

Etude structurale et vibrationnelle d'un nouveau composé complexe de cobalt: $[\text{Co}(\text{imidazole})_4\text{Cl}]\text{Cl}$

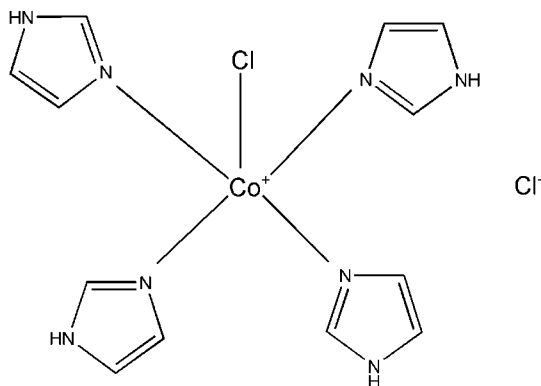
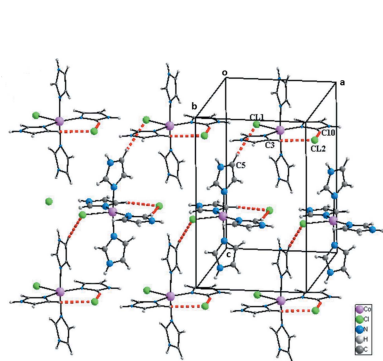
 Amira Derbel,^a Tahar Mhiri^a et Mohsen Graïa^{b*}
^aLaboratoire de l'état solide, Faculté des Sciences, Université de Sfax, BP W 3038 Sfax, Tunisie, et ^bLaboratoire de Matériaux et Cristallographie, Faculté des Sciences de Tunis, Université de Tunis El Manar, 2092 El Manar Tunis, Tunisie.

*Correspondence e-mail: mohseng2002@yahoo.fr

In the title complex, chloridotetrakis(1*H*-imidazole- κN^3)cobalt(II) chloride, $[\text{CoCl}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_4]\text{Cl}$, the Co^{II} cation has a distorted square-pyramidal coordination environment. It is coordinated by four N atoms of four imidazole (Im) groups in the basal plane, and by a Cl atom in the apical position. It is isostructural with $[\text{Cu}(\text{Im})_4\text{Cl}]\text{Cl}$ [Morzyk-Ociepa *et al.* (2012). *J. Mol. Struct.* **1028**, 49–56] and $[\text{Cu}(\text{Im})_4\text{Br}]\text{Br}$ [Hossaini Sadr *et al.* (2004). *Acta Cryst.* **E60**, m1324–m1326]. In the crystal, the $[\text{CoCl}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_4]^+$ cations and Cl^- anions are linked *via* $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ hydrogen bonds, forming layers parallel to (010). These layers are linked *via* $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ hydrogen bonds and $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ and $\pi-\pi$ [inter-centroid distance = 3.794 (2) Å] interactions, forming a three-dimensional framework. The IR spectrum shows vibrational bands typical for imidazol groups. The monoclinic unit cell of the title compound emulates an orthorhombic cell as its β angle is close to 90°. The crystal is twinned, with the refined ratio of twin components being 0.569 (1):0.431 (1).

1. Contexte chimique

L'imidazole et ses dérivés sont considérés parmi les hétérocycles les plus intéressants qui peuvent participer à la formation d'ions complexes. Ils se retrouvent couramment dans plusieurs molécules naturelles telles l'acide aminé histidine, la caféine, les purines ou la vitamine B12. En biologie, il s'agit d'un pharmacophore dont la toxicité est plutôt faible (OECD, 2003). Ainsi, le motif imidazole figure dans la formulation de nombreux médicaments, notamment des anti-inflammatoires, antifongiques, antihypertenseurs et même anticancéreux (Shargel *et al.*, 2006; Castaño *et al.*, 2008; Bogle *et al.*, 1994).



2. Commentaire structurelle

L'unité asymétrique du composé étudié $[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)\text{Cl}]\text{Cl}$ est formée d'un cation complexe $[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)\text{Cl}]^+$ et d'un anion

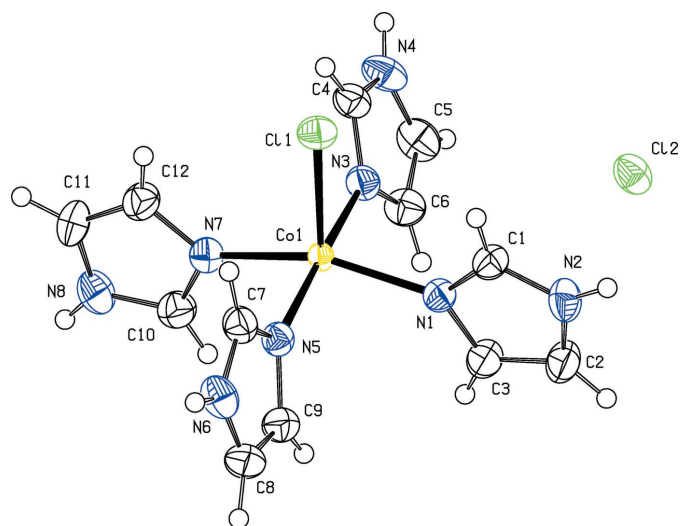


Figure 1
Unité asymétrique du composé $[\text{Co}(\text{imidazole})_4\text{Cl}]\text{Cl}$. Les ellipsoïdes ont été définis avec 50% de probabilité.

