

Diaquabis{2-[(5-méthylpyrazol-3-yl)méthyl]-
benzimidazole}nickel(II) dichloride dihydrateF. Sbai,^a K. Chkirate,^a R.
Regragui,^a E. M. Essassi^a et
M. Pierrot^{b*}^aLaboratoire de chimie organique
hétérocyclique, Faculté des Sciences, Université
Mohamed V, Rabat, Maroc, and ^bLBS-UMR
6517, Centre Scientifique Saint-Jérôme, 13397
Marseille, Cedex 20, FranceCorrespondence e-mail:
marcel.pierrot@lbs.u-3mrs.fr

Key indicators

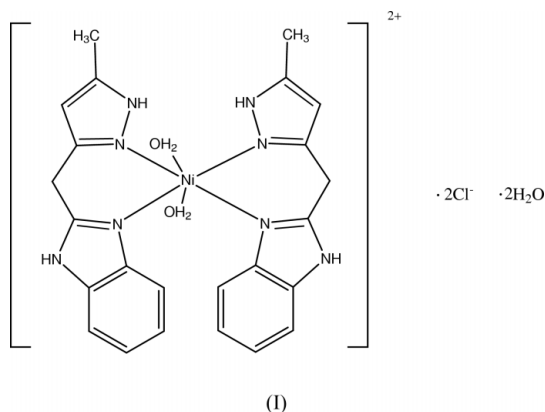
Single-crystal X-ray study
T = 293 K
Mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.004 \text{ \AA}$
R factor = 0.035
wR factor = 0.116
Data-to-parameter ratio = 15.9For details of how these key indicators were
automatically derived from the article, see
<http://journals.iucr.org/e>.

In the structure of the title compound, $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, the Ni atom is linked to four N atoms and two water molecules in a distorted octahedral coordination geometry. The coordinated water molecules are engaged in hydrogen bonds with two other water molecules.

Reçu le 5 avril 2002
Accepté le 31 mai 2002
Internet 14 juin 2002

Commentaire

Les complexes dérivés du pyrazolyl-benzimidazole ont diverses propriétés électrochimiques et photochimiques intéressantes ((Baitalik *et al.*, 1999). Ce sont également des catalyseurs, (Malachowski *et al.*, 1996; Chen *et al.*, 2000), des fongicides (Mishra *et al.*, 1996) et des anti-bactériens (Mishra & Sinha, 1999). Poursuivant nos recherches dans ce domaine (Chkirate *et al.*, 2001), nous avons synthétisé le complexe de chlorure de nickel ayant comme ligand le 2-[(5-méthylpyrazol-3-yl)méthyl]benzimidazole, obtenu par action de l'hydrazine sur la 4-acétonylidène-1,5-benzodiazépin-2-one (Essassi *et al.*, 1987).



Le cation du composé titre, (I), est représenté sur la Fig. 1. L'atome de nickel est lié à deux molécules d'eau et à quatre atomes d'azote appartenant à deux ligands 2-[(5-méthylpyrazol-3-yl)méthyl]benzimidazole. Dans les deux cas, le ligand est *gauche*: l'angle entre N1,N2,C3,C4,C5 et C7,N8,C9–C14,N15 est 35,9 (1)°; celui entre N21,N22,C23,C24,C25 et C27,N28,C29–C34,N35 est 41,0 (1)°. Les distances et angles de liaison autour de l'atome central (Table 1) montrent que la coordination du nickel correspond à un octaèdre déformé. Les deux atomes de chlore, Cl1 et Cl2, neutralisent les charges de l'atome central Ni^{2+} . On note aussi la présence de deux molécules d'eau de solvation O42 et O43. Les atomes d'azote (N2, N22, N15 et N35) et d'oxygène des molécules d'eau O40, O41, O42 et O43 sont engagés dans un réseau complexe de liaisons hydrogène (tableau 2) comprenant: huit

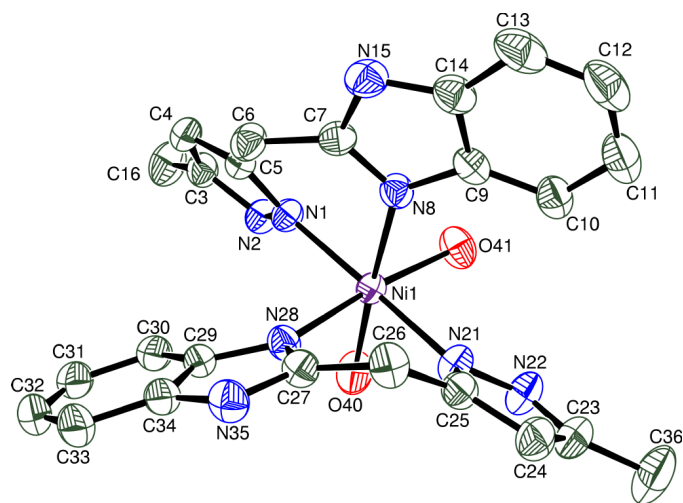


Figure 1
Dessin ORTEP III (Burnett & Johnson, 1996) du cation de la structure. Les ellipsoïdes de vibration des atomes ont une probabilité de 50%.

