

Complexation du 2-[(5-méthylpyrazol-3-yl)méthyl]benzimidazole par le chlorure du cobalt

F. Sbai,^a R. Reagraui,^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

Key indicators

Single-crystal X-ray study
T = 293 K
Mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.003 \text{ \AA}$
Disorder in solvent or counterion
R factor = 0.037
wR factor = 0.097
Data-to-parameter ratio = 14.3

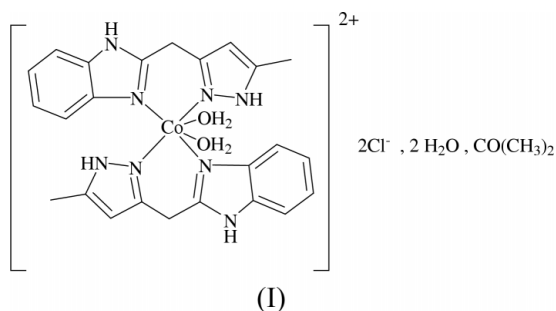
For details of how these key indicators were automatically derived from the article, see <http://journals.iucr.org/e>.

The title compound, diaquabis{2-[(5-méthylpyrazol-3-yl)méthyl]benzimidazole}cobalt(II) dichloride dihydrate acetone solvate, $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, is composed of the cationic complex $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, with two chloride ions, two water molecules and one acetone molecule. The cobalt ion, linked to two water molecules and four N atoms of the deformed ligand, exhibits a slightly distorted octahedral coordination.

Reçu le 6 juin 2003
Accepté le 23 juin 2003
Internet 10 juillet 2003

Commentaire

Les systèmes macrocycliques dérivés du benzimidazole présentent des propriétés complexantes vis-à-vis des cations d'alcalins et de métaux de transition. Le noyau imidazole est considéré comme une unité essentielle assurant une liaison dans de nombreux systèmes métalloprotéines. La vitamine B₁₂, par exemple, possède une caractéristique originale par la présence dans sa composition d'un atome de cobalt, qui est un métal rare et essentiel pour la longévité. Le métal est situé au centre du macrocycle porphyrinique et présente une liaison axiale Co—N avec un noyau benzimidazole de la chaîne latérale. Les complexes dérivés du pyrazolyl-benzimidazole présentent des propriétés électrochimiques et photochimiques intéressantes (Baitalik & Floerke, 1994); ils peuvent jouer un rôle important dans des réactions catalytiques (Malachowski *et al.*, 1996) ou enzymatiques, mais aussi en tant qu'antibactériens (Mishra & Sinha, 1999). Le ligand 2-[(5-méthylpyrazolyl)méthyl]benzimidazole étudié est obtenu par action de l'hydrazine sur la 4-acétonylidène-1,5 benzodiazépin-2-one (Essassi *et al.*, 1987), possédant deux unités hétérocycliques, à savoir, le benzimidazole et le pyrazole qui présentent des propriétés complexantes vis-à-vis des cations métalliques (Sbai *et al.*, 2002).



Dans cet article nous présentons les résultats de la complexation du ligand avec le chlorure du cobalt, un complexe cationique de type $[\text{ML}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} \cdot 2\text{Cl}^- \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot$

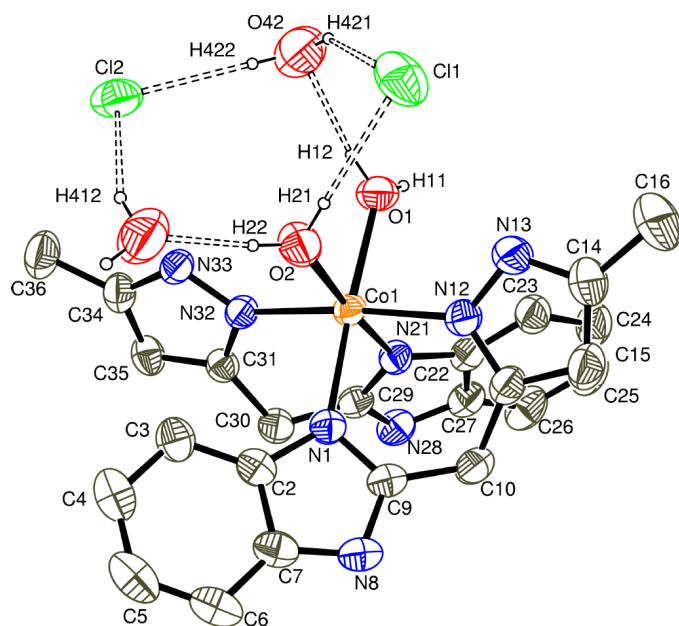


Figure 1
Dessin ORTEP (Burnett & Johnson, 1996) du complexe de cobalt montrant les interactions hydrogène O—H...O et O—H...Cl. La molécule d'acétone a été omise pour la clarté du dessin. Les ellipsoïdes de vibration des atomes ont une probabilité de 50%.