chlorure libre Cl^- (Fig. 1). L'ion complexe $[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)\text{Cl}]^+$ est formé par un cation Co^{2+} coordonné à quatre molécules imidazoles par des liaisons $\text{Co}-\text{N}$ et un seul anion chlorure ($\text{Co}-\text{Cl1}$). Ceci conduit à un environnement pyramide à base carrée (pentaèdre) autour du cation Co^{2+} (Fig. 1 et tableau 1). Le détail de la structure montre que le polyèdre de coordination du cobalt CoN_4Cl est une pyramide distordue. En effet, la distance $\text{Co}-\text{Cl}$ est de 2,615 (6) Å et les distances $\text{Co}-\text{N}$ varient de 1,999 (2) à 2,011 (2) Å. En plus, les angles $\text{Cl}-\text{Co}-\text{N}$ ont des valeurs variables entre 104,28 (7) et 92,40 (8)°, les angles *trans* $\text{N}-\text{Co}-\text{N}$ sont de 157,60 (9) et 174,57 (9)° et les angles *cis* $\text{N}-\text{Co}-\text{N}$ varie de 88,92 (11) à 90,26 (11)°. Les pentaèdres CoN_4Cl sont isolés les uns des autres avec une distance minimale $\text{Co}-\text{Co} = 7,3997$ (7) Å. Cette distance est supérieure à celle qui permet de prévoir un couplage magnétique (Decaroli *et al.*, 2015). Les groupements imida-

Tableau 1
Paramètres géométriques sélectionnés (Å, °).

$\text{Co1}-\text{N3}$	1,999 (2)	$\text{Co1}-\text{N1}$	2,011 (2)
$\text{Co1}-\text{N5}$	2,001 (2)	$\text{Co1}-\text{Cl1}$	2,6151 (7)
$\text{Co1}-\text{N7}$	2,003 (2)		
$\text{N3}-\text{Co1}-\text{N5}$	174,57 (9)	$\text{N7}-\text{Co1}-\text{N1}$	157,60 (9)
$\text{N3}-\text{Co1}-\text{N7}$	89,27 (12)	$\text{N3}-\text{Co1}-\text{Cl1}$	93,01 (9)
$\text{N5}-\text{Co1}-\text{N7}$	88,92 (11)	$\text{N5}-\text{Co1}-\text{Cl1}$	92,40 (8)
$\text{N3}-\text{Co1}-\text{N1}$	89,46 (11)	$\text{N7}-\text{Co1}-\text{Cl1}$	104,28 (7)
$\text{N5}-\text{Co1}-\text{N1}$	90,26 (11)	$\text{N1}-\text{Co1}-\text{Cl1}$	98,13 (7)

Tableau 2
Géométrie des liaisons hydrogènes (Å, °).

Im3 = centroïde du cycle imidazole $\text{N5}/\text{N6}/\text{C7}-\text{C9}$.

$D-\text{H}\cdots A$	$D-\text{H}$	$\text{H}\cdots A$	$D\cdots A$	$D-\text{H}\cdots A$
$\text{N2}-\text{H2N}\cdots\text{Cl2}$	0,86	2,53	3,180 (3)	133
$\text{N4}-\text{H4N}\cdots\text{Cl2}^{\text{i}}$	0,86	2,40	3,247 (3)	168
$\text{N6}-\text{H6N}\cdots\text{Cl2}^{\text{ii}}$	0,86	2,40	3,251 (3)	169
$\text{N8}-\text{H8N}\cdots\text{Cl1}^{\text{iii}}$	0,86	2,44	3,254 (3)	158
$\text{C3}-\text{H3}\cdots\text{Cl2}^{\text{iii}}$	0,93	2,78	3,639 (3)	154
$\text{C4}-\text{H4}\cdots\text{Cl1}^{\text{iv}}$	0,93	2,78	3,541 (4)	140
$\text{C10}-\text{H10}\cdots\text{Cl2}^{\text{iii}}$	0,93	2,77	3,657 (3)	160
$\text{C2}-\text{H2}\cdots\text{Im3}^{\text{v}}$	0,93	2,82	3,526 (3)	134

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

zoles sont plans avec des déviations standards par rapport aux plans moyens inférieures à 0,3%. Les distances $\text{C}-\text{N}$ varient de 1,314 (4) à 1,379 (4) Å et les distances $\text{C}-\text{C}$ varient de 1,334 (4) à 1,357 (4) Å. Ces caractéristiques géométriques sont comparables à celles observées dans les composés analogues. Enfin, on note que la maille élémentaire du composé étudié présente un volume légèrement supérieur à celui du composé isoformulaire $[\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_4\text{Cl}]\text{Cl}$, cet écart est de 1,3% et peut être expliqué par le rayon du cation Co^{2+} qui est supérieur à celui du cation Cu^{2+} [$R(\text{Co}^{2+}) = 0,67$ Å et $R(\text{Cu}^{2+}) = 0,65$ Å; Shannon, 1976].

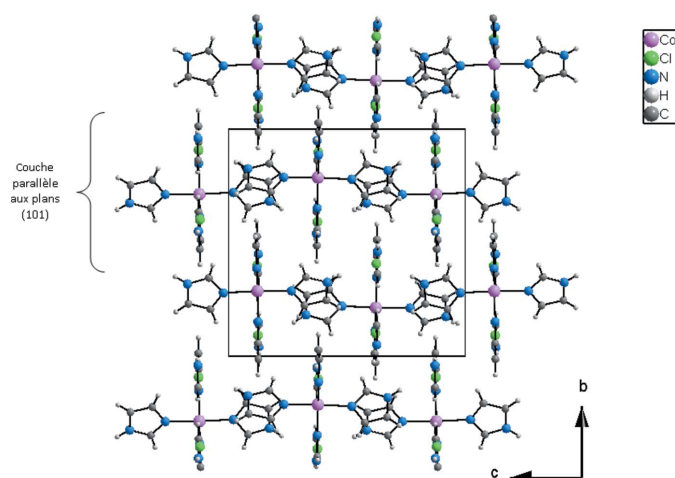


Figure 2
Projection de la structure du composé $[\text{Co}(\text{imidazole})_4\text{Cl}]\text{Cl}$ dans le plan bc montrant l'arrangement en couches.