liaisons H intra-moléculaires avec les atomes de chlore Cl1 et Cl2 et les molécules d'eau O42 et O43 comme atomes accepteurs (Fig. 2); cinq liaisons inter-moléculaires qui renforcent la cohésion cristalline.

Partie expérimentale

A une solution de $2,50 \times 10^{-4}$ mole de 2-[(5-méthylpyrazol-3-yl)méthyl]benzimidazole solubilisé dans 5 ml déthanol absolu, on ajoute une solution contenant $1,25 \times 10^{-4}$ mole de chlorure de nickel dissout dans 2,50 ml d'eau. Le mélange est chauffé légèrement puis laissé à température ambiante. Après filtration, des monocristaux de couleur bleue sont obtenus

Données cristallines

$[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$D_x = 1,300 \text{ Mg m}^{-3}$
$M_r = 626,19$	Mo $K\alpha$ radiation
Monoclinique, $P2_1/c$	Paramètres de la maille à l'aide
$a = 12,152 (1) \text{ \AA}$	de 46 051 réflexions
$b = 19,192 (2) \text{ \AA}$	$\theta = 3,0\text{--}26,4^\circ$
$c = 13,797 (1) \text{ \AA}$	$\mu = 0,81 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 95,961 (1)^\circ$	$T = 293 (2) \text{ K}$
$V = 3200,4 (5) \text{ \AA}^3$	Prisme, bleu
$Z = 4$	$0,30 \times 0,20 \times 0,15 \text{ mm}$

Collection des données

Nonius KappaCCD
Balayage φ
Pas de correction d'absorption
46 051 réflexions mesurées
6075 réflexions indépendantes
5458 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$

Affinement

Affinement à partir des F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,035$
 $wR(F^2) = 0,116$
 $S = 1,09$
6075 réflexions
383 paramètres
Affinement des atomes
d'hydrogène: combinaisons de
cycles avec ou sans contraintes

$R_{\text{int}} = 0,038$
 $\theta_{\text{max}} = 26,4^\circ$
 $h = -15 \rightarrow 14$
 $k = 0 \rightarrow 23$
 $l = 0 \rightarrow 17$
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0661P)^2 + 1,7273P]$
where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,005$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0,25 \text{ e \AA}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0,37 \text{ e \AA}^{-3}$

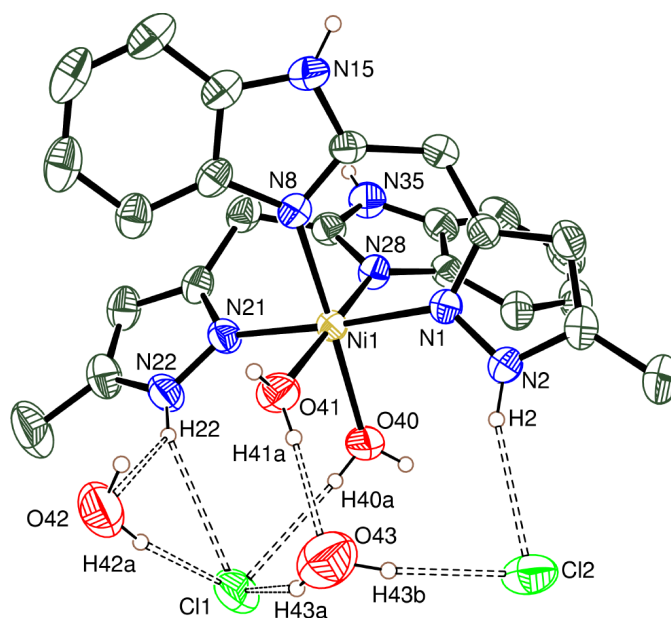


Figure 2
Vue montrant les interactions hydrogène entre le complexe métallique, les molécules d'eau et les ions chlore dans l'unité asymétrique.

Tableau 1

Paramètres géométriques (\AA , $^\circ$).