CO(CH₃)₂, (I) (Fig. 1). L'atome de cobalt est entouré de quatre atomes d'azote appartenant à deux ligands organiques et de deux molécules d'eau, formant un octaèdre légèrement déformé. Le cobalt est dans le plan carré comprenant les deux atomes N12 et N32 pyrazoliques, l'atome N21 du cycle benzimidazole et la molécule d'eau O2; les positions axiales sont occupées par l'azote N1 et l'autre molécule d'eau O1. On note que les distances Co—N et Co—O axiales ou équatoriales sont très proches: Co—N1 = 2,1369 (16) Å; Co—O1 = 2,1489 (15) Å; les liaisons équatoriales Co—N varient entre 2,103 (2) et 2,118 (2) Å et Co—O2 = 2,124 (2) Å (Tableau 1). Contrairement aux structures décrites avec le cuivre ou le cadmium (Sbai *et al.*, 2003) pour lesquelles le ligand 2-[(5-méthylpyrazolyl)méthyl]benzimidazole est quasi-plan, ce même ligand, dans sa coordination avec le cobalt, se déforme notablement. Ainsi, l'angle entre le noyau pyrazolique et le bicyclic benzimidazole est égal à 135,9 (3)° pour le premier ligand (de N1 à C15) et à 144,8 (4)° pour le second (de N21 à C35). Les molécules d'eau, coordonnées au cobalt ou libres, et les atomes de chlore établissent un système complexe de liaisons hydrogène participant à la cohésion cristalline (Tableau 1).

Partie expérimentale

A une solution de $2,5 \times 10^{-4}$ mol (53 mg) du 2-[(5-méthylpyrazol-3-yl)méthyl]benzimidazole solubilisé dans 10 ml d'acétone, on ajoute $1,25 \times 10^{-4}$ mol (3 mg) de chlorure de cobalt dissout dans 5 ml de méthanol. Après agitation le mélange réactionnel est laissé reposer à température ambiante. Un précipité de couleur bleu foncé est formé; après recristallisation dans le méthanol des monocristaux de couleur marron sont obtenus après quatre jours.

Données cristallines

[Co(C₁₂H₁₂N₄)₂(H₂O)₂]Cl₂·
2H₂O·C₃H₆O
M_r = 684,5
Monoclinique, *P*2₁/*c*
a = 12,3576 (2) Å
b = 19,1210 (3) Å
c = 13,9169 (2) Å
β = 96,182 (5)°
V = 3269,30 (9) Å³
Z = 4

D_x = 1,39 Mg m⁻³
Mo *Kα* radiation
Paramètres de la maille à l'aide
de 45369 réflexions
θ = 2–26,4°
μ = 0,74 mm⁻¹
T = 293 (2) K
Cube, brun
0,30 × 0,25 × 0,25 mm

Collection des données

Diffractionmètre Nonius KappaCCD
Balayage *φ* scan
Pas de correction d'absorption
45369 réflexions mesurées
6413 réflexions indépendantes
5689 réflexions avec *I* > 2σ(*I*)

*R*_{int} = 0,037
*θ*_{max} = 26,4°
h = 0 → 15
k = 0 → 23
l = -17 → 17

Affinement

Affinement à partir des *F*²
R[*F*² > 2σ(*F*²)] = 0,037
wR(*F*²) = 0,097
S = 1,10
6413 réflexions
447 paramètres

Affinement des atomes
d'hydrogène: combinaisons de
cycles avec ou sans contraintes
w = 1/[σ²(*F_o*²) + (0,0375*P*)² +
2,0272*P*] où *P* = (*F_o*² + 2*F_c*²)/3
(Δ/*σ*)_{max} = 0,002
Δ*ρ*_{max} = 0,30 e Å⁻³
Δ*ρ*_{min} = -0,31 e Å⁻³

Tableau 1

Paramètres géométriques (Å, °).

