

*Acta Cryst.* (1970). B26, 1880

**Affinement de la structure cristalline du pyrazole.** Par J. BERTHOU, J. ELGUERO et C. RÉRAT, *Laboratoire de Cristallographie, C.N.R.S., 1, Place Aristide-Briand, 92 Bellevue* et *Laboratoire de Chimie, E.N.S.C.M., 1, Faculté des Sciences, 8, Rue de l'Ecole Normale, 34 Montpellier, France*

(Reçu le 10 janvier, revu le 5 février 1970)

The study of pyrazole,  $C_3H_4N_2$ , whose structure has been determined by Ehrlich [*Acta Cryst.* (1960). 13, 946] from equatorial projections, has been restarted with three-dimensional diffractometric analysis of reciprocal space (copper  $K\alpha$  radiation) with a view to obtaining a better precision in the interatomic bond lengths. In general the structure is confirmed. Nevertheless, a greater uniformity is observed in the lengths of the 5 covalent bonds of the ring, so it becomes difficult to give the same interpretation of the molecular structure in terms of resonance: the betaine form does not seem to be the principal form as was proposed before.

Antérieurement au présent travail, la structure du pyrazole a été déterminée par diffraction des rayons X (Ehrlich, 1960) à partir de trois projections équatoriales. Les résultats obtenus alors ont fait l'objet de nombreuses remarques (Mighell & Reimann, 1967; Pujol & Roche, 1968). Nous avons repris l'étude du pyrazole dans l'espace à trois dimensions afin d'obtenir une plus grande précision sur les positions atomiques, ce travail entrant dans le cadre d'une étude plus générale des dérivés du pyrazole (Jacquier, Lepicard, Rérat & de Saint-Giniez, 1968).

Les cristaux se présentent sous forme de petits bâtonnets cylindriques très facilement sublimes, allongés suivant l'axe  $c$ . Nous avons étudié un cristal de dimensions:  $0,3 \times 0,3 \times 0,5$  mm, placé à l'intérieur d'un capillaire de Lindemann scellé aux extrémités.

L'analyse complète du réseau réciproque a été faite sur diffractomètre A.E.D. Siemens à quatre cercles (cristal et compteur mobiles). Les mesures de 773 réflexions ont ainsi été effectuées en utilisant le rayonnement  $K\alpha$  du cuivre, en moins de trois jours, afin que les intensités des réflexions de référence n'aient pas le temps de varier. Le rayon de la sphère explorée dans l'espace réciproque correspond à un angle de Bragg de  $71^\circ$ . Aucune correction d'absorption n'a été effectuée car les réflexions  $00l$  gardaient une intensité constante par rotation du cristal autour de l'axe  $c$  (axe  $\varphi$  du diffractomètre).

La maille cristalline (groupe de symétrie  $n^\circ 33$ ,  $P2_1cn$ ) a pour paramètres:

$$a = 8,234 \pm 0,005; \quad b = 12,850 \pm 0,005; \\ c = 7,037 \pm 0,005 \text{ \AA} \quad (\lambda K\alpha_1, \text{Cu} = 1,5405 \text{ \AA}).$$

L'affinement des paramètres atomiques par la méthode des moindres carrés a été commencé à partir des coordonnées publiées par Ehrlich en fixant la coordonnée  $x$  de l'un des atomes [N(1)]. On a obtenu au départ un facteur résiduel  $R=0,16$  avec un facteur de température moyen  $B=4,4 \text{ \AA}^2$ , les atomes d'hydrogène étant exclus des calculs. La comparaison des facteurs observés et calculés a fait apparaître alors que trois réflexions intenses avaient été sous-estimées dans les mesures. Ces réflexions ont par la suite été éliminées des calculs ainsi que les 41 réflexions les plus faibles, non observées au diffractomètre. Le facteur résiduel a pris alors le valeur:  $R=0,12$ . Ensuite, l'enregistrement des intensités ayant été réalisé en trois fois sans mesure de réflexion de référence, on a ajusté le facteur d'échelle de chaque groupe de mesures par la méthode des moindres carrés; puis, après un essai d'affinement tenant compte des facteurs de température atomiques isotropes ( $R=0,11$ ), l'affinement portant aussi sur les facteurs de température anisotropes a conduit à un rapport résiduel:  $R=0,097$ .

