cl atoms. The structural unit is an infinite chain in which octahedral groups, connected by shared edges, are also linked by bitriazole molecules. The bitriazole ligand, the Cu atom and the water O atom all lie on independent twofold axes. The structure is held together by hydrogen bonds between the water molecules and the non-coordinated N atoms of the ligand, and by van der Waals forces.

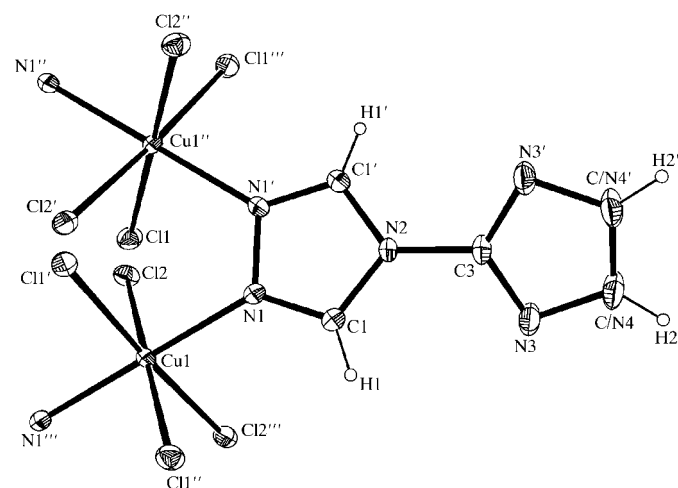
### Commentaire

Les 1,2,4-triazoles qui seront notés (1,2,4-TA) comptent parmi les composés hétérocycliques qui ont suscité l'attention d'un grand nombre de chercheurs grâce à leur nature amphotère liée à l'existence du groupement NH pyrrolique et d'azotes tertiaires. Ces derniers constituent des centres de réactivité importants *vis-à-vis* des agents électrophiles, permettant des réactions de protonation par les acides forts et la formation de complexes avec les métaux. Suite à nos travaux dans le domaine de la réactivité des 1,2,4-TA (Saidi Idrissi *et al.*, 1981; Zaydoun *et al.*, 1987; Zaydoun, Saidi Idrissi, Lorriaux-Rubbens *et al.*, 1999; Zaydoun, Saidi Idrissi, Benarafa *et al.*, 1999) nous avons étendu nos investigations spectroscopiques aux bi-1,2,4-triazoles de jonction C—N' (Ouijja *et al.*, 1999; Guédira *et al.*, 2001). Comme les 1,2,4-triazoles non substitués sur l'azote, ces bicycles sont susceptibles d'exister sous plusieurs formes tautomères selon la position de l'atome d'hydrogène lié à l'azote. Dans le 3,4'-bi-1,2,4-triazole (3,4'-bi-1,2,4-TA), la forme N<sub>1</sub>H est la seule observable à l'état solide (Ouijja *et al.*, 1999) et la plus favorisée à l'état gazeux (schéma) (Abbasoglu *et al.*, 1997; Guédira *et al.*, 2001). De ce fait, plusieurs types de coordination sont envisageables pour le 3,4'-bi-1,2,4-TA: quatre correspondant à un bTA monodenté

et six à une molécule bidentée. Ce travail décrit l'étude structurale du complexe du 3,4'-bi-1,2,4-TA avec  $\text{CuCl}_2$  réalisée par diffraction des rayons X sur monocristal. A notre connaissance aucune donnée cristallographique traitant ce système n'existe dans la littérature. Les travaux publiés ont



tous été axés sur les complexes des bitriazoles de jonction N<sub>4</sub>—N<sub>4</sub>' (Haasnoot & Groeneveld, 1979; Zilverentant *et al.*, 1998, 2000). Une vue en perspective de la structure est représentée sur la Fig. 1. Les ions  $\text{Cu}^{\text{II}}$  occupent le centre des sites octaédriques qui forment des chaînes infinies parallèles à la rangée [100]. Chaque octaèdre est formé par quatre ions chlorures et deux azotes N<sub>1</sub> appartenant à deux molécules différentes. La distance Cu—Cu (3,359 Å) est comparable à celle trouvée dans les complexes d'halogénures cuivriques de triazoles pour lesquels Cu—Cu = 3,40 Å (Lepine *et al.*, 1979). La structure de  $\text{CuCl}_2\text{bTA}\cdot\text{H}_2\text{O}$  est caractérisée par un désordre atomique au niveau du site noté C4 et N4. En effet, la moitié de ce site est occupée par le carbone et l'autre par l'azote. Il en est de même pour le site contenant l'atome de chlore qui a été dédoublé en deux sites Cl1 et Cl2. Cependant, la formule chimique obtenue à la fin de l'affinement correspond exactement au composé  $(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_6)\text{CuCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ , et confirme ainsi les résultats de l'analyse chimique. Toutefois, il est important de noter qu'un minutieux examen des figures de diffraction des rayons X montre des raies de sur-structures de très faibles intensités qui entraînent un dédou-