N1—Ni1	2,0671 (17)	N28—Ni1	2,0962 (17)
N8—Ni1	2,0857 (17)	Ni1—O40	2,0992 (18)
N21—Ni1	2,0611 (18)	Ni1—O41	2,1183 (17)
N21—Ni1—N1	175,87 (7)	N8—Ni1—O40	174,08 (8)
N21—Ni1—N8	91,57 (7)	N28—Ni1—O40	92,93 (8)
N1—Ni1—N8	85,97 (7)	N21—Ni1—O41	90,55 (7)
N21—Ni1—N28	85,11 (7)	N1—Ni1—O41	92,78 (7)
N1—Ni1—N28	91,70 (7)	N8—Ni1—O41	90,26 (7)
N8—Ni1—N28	92,93 (7)	N28—Ni1—O41	174,68 (7)
N21—Ni1—O40	89,77 (8)	O40—Ni1—O41	83,96 (8)
N1—Ni1—O40	93,01 (7)		

Tableau 2

Liaisons hydrogène (\AA , $^\circ$).

$D\text{--}H\cdots A$	$D\text{--}H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D\text{--}H\cdots A$
N2—H2...Cl2	0,86	2,47	3,2696 (19)	155
N15—H15...Cl2 ⁱ	0,86	2,33	3,179 (2)	169
N22—H22...O42	0,86	2,51	3,242 (4)	144
N22—H22...Cl1	0,86	2,75	3,473 (2)	142
N35—H35...Cl1 ⁱⁱ	0,86	2,33	3,176 (2)	168
O40—H40A...Cl1	0,79 (2)	2,42 (2)	3,198 (2)	167 (3)
O40—H40B...O42 ⁱⁱⁱ	0,79 (2)	1,89 (2)	2,672 (3)	175 (4)
O41—H41A...O43	0,79 (2)	1,98 (2)	2,770 (3)	174 (3)
O41—H41B...Cl2 ^{iv}	0,78 (2)	2,47 (3)	3,1865 (19)	153 (4)
O42—H42A...Cl1	0,97 (3)	2,18 (3)	3,148 (3)	170 (4)
O42—H42B...Cl2 ^{iv}	0,98 (3)	2,30 (3)	3,241 (3)	161 (4)
O43—H43A...Cl1	0,98 (3)	2,30 (3)	3,211 (3)	155 (4)
O43—H43B...Cl2	0,97 (3)	2,19 (3)	3,159 (3)	171 (4)

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

L'utilisation de l'option *SQUEEZE* dans le programme *PLATON* (Spek, 1998) met en évidence un trou dans la structure contenant quatre résidus de densité électronique supérieure à $0,7 \text{ e } \text{Å}^3$. Aucun modèle cohérent n'a pu être extrait de ces résidus. Le problème est certainement lié à l'existence d'un mélange d'eau et d'éthanol en proportion inconnue. La partie intéressante de la structure a été affinée en utilisant le jeu de réflexions obtenu après traitement avec *SQUEEZE*.

Collection des données: *KappaCCD* (Nonius, 1998); affinement des paramètres de la maille: *DENZO SCALEPACK* (Otwinowski & Minor, 1997); réduction des données: *DENZO SCALEPACK*; programme(s) pour la solution de la structure: *SIR92* (Altomare *et al.*, 1994); 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*.

Références

- Altomare, A., Cascarano, G., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Burla, M. C., Polidori, G. & Camalli, M. (1994). *J. Appl. Cryst.* **27**, 435.
- Baitalik, S., Floerke, U. & Nag, K. (1999). *Inorg. Chem.* **38**, 3296–3308.
- Burnett, M. N. & Johnson, C. K. (1996). *ORTEPIII*. Report ORNL-6895. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, EU.
- Chen, Y. G., Liao, Z. R., Li, W. K., Li, D. F., Mei, F. S. & Wei, Y. G. (2000). *Acta Chim. Sin.* **58**, 1191–1195.
- Chkirate, K., Regragui, R., Essassi, E. M. & Pierrot, M. (2001). *Z. Kristallogr. New Chem. Struct.* **216**, 635–636.
- Essassi, E. M., El Abbassi, M. & Fifani, J. (1987). *Bull. Soc. Chim. Belg.* **96**, 225–228.
- Malachowski, M. R., Dorsey, B., Sackett, J. G., Kelly, R. S., Ferko, A. L. & Hardin, R. N. (1996). *Inorg. Chim. Acta*, **249**, 85–92.
- Mishra, L., Upadhyay, K. K. & Pandey, A. K. (1996). *J. Indian Chem. Soc.* **73**, 97–101.
- Mishra, L. & Sinha, R. (1999). *J. Indian Chem. Soc.* **76**, 500–502.
- Nonius (1998). *KappaCCD Reference Manual*. 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 and R. M. Sweet, pp. 307–326. Londres: Academic Press.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXL97*. Université de Göttingen, Allemagne.
- Spek, A. L. (1998). *PLATON*. Université de Utrecht, Les Pays Bas.