Co1—N12	2,1026 (17)	Co1—O2	2,1243 (16)
Co1—N32	2,1096 (16)	Co1—N1	2,1369 (16)
Co1—N21	2,1181 (16)	Co1—O1	2,1489 (15)
N12—Co1—N32	175,25 (6)	N21—Co1—N1	92,56 (6)
N12—Co1—N21	91,41 (7)	O2—Co1—N1	94,08 (7)
N32—Co1—N21	85,85 (6)	N12—Co1—O1	90,50 (7)
N12—Co1—O2	90,40 (7)	N32—Co1—O1	93,41 (7)
N32—Co1—O2	92,76 (7)	N21—Co1—O1	90,57 (6)
N21—Co1—O2	173,25 (7)	O2—Co1—O1	82,91 (7)
N12—Co1—N1	84,69 (7)	N1—Co1—O1	174,32 (7)
N32—Co1—N1	91,54 (6)		

Tableau 2

Distances et liaisons hydrogène (Å, °).

<i>D</i> —H... <i>A</i>	<i>D</i> —H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> —H... <i>A</i>
O2—H22...O41	0,81 (1)	1,854 (11)	2,665 (3)	174 (3)
O1—H12...O42	0,82 (2)	1,966 (11)	2,777 (3)	171 (3)
O41—H412...O1 ⁱ	0,82 (3)	2,69 (3)	3,290 (3)	131 (3)
N13—H13...O41 ⁱⁱ	0,86	2,47	3,214 (4)	145
N8—H8...Cl1 ⁱⁱⁱ	0,86	2,35	3,1971 (19)	169
N28—H28...Cl2 ^{iv}	0,86	2,35	3,1983 (19)	167
N13—H13...Cl1	0,86	2,81	3,536 (2)	143
N33—H33...Cl2	0,86	2,43	3,2367 (18)	157
O2—H21...Cl1	0,82 (2)	2,386 (10)	3,2001 (18)	177 (3)
O1—H11...Cl2 ⁱⁱ	0,82 (2)	2,388 (15)	3,1618 (17)	158 (3)
O41—H411...Cl1 ⁱ	0,83 (2)	2,305 (13)	3,125 (2)	171 (4)
O42—H421...Cl1	0,83 (3)	2,44 (3)	3,180 (3)	149 (4)
O42—H422...Cl2	0,83 (3)	2,337 (11)	3,169 (3)	179 (4)

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

Les atomes d'hydrogène ont été localisés sur les cartes de Fourier différences. Les atomes d'hydrogène des groupements C—H et N—H ont été placés aux positions calculées (C—H = 0,96 Å et N—H =

0,86 Å) et contraints à ces distances lors des affinements, les paramètres thermiques étant fixés à 120% de ceux des atomes parents. Les atomes d'hydrogène des molécules d'eau (libre ou coordonnée) ont été contraints à des distances O—H = 0,84 (1) Å et H...H = 1,37 (1) Å et affinés avec des paramètres thermiques isotropes. Ces contraintes assurent une géométrie raisonnable aux molécules d'eau. La molécule d'acétone est désordonnée: son affinement a été effectué avec un atome de carbone central (C44), les autres atomes se répartissant sur deux sites, avec des taux d'occupation de 71% et de 29% respectivement.

Collection des données: *KappaCCD Software* (Nonius, 1998); réduction des données: *DENZO* and *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*.

Références

- Baitalik, S. & Floerke, M. (1994). *Inorg. Chem.* **38**, 3296–3308.
- Burnett, M. N. & Johnson, C. K. (1996). *ORTEPIII*. Report ORNL-6895. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- Essassi, E. M., El Abbassi, M. & Fifi, 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. Chem. Acta*, **249**, 85–92.
- Mishra, L. & Sinha, R. (1999). *J. Indian Chem. Soc.* **76**, 50–502.
- 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, edité par C. W. Carter Jr et 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.
- Sbai, F., Regragui, R., Essassi, E. M., Kenz, A. & Pierrot, M. (2003). *Acta Cryst. Soumis*.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXS* et *SHELXL97*. Université de Göttingen, Allemagne.