**Figure 1**  
Structure de la molécule  $(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_6)\text{CuCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ , sans la molécule d'eau, avec une probabilité de 50% des ellipsoïdes de vibrations thermiques. [Codes de symétrie: (')  $-x, \frac{1}{2} - y, z$ ; (")  $x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, 1 - z$ ; (""')  $\frac{1}{2} - x, y, 1 - z$ .]

blement du paramètre  $b$  de la maille. Le plan du cycle triazolique (N1/C1/N2) est perpendiculaire à l'axe  $b$  et l'angle dièdre formé entre les deux noyaux triazoliques est de  $33,15^\circ$ . L'écart à la coplanéité des deux cycles triazoliques est dû à des interactions des cycles C3/N3/C4 ou C3/N3/N4 et la molécule d'eau qui les relie par des liaisons hydrogène  $N3 \cdots H3 = 2,264 \text{ \AA}$ . Dans le cristal, les molécules 3,4'-bi-1,2,4-TA sont reliées aux sommets opposés des octaèdres formant des chaînes de cuivre de telle manière qu'elles forment des rubans parallèles aux plans (010), dirigés suivant l'axe  $a$ . La distance entre deux rubans adjacents est de l'ordre de  $b/2 = 3,561 \text{ \AA}$ . La cohésion de l'ensemble est assurée par des liaisons hydrogène et des contacts de van der Waals (Fig. 2). En effet, les molécules d'eau de cristallisation contenues dans les interstices de la maille, participent à la formation de deux types de liaisons hydrogène intermoléculaires  $C-H \cdots O$  et  $O-H \cdots N$  et stabilisent ainsi la structure. Les plus courtes distances intermoléculaires obtenues entre ces atomes sont  $C1-H1 \cdots O = 2,356 \text{ \AA}$ ,  $C1 \cdots O = 3,162 \text{ \AA}$ ,  $H2 \cdots N3 = 2,016 \text{ \AA}$  et  $O \cdots N3 = 3,029 \text{ \AA}$ . Ces valeurs restent conformes à celles rencontrées dans la littérature (Zhu *et al.*, 2000, 2001). En outre, une association intermoléculaire de type  $C4-H2 \cdots Cl2$  ou  $N4-H2 \cdots Cl2$  est également observée [ $C4-H2 \cdots Cl2$  ou  $N4-H2 \cdots Cl2 = 2,45(3) \text{ \AA}$ , et  $C4 \cdots Cl2$  ou  $N4 \cdots Cl2 = 3,188(3) \text{ \AA}$ ; Tableau 2]. La force de cette liaison est analogue à celles relevées pour le sel de chlorure de tisopurine (Perez-Ruiz *et al.*, 1998) et le complexe de triazole analogue (Jarvis, 1962).

Les valeurs des longueurs des liaisons et des angles interatomiques sont regroupées dans le Tableau 1. Leur comparaison avec celles trouvées pour la molécule 3,4'-bi-1,2,4-TA (Aouial *et al.*, 1991) montre un raccourcissement de certaines de ces liaisons. Une même constatation avait été faite par Engelfriet *et al.* (1979) dans le cas des complexes  $M(TA)_2(NCS)_2$  avec  $M = Co, Zn$  et  $Cu$ . Ce raccourcissement des liaisons pourrait être expliqué par une rigidité de la molécule due à la formation du complexe. La distance intercycle  $C3-N2$  ( $1,42 \text{ \AA}$ ) observée, plus longue dans le complexe que pour la molécule mère (Aouial *et al.*, 1991), peut être expliquée par un effet de répulsion électronique important entre les atomes C1 et les paires libres des atomes d'azote N3. En effet, la structure non plane mentionnée plus haut, indique une prédominance des répulsions stériques sur le gain en