3. Caractéristiques supramoléculaires

La structure du composé peut être décrite comme une succession de couches parallèles au plan (010) et imbriquées les unes dans les autres (Fig. 2). Dans chacune des couches les ligands Cl1 permettent la connexion des groupements complexes en rubans infinis par des liaisons hydrogène $\text{N8}-\text{H8N}\cdots\text{Cl1}$ (Fig. 3 et tableau 2). Les anions Cl2^- se situent dans ces rubans et permettent la cohésion dans la couche. En effet chacun de ces anions établit trois liaisons hydrogène $\text{N2}-\text{H2N}\cdots\text{Cl2}$, $\text{N4}-\text{H4N}\cdots\text{Cl2}$ et $\text{N6}-\text{H6N}\cdots\text{Cl2}$ engageant un cation complexe du même ruban et deux autres situés dans des rubans adjacents (Fig. 3 et table 2). En plus des liaisons hydrogène relativement fortes $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$, d'autres liaisons de type $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$, de plus faibles énergies contribuent à la cohésion dans les couches. En effet, l'anion Cl1 établit une liaison $\text{C4}-\text{H4}\cdots\text{Cl1}$ engageant deux rubans adjacents alors que l'anion Cl2 établit deux liaisons $\text{C3}-\text{H3}\cdots\text{Cl2}$ et $\text{C10}-\text{H10}\cdots\text{Cl2}$ appartenant à un même groupement complexe

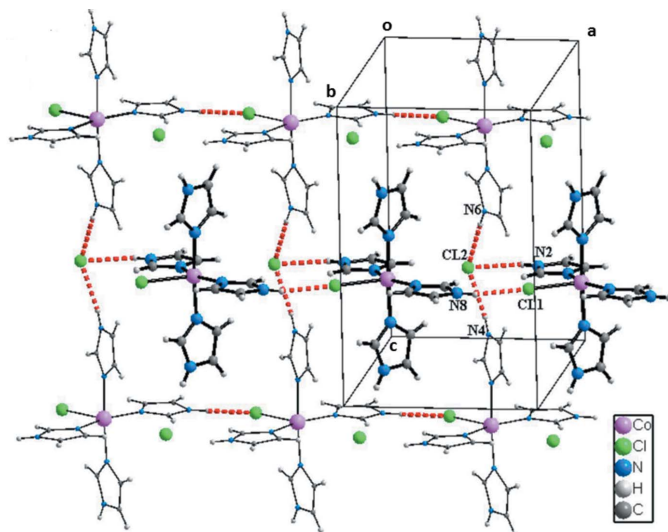


Figure 3
Cohésion dans une couche du composé $[\text{Co}(\text{imidazole})_4\text{Cl}]\text{Cl}$ par des liaisons hydrogène $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$.

adjacent du même ruban (Fig. 4 et tableau 2). La Fig. 5 (et tableau 2), montre que la connexion entre couches fait intervenir des liaisons hydrogène de faibles énergies $\text{C4}-\text{H4}\cdots\text{Cl1}$ et $\text{C2}-\text{H2}\cdots\text{Im3}$ en plus des interactions $\pi-\pi$ faisant intervenir les groupements imidazoles $\text{Im1}\cdots\text{Im4}$ [3,914 (2) Å], $\text{Im4}\cdots\text{Im4}^{\text{iii}}$ [3,794 (2) Å] et $\text{Im4}^{\text{iii}}\cdots\text{Im1}^{\text{ii}}$ [3,914 (2) Å], avec Im = centroïde du cycle imidazole; Im1 : $\text{N1}/\text{N2}/\text{C1}-\text{C3}$; Im4 : $\text{N7}/\text{N8}/\text{C10}-\text{C12}$; pour les opérations de symétrie voir Fig. 5).

4. Enquête de base de données

L'étude structurale déjà effectuée (Morzyk-Ociepa *et al.*, 2012) a mis en évidence le polymorphisme des complexes de

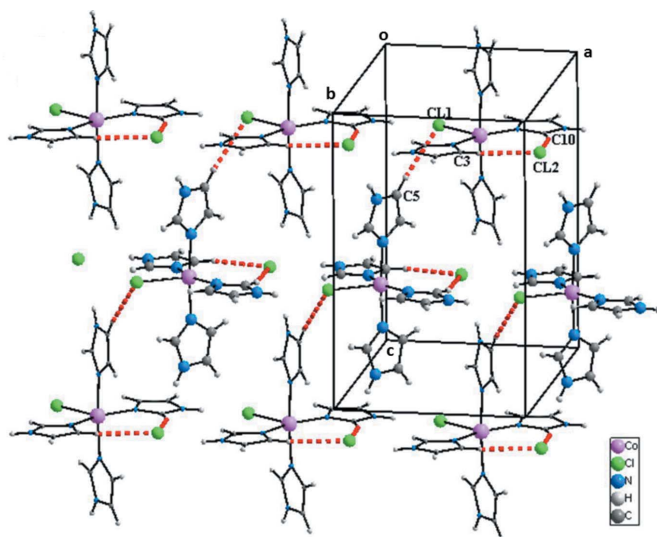


Figure 4
Cohésion dans une couche du composé $[\text{Co}(\text{imidazole})_4\text{Cl}]\text{Cl}$ par des liaisons hydrogène $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$.