Les séries différence ont alors été calculées, ce qui a permis de faire apparaître les 4 atomes d'hydrogène de chacune des deux molécules  $A$  et  $B$  contenues dans l'unité asymétrique (sections séparées respectivement de 0,32; 0,26; et 0,35 Å suivant les axes  $0x, 0y, 0z$ ). Un pointé précis a été

Tableau 1. Paramètres atomiques

$$T_j = \exp [-(b_{11}h^2 + b_{22}k^2 + b_{33}l^2 + 2b_{12}hk + 2b_{13}hl + 2b_{23}kl)]_j \\ R = 0,060.$$

Molécule A	x	y	z	$b_{11}$	$b_{22}$	$b_{33}$	$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{23}$
N(1)	0,8560	0,1865	-0,0004	0,01495	0,00742	0,02369	-0,00089	0,00136	0,00079
N(2)	0,8638	0,1026	0,1151	0,01387	0,00656	0,02391	0,00335	-0,00123	0,00269
C(3)	0,7146	0,0620	0,1084	0,01534	0,00752	0,02347	-0,00145	0,00760	-0,00250
C(4)	0,6144	0,1182	-0,0094	0,01329	0,00827	0,01832	-0,00454	0,00398	0,00400
C(5)	0,7083	0,1975	-0,0759	0,01570	0,00780	0,01678	-0,00197	0,00623	0,00435
H(1)	0,9485	0,2358	-0,0071	0,01488	0,00773	0,02149	-0,00051	0,00411	0,00105
H(3)	0,6856	-0,0005	0,1980	0,01580	0,00741	0,02321	-0,00044	0,00480	-0,00118
H(4)	0,4986	0,0979	-0,0324	0,01188	0,00760	0,01788	-0,00401	0,00620	0,00535
H(5)	0,6832	0,2595	-0,1551	0,01370	0,00845	0,01754	-0,00074	0,00898	0,00237
Molécule B									
N(1)	0,1510	0,1009	0,3543	0,01390	0,00644	0,02177	0,00111	0,00109	0,00248
N(2)	0,1375	0,1789	0,4820	0,01574	0,00740	0,02466	0,00155	-0,00135	0,00338
C(3)	0,2807	0,1823	0,5677	0,01781	0,00909	0,02119	-0,00034	0,00109	-0,00010
C(4)	0,3839	0,1062	0,4988	0,01378	0,00781	0,02188	0,00317	0,00029	0,00242
C(5)	0,2965	0,0559	0,3620	0,01481	0,00717	0,02237	-0,00003	0,00424	0,00322
H(1)	0,0513	0,0809	0,2761	0,01447	0,00655	0,02431	0,00378	-0,00172	-0,00062
H(3)	0,3162	0,2398	0,6750	0,01649	0,00923	0,02078	-0,00015	0,00128	-0,00023
H(4)	0,5011	0,0993	0,5350	0,01348	0,00687	0,02203	0,00605	0,00108	0,00326
H(5)	0,3330	-0,0019	0,2546	0,01457	0,00699	0,02204	0,00052	0,00661	0,00310

fait et un calcul des distances N-H et C-H a donné des valeurs comprises entre 1,00 et 1,06 Å.

Les 8 atomes d'hydrogène ont été ensuite introduits dans les calculs avec, pour paramètres thermiques, ceux des atomes auxquels ils sont liés par covalence. En considérant leurs paramètres comme fixes, et en pondérant en  $w=1/KF_0$ , l'affinement conduit à  $R=0,065$ . Enfin lorsque les calculs ont porté sur les paramètres de position et d'agitation thermique de tous les atomes, y compris les atomes d'hydrogène, le facteur résiduel s'est abaissé jusqu'à la valeur  $R=0,060$ .

Les paramètres atomiques correspondants sont donnés dans le Tableau 1.

Les premiers résultats font apparaître un fait essentiel: les distances N(2)-C(3) et C(5)-N(1) d'une part et les distances C(3)-C(4) et C(4)-C(5) d'autre part sont très proches. Partant, la conclusion d'Ehrlich (1960) sur la prépondérance d'une forme betaine (I) est infirmée, ainsi que