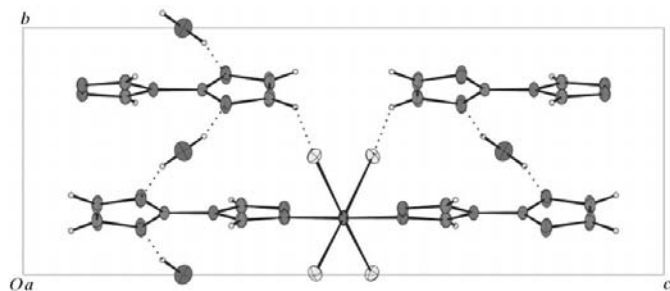


Figure 2

Vue tridimensionnelle de la structure de  $(C_4H_4N_6)CuCl_2 \cdot H_2O$ , montrant les liaisons hydrogène entre quelques molécules d'eau et les cycles.

énergie résultant de la délocalisation des électrons  $\pi$  entre les deux cycles. Ce même phénomène a été observé dans le cas des 4,4'-bipyridine et 2,2'-bipyridine (Castellà-Ventura & Kassab, 1998; Ould Moussa *et al.*, 2000). Enfin, les valeurs des longueurs des liaisons et des angles de l'octaèdre sont conformes à celles publiées pour le complexe analogue du 1,2,4-triazole (Jarvis, 1962). Des données obtenues lors de l'étude que nous venons d'effectuer, il découle que le 3,4'-bTA est lié à deux atomes de Cu dans le complexe examiné. Ce résultat est similaire à ceux publiés pour des complexes d'hétérocycles azotés présentant deux atomes d'azote voisins. L'unité structurale est une chaîne linéaire analogue à celles retenues pour ces complexes.

## Partie expérimentale

Le complexe  $CuCl_2 \cdot bTA \cdot H_2O$  est obtenu par addition d'une solution éthanolique ou aqueuse acidifiée par HCl du 3,4'-bTA (concentration en acide 2 M) à une solution similaire du sel métallique  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  dans des proportions stoechiométriques. Cependant, nous avons remarqué que quel que soit le rapport choisi, seul le complexe de stoechiométrie 1:1 est obtenu. La microanalyse des cristaux a conduit aux pourcentages suivants: valeur expérimentale: C 16,52, N 28,63, H 2,02, Cl 24,80, Cu 21,60%; valeur calculée: C 16,63, N 29,11, H 2,08, Cl 24,61, Cu 22,01%. Le nombre de molécules d'eau a été déterminé par analyse thermogravimétrique (ATG). Des cristaux verts du complexe  $CuCl_2 \cdot bTA \cdot H_2O$  ont été obtenus par évaporation lente à température ambiante d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration 0,2 M.

### Données cristallines

$[CuCl_2(C_4H_4N_6)] \cdot H_2O$   
 $M_r = 288,59$   
 Orthorhombique,  $I2_12_12_1$   
 $a = 6,6915(17) \text{ \AA}$   
 $b = 7,1211(12) \text{ \AA}$   
 $c = 18,551(4) \text{ \AA}$   
 $V = 884,0(3) \text{ \AA}^3$   
 $Z = 4$   
 $D_x = 2,168 \text{ Mg m}^{-3}$

Mo  $K\alpha$  radiation  
 Paramètres de la maille à l'aide  
 de 25 réflexions  
 $\theta = 2,2-27,0^\circ$   
 $\mu = 3,05 \text{ mm}^{-1}$   
 $T = 203(2) \text{ K}$   
 Parallélépipède, vert  
 $0,24 \times 0,12 \times 0,11 \text{ mm}$

Tableau 1

Paramètres géométriques ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ).