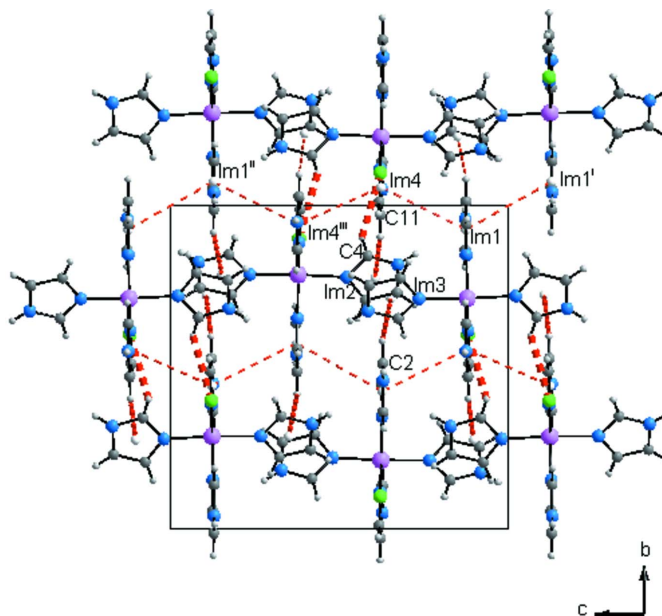


Figure 5
Liaisons entre couches dans la structure du composé $[\text{Co}(\text{imidazole})_4\text{Cl}]\text{Cl}$. [Codes de symétrie: (i) $-x + 3, -y + 2, -z$; (ii) $-x + 1, -y + 2, -z + 1$; (iii) $-x + 1, -y + 2, -z + 1$].

cuiivre $[\text{Cu}(\text{Im})_4\text{Cl}]\text{Cl}$ en identifiant deux formes structurales qu'ils ont noté (1) et (2). Cette étude est la seule, à notre connaissance, qui a évoquée la présence de la forme (2) des composés $[\text{M}(\text{Im})_4\text{X}]\text{X}$ (avec M = métal de transition et $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Cependant, la forme (1) a fait l'objet au moins de quatre études structurales relatives aux composés $[\text{Cu}(\text{Im})_4\text{Cl}]\text{Cl}$ (Morzyk-Ociepa *et al.*, 2012; Li *et al.*, 2007; Wu *et al.*, 2013) et $[\text{Cu}(\text{Im})_4\text{Br}]\text{Br}$ (Hossaini Sadr *et al.*, 2004). En plus, un examen bibliographique montre que six composés complexes analogues et de formulation générale $[\text{M}(\text{R-Im})_4\text{X}]\text{X}$ (avec M = métal de transition, R = groupement alkyle et $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) sont identifiés (Godlewska *et al.*, 2011a,b, 2012, 2013; Atria *et al.*, 2003; Liu *et al.*, 2007). Dans la totalité des composés étudiés déjà cités, le métal central est le cuivre. Le présent travail est consacré à l'étude du complexe du cobalt $[\text{Co}(\text{Im})_4\text{Cl}]\text{Cl}$, isotype à la forme (1) du complexe de cuivre analogue.

5. Etude vibrationnelle

Le spectre IR de ce composé a été enregistré dans le domaine de fréquences qui s'étend de 400 à 4000 cm^{-1} (Fig. 6). L'attribution des modes internes et externes est basée sur la comparaison avec les composés de la littérature et des composés similaires (Morzyk-Ociepa *et al.*, 2012; Wu *et al.*, 2013). Les bandes très larges qui apparaissent entre 3310 cm^{-1} et 3120 cm^{-1} correspondent à la vibration de valence de groupement $\text{N}-\text{H}$, une série de bandes observée entre 2970 et 1975 cm^{-1} est due à la vibration d'élongation des groupements $\text{C}-\text{H}$. Les bandes de déformation de $\text{N}-\text{H}$ se manifeste entre 1625 cm^{-1} et 1437 cm^{-1} alors que les vibrations de valence de $\text{C}-\text{C}$ et $\text{C}-\text{N}$ sont observées entre 1625 cm^{-1} et 1078 cm^{-1} .

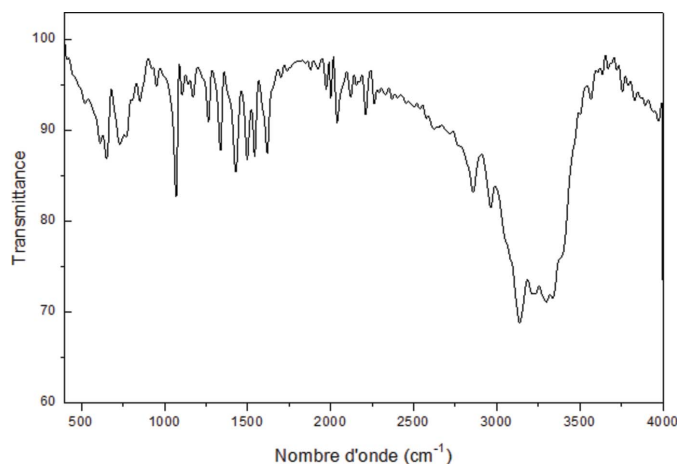


Figure 6
Spectre d'absorption infra rouge à la température ambiante du composé [Co(imidazole)₄Cl]Cl.

Les pics détectés vers 950 cm⁻¹ et 847 cm⁻¹ sont attribués à la déformation des cycles imidazole, alors que ceux observés vers 783 et 737 cm⁻¹ sont assignés aux vibrations π CH.

6. Synthèse et cristallisation

Le composé complexe de cobalt de formule [Co(imidazole)₄Cl]Cl n'a pu être obtenu en une seule étape à partir des précurseurs chlorure de cobalt, et imidazole. L'obtention de ces cristaux à nécessité deux étapes (Fig. 7). La première étape (I) consiste à préparer des cristaux de [Co(H₂O)₄(C₄H₂O₄)] à partir d'un mélange équimolaire de chlorure de cobalt, d'acide fumarique et d'imidazole en solution aqueuse. La solution obtenue, abandonnée quelques jours à la température ambiante, donne après évaporation lente des cristaux rose transparents en forme de prisme. L'étude structurale sur monocristal a montré que cette phase est déjà étudiée (Zheng & Xie, 2004). Dans une deuxième étape (II), une solution est préparée par dissolution des cristaux de ce composé intermédiaire [Co(H₂O)₄(C₄H₂O₄)] et d'imidazole dans de l'éthanol absolu. Le rapport stoechiométrique de ces précurseurs est 1:4, respectivement. La solution obtenue, donne