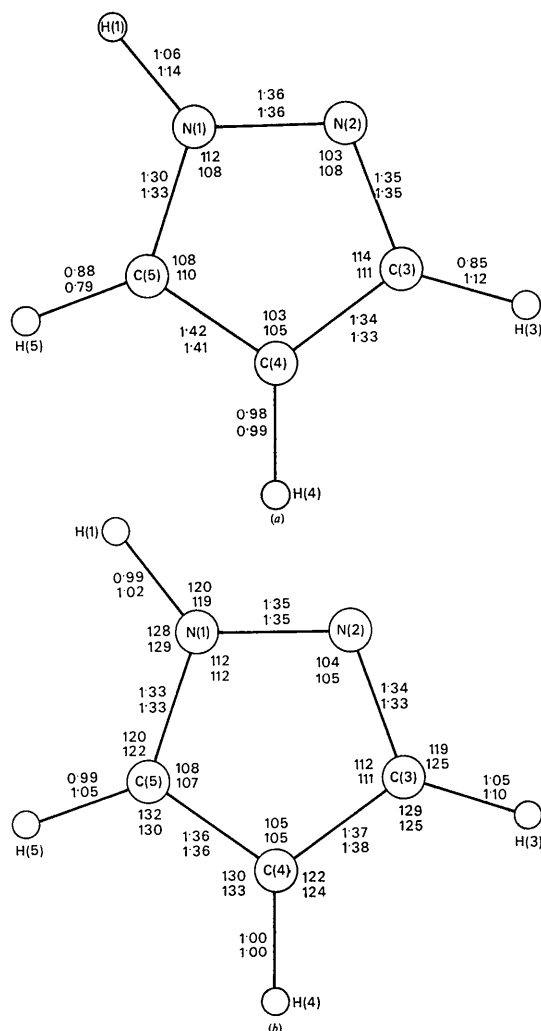
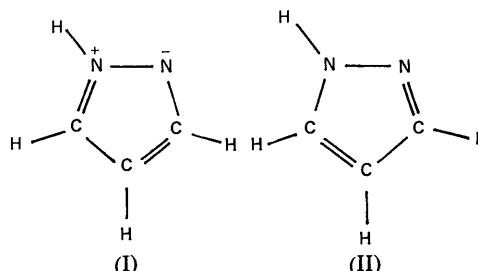


Fig. 1. Schéma donnant les distances interatomiques (Å) et les angles de valence ( $^{\circ}$ ) dans la molécule de pyrazole: (a) d'après Ehrlich (1960); (b) d'après le présent travail. Les valeurs sont données par groupes de deux: en haut, molécule A; en bas, molécule B.

toutes les conséquences chimiques qu'il en a déduites. Il semble également peu justifié d'accorder un poids important à la forme non chargée (II), ce qu'admettaient implicitement Mighell & Reimann (1967) (voir aussi Pujol & Roche, 1968) en proposant, pour obtenir la géométrie correcte du pyrazole, de déplacer l'atome d'hydrogène d'un azote à l'autre sans modifier les distances interatomiques d'Ehrlich (1960). Il faut remarquer que nos résultats sont en accord avec cet auteur en ce qui concerne l'attribution des atomes d'azote liés aux hydrogènes (Fig. 1).



Il faut donc conclure qu'en l'absence d'un groupement fortement attracteur fixé sur l'atome d'azote [cas des (di-nitro-2',4'-phényl)-1-pyrazoles, Falgouettes & Galigné, 1969] la molécule de pyrazole est quasi-symétrique, comme d'ailleurs celle de l'imidazole (Martinez-Carrera, 1966). Ceci justifie que pour ces produits en solution, le passage du proton d'un atome d'azote à l'autre, demande une très faible énergie d'activation, puisque ce processus n'entraîne qu'une très légère modification de la géométrie.

Enfin le calcul du plan de moindre inertie passant à travers les 5 atomes lourds du cycle confirme sa structure plane (Tableau 2). Les atomes d'hydrogène ne s'écartent pas beaucoup de ce plan (distance maximale observée: 0,12 Å).

Tableau 2. Distances des atomes au plan de moindre inertie calculé à partir des 5 atomes du cycle

	Molécule A	Molécule B
N(1)	-0,000 Å	-0,004 Å
N(2)	-0,001	0,006
C(3)	0,003	-0,006
C(4)	-0,003	0,003
C(5)	0,002	0,006
H(1)	0,116	0,061
H(3)	0,101	-0,062
H(4)	-0,015	-0,092
H(5)	0,081	-0,095

Grâce à l'existence de deux molécules (A et B) dans l'unité asymétrique, les deux résultats obtenus pour chaque grandeur géométrique permettent d'apprécier la précision atteinte: dans le cycle supposé indéformable, les deux valeurs ne diffèrent jamais de plus de 0,01 Å pour les liaisons covalentes et de  $1^{\circ}$  pour les angles de valence.

### Références

- EHRlich, H. W. W. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 946.  
 FALGUEIRETTES, J. & GALIGNÉ, J. L. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1637.  
 JACQUIER, R., LEPICARD, G., RÉRAT, C. & DE SAINT-GINIEZ, D. (1968). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **267**, 1786.  
 MARTINEZ-CARRERA, S. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 783.  
 MIGHELL, A. D. & REIMANN, C. W. (1967). *J. Phys. Chem.* **5**, 2375.  
 PUJOL, L. & ROCHE, M. (1968). *Bull. Soc. Chim. Fr.* **4**, 1097.