Cu1—N1	1,9840 (16)	N2—C3	1,423 (3)
Cu1—Cl1 <sup>i</sup>	2,2847 (15)	C3—N3	1,316 (3)
Cu1—Cl2	2,3732 (15)	N3—C4	1,350 (3)
N1—C1	1,305 (2)	C4—N4 <sup>ii</sup>	1,299 (5)
N1—N1 <sup>ii</sup>	1,376 (3)	C4—C4 <sup>ii</sup>	1,299 (5)
C1—N2	1,354 (2)		
N1—Cu1—N1 <sup>iii</sup>	178,96 (12)	N1—Cu1—Cl2 <sup>i</sup>	96,61 (6)
N1—Cu1—Cl1 <sup>ii</sup>	90,32 (7)	N1 <sup>iii</sup> —Cu1—Cl2 <sup>i</sup>	83,97 (7)
N1—Cu1—Cl1 <sup>i</sup>	90,40 (7)	Cl1 <sup>ii</sup> —Cu1—Cl2 <sup>i</sup>	101,25 (5)
Cl1 <sup>ii</sup> —Cu1—Cl1 <sup>i</sup>	91,40 (8)	Cl2 <sup>ii</sup> —Cu1—Cl2 <sup>i</sup>	111,70 (7)
N1—Cu1—Cl2 <sup>iii</sup>	87,88 (7)	C1—N1—N1 <sup>ii</sup>	107,75 (12)
N1—Cu1—Cl2	91,34 (7)	N1—C1—N2	108,91 (18)
Cl1 <sup>ii</sup> —Cu1—Cl2	93,27 (4)	C1 <sup>ii</sup> —N2—C1	106,7 (2)
Cl1 <sup>i</sup> —Cu1—Cl2	175,00 (7)	C1—N2—C3	126,66 (11)
Cl2 <sup>iii</sup> —Cu1—Cl2	82,11 (8)	N3—C3—N3 <sup>ii</sup>	117,9 (3)
N1—Cu1—Cl2 <sup>ii</sup>	83,97 (7)	N3—C3—N2	121,07 (13)
N1 <sup>iii</sup> —Cu1—Cl2 <sup>ii</sup>	96,61 (6)	C3—N3—C4	100,4 (2)
Cl1 <sup>i</sup> —Cu1—Cl2 <sup>ii</sup>	101,25 (6)	C4 <sup>ii</sup> —C4—N3	110,70 (13)
Cl2—Cu1—Cl2 <sup>ii</sup>	83,60 (6)		

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

**Tableau 2**

Liaisons hydrogène (Å, °).

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
$N4-H2 \cdots Cl2^{iv}$	0,91 (3)	2,45 (3)	3,188 (3)	138 (2)
$N4-H2 \cdots Cl2^v$	0,91 (3)	2,73 (3)	3,435 (3)	134 (2)
$N4-H2 \cdots Cl1^v$	0,91 (3)	2,89 (3)	3,467 (3)	123 (2)
$N4-H2 \cdots Cl1^{iv}$	0,91 (3)	2,93 (3)	3,639 (3)	136 (2)
$O-H3 \cdots N3^{vi}$	0,81 (3)	2,26 (4)	3,029 (3)	149 (3)

 Codes de symétrie: (iv)  $\frac{1}{2} - x, 1 - y, \frac{1}{2} + z$ ; (v)  $x, 1 - y, \frac{3}{2} - z$ ; (vi)  $x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, 1 - z$ .

### Collection des données

Diffractomètre Stoe Stadi-4  
 $\omega$  scans  
 2328 réflexions mesurées  
 975 réflexions indépendantes  
 945 réflexions avec  $I > 2\sigma(I)$   
 $R_{int} = 0,025$   
 $\theta_{max} = 27,0^\circ$

$h = -8 \rightarrow 8$   
 $k = -9 \rightarrow 9$   
 $l = -23 \rightarrow 23$   
 2 réflexions standard  
 fréquence: 120 min  
 déclin de l'intensité: 1%

### Affinement

Affinement à partir des  $F^2$   
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,018$   
 $wR(F^2) = 0,047$   
 $S = 1,09$   
 975 réflexions  
 87 paramètres  
 Affinement des atomes d'hydrogène  
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,021P)^2 + 0,4521P]$   
 avec  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{max} < 0,001$   
 $\Delta\rho_{max} = 0,27 \text{ e } \text{Å}^{-3}$   
 $\Delta\rho_{min} = -0,34 \text{ e } \text{Å}^{-3}$   
 Absolute structure: Flack (1983),  
 390 Friedel pairs  
 Paramètre Flack = 0,01 (2)

Collection des données: *STADI4* (Stoe & Cie, 1997); affinement des paramètres de la maille: *STADI4*; réduction des données: *X-RED* (Stoe & Cie, 1997); programme(s) pour la solution de la structure: *SHELXS86* (Sheldrick, 1985); programme(s) pour l'affinement de la structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); graphisme moléculaire: *WinGX* (Farrugia, 1999); logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: *WinGX* et *CAMERON* (Watkin *et al.*, 1996).