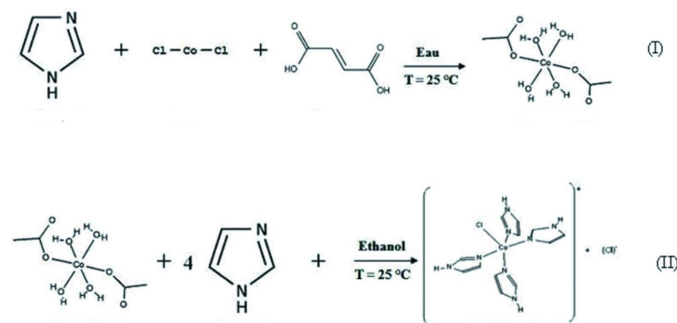


Figure 7
Schéma réactionnel des deux étapes de la préparation du composé [Co(imidazole)₄Cl]Cl.

Tableau 3
Détails expérimentaux.

Données cristallines	
Formule chimique	[CoCl(C ₃ H ₄ N ₂) ₄]Cl
<i>M_r</i>	402,16
Système cristallin, groupe d'espace	Monoclinique, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Température (K)	293
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	8,8665 (3), 13,3043 (6), 13,9154 (5)
β (°)	89,998 (2)
<i>V</i> (Å ³)	1641,50 (11)
<i>Z</i>	4
Type de rayonnement	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	1,38
Taille des cristaux (mm)	0,22 × 0,12 × 0,10
Collection de données	
Diffractomètre	Bruker SMART CCD area detector
Correction d'absorption	Multi-scan (<i>SADABS</i> ; Bruker, 1998)
<i>T_{min}</i> , <i>T_{max}</i>	0,840, 0,882
Nombre de réflexions mesurées, indépendantes et observées [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	2915, 2915, 2705
<i>R_{int}</i>	0,023
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0,618
Affinement	
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0,027, 0,072, 1,09
Nombre de réflexions	2915
Nombre de paramètres	209
Traitement des atome H	H-atom paramètres contraints
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0,40, -0,29

Programmes informatiques: *SMART* et *SAINT* (Bruker, 1998), *SHELXS97* (Sheldrick, 2008), *SHELXL2013* (Sheldrick, 2015), *DIAMOND* (Brandenburg & Putz, 1999), *WinGX* (Farrugia, 2012) et *PLATON* (Spek, 2009).

après deux semaines d'évaporation lente et à la température ambiante, des cristaux bleu transparents en forme de prisme.

7. Affinement

Les données cristallines, les conditions de la collecte des intensités et les résultats de l'affinement final sont consignées dans le tableau 3. L'isotypie de ce composé à celui du cuivre a facilité l'attribution des pics. Malgré la localisation des différents groupements de la structure plusieurs anomalies ont été observées: facteurs de reliabilités élevés (*R* = 0,212 et *R_w* = 0,516), pics résiduels intenses [(Δρ)_{max} = 6,05 e/Å³ et (Δρ)_{min} = -2,40 e/Å³] et GOF = 7,80. Ces anomalies sont interprétées comme signe de macle dans le cristal étudié. Cette macle est prévisible puisque la maille est monoclinique avec un paramètre β ≈ 90°. L'utilisation de l'instruction *TWIN* mise en oeuvre par le logiciel *SHELXL2013* (Sheldrick, 2015) a confirmé cette hypothèse avec un coefficient *BASF* = 0,431 (1). L'affinement de ce modèle structural a permis d'éliminer toutes les anomalies déjà citées [*R* = 0,027, *R_w* = 0,072, (Δρ)_{max} = 0,40 e/Å³, (Δρ)_{min} = -0,29 e/Å³ et GOF = 1,09]. La localisation des atomes d'hydrogène est effectuée sur la base de considérations géométriques et affinés en imposant des contraintes à la distance et à l'agitation thermique: C—H = 0,93 Å, N—H = 0,86 Å avec *U*_{iso}(H) = 1,2*U*_{eq}(C,N).

Remerciements

Nous remercions le Professeur Abdelhamid Ben Salah directeur du Laboratoire MESLAB, Département de chimie de la Faculté des Sciences de Sfax, Université de Sfax, pour la collecte des intensités de diffraction des rayons X sur monocristal.

Références

- Atria, A. M., Cortés, P., Garland, M. T. & Baggio, R. (2003). *Acta Cryst.* **E59**, m1075–m1077.
- Bogle, R. G., Whitley, G. S., Soo, S. C., Johnstone, A. P. & Vallance, P. (1994). *Br. J. Pharmacol.* **111**, 1257–1261.
- Brandenburg, K. & Putz, H. (1999). *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Allemagne.
- Bruker (1998). *SMART, SAINT et SADABS*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, EU.
- Castaño, T., Encinas, A., Pérez, C., Castro, A., Campillo, N. E. & Gil, C. (2008). *Bioorg. Med. Chem.* **16**, 6193–6206.
- Decaroli, C., Arevalo-Lopez, A. M., Woodall, C. H., Rodriguez, E. E., Attfield, J. P., Parker, S. F. & Stock, C. (2015). *Acta Cryst.* **B71**, 20–24.
- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- Godlewska, S., Baranowska, K., Socha, J. & Dolega, A. (2011a). *Acta Cryst.* **E67**, m1906.
- Godlewska, S., Jezierska, J., Baranowska, K., Augustin, E. & Dołęga, A. (2013). *Polyhedron*, **65**, 288–297.
- Godlewska, S., Kelm, H., Krüger, H.-J. & Dołęga, A. (2012). *Acta Cryst.* **E68**, m1529.
- Godlewska, S., Socha, J., Baranowska, K. & Dołęga, A. (2011b). *Acta Cryst.* **E67**, m1338.
- Hossaini Sadr, M., Zare, D., Lewis, W., Wikaira, J., Robinson, W. T. & Ng, S. W. (2004). *Acta Cryst.* **E60**, m1324–m1326.
- Li, T. B., Hu, Y. L., Li, J. K. & He, G. F. (2007). *Acta Cryst.* **E63**, m2536.
- Liu, F.-Q., Liu, W.-L., Li, W., Li, R.-X. & Liu, G.-Y. (2007). *Acta Cryst.* **E63**, m2454.
- Morzyk-Ociepa, B., Różycka-Sokołowska, E. & Michalska, D. (2012). *J. Mol. Struct.* **1028**, 49–56.
- OECD (2003). *Screening Information Dataset Imidazole*. CAS No. 288-32-4. UNEP Publications.
- Shannon, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.
- Shargel, L., Mutnick, A. H., Souney, P. F. & Swanson, L. N. (2006). Dans *Comprehensive Pharmacy Review*, 6eme ed. Philadelphia: Lippincott Williams & Wilkins.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Sheldrick, G. M. (2015). *Acta Cryst.* **C71**, 3–8.
- Spek, A. L. (2009). *Acta Cryst.* **D65**, 148–155.
- Wu, B. D., Zhou, Z. N., Bi, Y. G., Yang, L., Zhang, J. G. & Zhang, T. L. (2013). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **639**, 799–803.
- Zheng, Y. Q. & Xie, H. Z. (2004). *J. Solid State Chem.* **177**, 1352–1358.

supporting information

Acta Cryst. (2015). E71, 1185-1189 [doi:10.1107/S2056989015015807]

Etude structurale et vibrationnelle d'un nouveau composé complexe de cobalt: [Co(imidazole)₄Cl]Cl

Amira Derbel, Tahar Mhiri et Mohsen Graia

Computing details

Data collection: *SMART* (Bruker, 1998); cell refinement: *SAINTE* (Bruker, 1998); data reduction: *SAINTE* (Bruker, 1998); program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 2008); program(s) used to refine structure: *SHELXL2013* (Sheldrick, 2015); molecular graphics: *DIAMOND* (Brandenburg & Putz, 1999) et *PLATON* (Spek, 2009); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 2012) et *PLATON* (Spek, 2009).

Chloridotetrakis(1*H*-imidazole- κ N³)cobalt(II) chloride

Crystal data

[CoCl(C₃H₄N₂)₄]Cl

$M_r = 402.16$

Monoclinic, $P2_1/n$

$a = 8.8665$ (3) Å

$b = 13.3043$ (6) Å

$c = 13.9154$ (5) Å

$\beta = 89.998$ (2)°

$V = 1641.50$ (11) Å³

$Z = 4$

$F(000) = 820$

$D_x = 1.627$ Mg m⁻³

Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073$ Å

$\mu = 1.38$ mm⁻¹

$T = 293$ K

Prism, blue

0.22 × 0.12 × 0.10 mm

Data collection

Bruker SMART CCD area-detector
diffractometer

φ and ω scans

Absorption correction: multi-scan
(*SADABS*; Bruker, 1998)

$T_{\min} = 0.840$, $T_{\max} = 0.882$

2915 measured reflections

2915 independent reflections

2705 reflections with $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0.023$

$\theta_{\max} = 26.1^\circ$, $\theta_{\min} = 2.1^\circ$

$h = -10 \rightarrow 10$

$k = -16 \rightarrow 16$

$l = 0 \rightarrow 16$

Refinement

Refinement on F^2

Least-squares matrix: full

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.027$

$wR(F^2) = 0.072$

$S = 1.09$

2915 reflections

209 parameters

0 restraints

Hydrogen site location: inferred from
neighbouring sites

H-atom parameters constrained

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.040P)^2 + 0.4321P]$

where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$

$\Delta\rho_{\max} = 0.40$ e Å⁻³

$\Delta\rho_{\min} = -0.29$ e Å⁻³

Special details

Geometry. All e.s.d.'s (except the e.s.d. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell e.s.d.'s are taken into account individually in the estimation of e.s.d.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between e.s.d.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell e.s.d.'s is used for estimating e.s.d.'s involving l.s. planes.