Nous remercions Messieurs les Professeurs Dr D. Fenske et L. Benarafa pour son aide et pour les fructueuses discussions.

Des documents complémentaires concernant cette structure peuvent être obtenus à partir des archives électroniques de l'UICr (Référence: DN1028). Les processus d'accès à ces archives sont donnés au dos de la couverture.

### Références

- Abbasoglu, R., Saltek, N. & Ikizler, A. A. (1997). *Turk. J. Chem.* **21**, 144–150.  
 Aouial, M., Viallefont, Ph. & El Ammari, L. (1991). *Acta Cryst.* **C47**, 1866–1868.  
 Castellà-Ventura, M. & Kassab, E. (1998). *J. Raman Spectrosc.* **29**, 511–536.  
 Engelfriet, D. W., Den Brinker, W., Verschoor, G. C. & Gorter, S. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 2922–2927.  
 Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 837–838.  
 Flack, H. D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 876–881.  
 Guédira, F., Ouïjja, N., Zaydoun, S., Komiha, N., Lautié, A. & Saidi Idrissi, M. (2001). *Can. J. Anal. Sci. Spectrosc.* **46**, 1–9.  
 Haasnoot, J. G. & Groeneveld, W. L. (1979). *Z. Naturforsch. Teil B*, **34**, 1500–1506.  
 Jarvis, J. A. J. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 964–966.  
 Lepine, Y., Laroche, V., Caille, A. & Thomson, J. L. (1979). *Phys. Status Solidi B*, **91**, K111–K114.  
 Ouïjja, N., Guédira, F., Zaydoun, S., Aouial, M., Saidi Idrissi, M. & Lautié, A. (1999). *J. Chim. Phys.* **96**, 934–946.  
 Ould Moussa, L., Castellà-Ventura, M., Kassab, E., Poizart, O., Strommen, D. P. & Kincaid, J. R. (2000). *J. Raman Spectrosc.* **31**, 377–390.  
 Perez-Ruiz, E., Delabre, J. L., Maury, L., Selkti, M. & Thomas, A. (1998). *J. Raman Spectrosc.* **29**, 219–228.  
 Saidi Idrissi, M., Lalanne, P. & Garrigou-Lagrange, C. (1981). *J. Chim. Phys.* **78**, 511–517.  
 Sheldrick, G. M. (1985). *SHELXS86*. University of Göttingen, Germany.  
 Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXL97*. University of Göttingen, Germany.  
 Stoe & Cie (1997). *STADI4* et *X-RED*. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.  
 Watkin, D. J., Prout, C. K. & Pearce, L. J. (1996). *CAMERON*. Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, England.  
 Zaydoun, S., Saidi Idrissi, M., Benarafa, L., Zrineh, A. & Garrigou-Lagrange, C. (1999). *Can. J. Anal. Sci. Spectrosc.* **44**, 18–25.  
 Zaydoun, S., Saidi Idrissi, M. & Garrigou-Lagrange, C. (1987). *Can. J. Chem.* **65**, 2509–2512.  
 Zaydoun, S., Saidi Idrissi, M., Lorriaux-Rubbens, A. & Garrigou-Lagrange, C. (1999). *Can. J. Anal. Sci. Spectrosc.* **44**, 10–25.  
 Zhu, D. R., Song, Y., Xu, Y., Zhang, Y., Shanmuga Sundara Raj, S., Fun, H.-K. & You, X. Z. (2000). *Polyhedron*, **19**, 2019–2025.  
 Zhu, D., Xu, Y., Mei, Y., Shi, Y., Tu, C. & You, X. (2001). *J. Mol. Struct.* **559**, 119–125.  
 Zilverentant, C. L., Driessen, W. L., Haasnoot, J. G., Kolnaar, J. J. A. & Reedijk, J. (1998). *Inorg. Chim. Acta*, **282**, 257–260.  
 Zilverentant, C. L., Van Albada, G. A., Bousseksou, A., Haasnoot, J. G. & Reedijk, J. (2000). *Inorg. Chim. Acta*, **303**, 287–290.