Refinement. Refined as a 2-component twin.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Co1	0.81347 (4)	0.21324 (2)	0.37752 (3)	0.01963 (9)
Cl1	1.05621 (8)	0.10160 (5)	0.37941 (7)	0.03569 (16)
Cl2	1.44553 (8)	0.40796 (6)	0.37507 (7)	0.03951 (17)
N1	0.9146 (3)	0.34849 (16)	0.3746 (2)	0.0300 (5)
C1	1.0619 (3)	0.3624 (2)	0.3717 (3)	0.0328 (6)
H1	1.1328	0.3109	0.3701	0.039*
N2	1.0955 (3)	0.45971 (18)	0.3714 (2)	0.0401 (6)
H2N	1.1848	0.4849	0.3702	0.048*
C2	0.9645 (3)	0.5127 (2)	0.3734 (3)	0.0435 (7)
H2	0.9539	0.5822	0.3737	0.052*
C3	0.8525 (3)	0.4432 (2)	0.3748 (3)	0.0385 (7)
H3	0.7498	0.4575	0.3757	0.046*
N3	0.8045 (4)	0.22115 (18)	0.52089 (16)	0.0319 (6)
C4	0.8591 (4)	0.1555 (3)	0.5825 (2)	0.0344 (9)
H4	0.9140	0.0985	0.5658	0.041*
N4	0.8246 (4)	0.1822 (2)	0.67242 (18)	0.0415 (7)
H4N	0.8488	0.1499	0.7237	0.050*
C5	0.7453 (5)	0.2690 (3)	0.6690 (2)	0.0443 (10)
H5	0.7074	0.3049	0.7210	0.053*
C6	0.7323 (5)	0.2928 (3)	0.5757 (2)	0.0385 (9)
H6	0.6823	0.3489	0.5518	0.046*
N5	0.8038 (3)	0.21234 (18)	0.23384 (16)	0.0289 (5)
C7	0.8709 (4)	0.1515 (3)	0.1730 (2)	0.0357 (9)
H7	0.9358	0.0996	0.1903	0.043*
N6	0.8326 (4)	0.1746 (2)	0.08285 (18)	0.0391 (7)
H6N	0.8641	0.1450	0.0317	0.047*
C8	0.7344 (5)	0.2537 (3)	0.0865 (2)	0.0417 (9)
H8	0.6885	0.2855	0.0346	0.050*
C9	0.7177 (5)	0.2762 (2)	0.1793 (2)	0.0363 (9)
H9	0.6569	0.3273	0.2033	0.044*
N7	0.6433 (3)	0.11427 (17)	0.3800 (2)	0.0308 (5)
C10	0.4975 (3)	0.1353 (2)	0.3745 (3)	0.0391 (7)
H10	0.4577	0.1999	0.3716	0.047*
N8	0.4150 (3)	0.05047 (19)	0.3737 (3)	0.0429 (6)
H8N	0.3184	0.0467	0.3702	0.051*
C11	0.5122 (3)	-0.0281 (2)	0.3794 (3)	0.0444 (8)
H11	0.4874	-0.0960	0.3805	0.053*
C12	0.6517 (3)	0.0117 (2)	0.3829 (3)	0.0396 (7)

H12 0.7406 -0.0252 0.3868 0.048*

Atomic displacement parameters (Å²)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Co1	0.02202 (16)	0.02129 (15)	0.01558 (15)	-0.00434 (13)	0.00026 (19)	0.00021 (16)
Cl1	0.0317 (3)	0.0368 (4)	0.0385 (4)	0.0067 (3)	-0.0006 (5)	0.0032 (4)
Cl2	0.0337 (4)	0.0519 (4)	0.0329 (4)	-0.0094 (3)	-0.0003 (4)	0.0026 (4)
N1	0.0318 (11)	0.0291 (11)	0.0291 (11)	-0.0025 (9)	-0.0009 (15)	0.0017 (13)
C1	0.0323 (14)	0.0301 (14)	0.0358 (15)	0.0003 (12)	0.003 (2)	0.0029 (15)
N2	0.0310 (12)	0.0395 (14)	0.0497 (15)	-0.0106 (10)	0.0006 (17)	-0.0032 (16)
C2	0.0406 (16)	0.0286 (14)	0.061 (2)	-0.0019 (12)	-0.001 (2)	-0.0037 (19)
C3	0.0309 (15)	0.0322 (14)	0.0524 (17)	0.0003 (11)	0.001 (2)	0.0010 (19)
N3	0.0340 (15)	0.0350 (14)	0.0268 (12)	-0.0055 (12)	-0.0009 (13)	0.0024 (10)
C4	0.034 (2)	0.0409 (19)	0.0287 (15)	-0.0006 (16)	-0.0017 (14)	0.0023 (14)
N4	0.0365 (18)	0.0619 (19)	0.0260 (13)	0.0002 (18)	-0.0022 (15)	0.0070 (13)
C5	0.047 (2)	0.056 (2)	0.0303 (17)	0.0025 (19)	0.0028 (17)	-0.0074 (15)
C6	0.038 (2)	0.0402 (19)	0.0370 (17)	0.0080 (16)	0.0019 (15)	-0.0027 (14)
N5	0.0284 (14)	0.0297 (13)	0.0288 (12)	-0.0031 (11)	0.0009 (12)	0.0008 (10)
C7	0.037 (2)	0.0356 (18)	0.0345 (17)	-0.0011 (16)	-0.0030 (15)	-0.0038 (14)
N6	0.0409 (18)	0.0505 (17)	0.0259 (13)	-0.0045 (16)	0.0028 (13)	-0.0086 (12)
C8	0.052 (3)	0.0434 (18)	0.0302 (15)	-0.0002 (17)	-0.0072 (16)	0.0062 (14)
C9	0.040 (2)	0.0346 (18)	0.0339 (16)	0.0012 (15)	-0.0026 (16)	0.0025 (12)
N7	0.0311 (12)	0.0318 (12)	0.0294 (12)	-0.0015 (9)	0.0022 (15)	-0.0004 (12)
C10	0.0381 (16)	0.0370 (16)	0.0422 (17)	0.0018 (12)	-0.001 (2)	0.0020 (18)
N8	0.0277 (12)	0.0532 (15)	0.0477 (15)	-0.0080 (11)	0.0006 (19)	-0.0023 (18)
C11	0.0469 (17)	0.0321 (16)	0.054 (2)	-0.0125 (13)	0.004 (2)	-0.0006 (19)
C12	0.0359 (15)	0.0316 (14)	0.0513 (18)	0.0029 (12)	-0.001 (2)	-0.0004 (16)

Geometric parameters (Å, °)

Co1—N3	1.999 (2)	C5—H5	0.9300
Co1—N5	2.001 (2)	C6—H6	0.9300
Co1—N7	2.003 (2)	N5—C7	1.314 (4)
Co1—N1	2.011 (2)	N5—C9	1.372 (4)
Co1—Cl1	2.6151 (7)	C7—N6	1.336 (4)
N1—C1	1.319 (4)	C7—H7	0.9300
N1—C3	1.375 (3)	N6—C8	1.367 (5)
C1—N2	1.328 (4)	N6—H6N	0.8600
C1—H1	0.9300	C8—C9	1.334 (4)
N2—C2	1.358 (4)	C8—H8	0.9300
N2—H2N	0.8600	C9—H9	0.9300
C2—C3	1.357 (4)	N7—C10	1.324 (4)
C2—H2	0.9300	N7—C12	1.368 (4)
C3—H3	0.9300	C10—N8	1.345 (4)
N3—C4	1.316 (4)	C10—H10	0.9300
N3—C6	1.379 (4)	N8—C11	1.357 (4)
C4—N4	1.336 (4)	N8—H8N	0.8600

C4—H4	0.9300	C11—C12	1.346 (4)
N4—C5	1.352 (5)	C11—H11	0.9300
N4—H4N	0.8600	C12—H12	0.9300
C5—C6	1.341 (5)		
N3—Co1—N5	174.57 (9)	C6—C5—H5	126.9
N3—Co1—N7	89.27 (12)	N4—C5—H5	126.9
N5—Co1—N7	88.92 (11)	C5—C6—N3	109.4 (3)
N3—Co1—N1	89.46 (11)	C5—C6—H6	125.3
N5—Co1—N1	90.26 (11)	N3—C6—H6	125.3
N7—Co1—N1	157.60 (9)	C7—N5—C9	106.1 (3)
N3—Co1—C11	93.01 (9)	C7—N5—Co1	128.9 (2)
N5—Co1—C11	92.40 (8)	C9—N5—Co1	125.0 (2)
N7—Co1—C11	104.28 (7)	N5—C7—N6	110.4 (3)
N1—Co1—C11	98.13 (7)	N5—C7—H7	124.8
C1—N1—C3	105.5 (2)	N6—C7—H7	124.8
C1—N1—Co1	124.59 (18)	C7—N6—C8	107.8 (3)
C3—N1—Co1	129.90 (19)	C7—N6—H6N	126.1
N1—C1—N2	111.0 (3)	C8—N6—H6N	126.1
N1—C1—H1	124.5	C9—C8—N6	106.2 (3)
N2—C1—H1	124.5	C9—C8—H8	126.9
C1—N2—C2	108.3 (2)	N6—C8—H8	126.9
C1—N2—H2N	125.8	C8—C9—N5	109.6 (3)
C2—N2—H2N	125.8	C8—C9—H9	125.2
C3—C2—N2	105.8 (2)	N5—C9—H9	125.2
C3—C2—H2	127.1	C10—N7—C12	105.4 (3)
N2—C2—H2	127.1	C10—N7—Co1	126.5 (2)
C2—C3—N1	109.3 (3)	C12—N7—Co1	128.0 (2)
C2—C3—H3	125.3	N7—C10—N8	110.7 (3)
N1—C3—H3	125.3	N7—C10—H10	124.6
C4—N3—C6	105.6 (3)	N8—C10—H10	124.6
C4—N3—Co1	126.9 (2)	C10—N8—C11	107.5 (2)
C6—N3—Co1	127.4 (2)	C10—N8—H8N	126.2
N3—C4—N4	110.4 (3)	C11—N8—H8N	126.2
N3—C4—H4	124.8	C12—C11—N8	106.4 (3)
N4—C4—H4	124.8	C12—C11—H11	126.8
C4—N4—C5	108.3 (3)	N8—C11—H11	126.8
C4—N4—H4N	125.9	C11—C12—N7	109.9 (3)
C5—N4—H4N	125.9	C11—C12—H12	125.0
C6—C5—N4	106.3 (3)	N7—C12—H12	125.0
C3—N1—C1—N2	0.9 (5)	C9—N5—C7—N6	0.7 (4)
Co1—N1—C1—N2	-179.3 (2)	Co1—N5—C7—N6	178.6 (2)
N1—C1—N2—C2	-0.5 (5)	N5—C7—N6—C8	-0.7 (5)
C1—N2—C2—C3	-0.1 (5)	C7—N6—C8—C9	0.4 (5)
N2—C2—C3—N1	0.6 (5)	N6—C8—C9—N5	0.0 (5)
C1—N1—C3—C2	-0.9 (5)	C7—N5—C9—C8	-0.4 (5)
Co1—N1—C3—C2	179.3 (3)	Co1—N5—C9—C8	-178.4 (3)

C6—N3—C4—N4	0.1 (4)	C12—N7—C10—N8	-0.1 (5)
Co1—N3—C4—N4	-176.3 (3)	Co1—N7—C10—N8	177.0 (2)
N3—C4—N4—C5	-0.4 (5)	N7—C10—N8—C11	0.3 (5)
C4—N4—C5—C6	0.5 (5)	C10—N8—C11—C12	-0.4 (5)
N4—C5—C6—N3	-0.4 (5)	N8—C11—C12—N7	0.3 (5)
C4—N3—C6—C5	0.2 (5)	C10—N7—C12—C11	-0.1 (5)
Co1—N3—C6—C5	176.6 (3)	Co1—N7—C12—C11	-177.2 (3)

Hydrogen-bond geometry (Å, °)

Im3 = centroïde du cycle imidazole N5/N6/C7-C9

<i>D—H...A</i>	<i>D—H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D—H...A</i>
N2—H2N...C12	0.86	2.53	3.180 (3)	133
N4—H4N...C12 ⁱ	0.86	2.40	3.247 (3)	168
N6—H6N...C12 ⁱⁱ	0.86	2.40	3.251 (3)	169
N8—H8N...C11 ⁱⁱⁱ	0.86	2.44	3.254 (3)	158
C3—H3...C12 ⁱⁱⁱ	0.93	2.78	3.639 (3)	154
C4—H4...C11 ^{iv}	0.93	2.78	3.541 (4)	140
C10—H10...C12 ⁱⁱⁱ	0.93	2.77	3.657 (3)	160
C2—H2...Im3 ^v	0.93	2.82	3.526 (3)	134

Symmetry codes: (i) $x-1/2, -y+1/2, z+1/2$; (ii) $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$; (iii) $x-1, y, z$; (iv) $-x+2, -y, -z+1$; (v) $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$.