

Energétique des liaisons inter- et intramoléculaires dans la molécule de benzimidazole

Raphaël Sabbah*, Raphaël Hevia, Djamel Tabet¹

Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie du C.N.R.S. 26, rue du 141^{ème} RIA, , 13331 – Marseille Cedex 03, France

Received 1 December 1997; accepted 2 December 1997

Abstract

The present work is concerned with a thermodynamic study of benzimidazole (general formula: $C_7H_6N_2$). It was achieved using four techniques: combustion calorimetry of small amounts of substance (a few milligrams), sublimation calorimetry, differential thermal analysis and heat capacity measurements. From this study, it was possible: to determine the enthalpies of combustion, sublimation and fusion of this compound as well as its triple point temperature; to determine the experimental resonance energy and to compare it with the theoretical value; to determine the atomization enthalpy and to compare it with the value calculated from the energetical contributions of the intramolecular bonds; and to determine the intermolecular enthalpy bonds. © 1998 Elsevier Science B.V.

Keywords: Benzimidazole; Enthalpy of combustion; Sublimation; Fusion; Inter- and intramolecular bonds

Résumé

Le présent travail porte sur l'étude thermodynamique du benzimidazole de formule: $C_7H_6N_2$. Il a été réalisé en utilisant quatre techniques: la calorimétrie de combustion de faibles quantités de substance (quelques milligrammes par essai), la calorimétrie de sublimation, l'analyse thermique différentielle et la mesure de capacités calorifiques. Cette étude nous a permis: de déterminer les enthalpies de combustion, de sublimation et de fusion de ce composé ainsi que la température de son point triple; de déterminer l'énergie de conjugaison expérimentale et de la comparer à la valeur théorique; de déterminer l'enthalpie d'atomisation et de vérifier qu'elle est compatible avec la valeur calculée à partir des contributions énergétiques des liaisons intramoléculaires; de déterminer qualitativement et quantitativement les interactions intermoléculaires.

Mots clés: Benzimidazole; Enthalpie de combustion; De Sublimation; De Fusion, Des Liaisons inter- et intramoléculaires

1. Introduction

Dans le cadre de notre thème de recherche "Energétique des liaisons inter- et intramoléculaires dans les

*Auteur à qui adresser toute correspondance. Tél.: 33 4 91 28 20 62; fax: 33 4 91 50 38 29; e-mail: raphael.sabbah @ ctm.cnrs-mrs.fr

¹Stagiaire préparant un magistère dans le cadre d'un contrat de coopération scientifique et technique franco-algérienne.

substances organiques," visant la mise en évidence du lien existant entre grandeurs énergétiques et structure, nous nous sommes intéressés à l'étude de la molécule de benzimidazole, résultant de l'accolement d'un hétérocycle pentagonal à un noyau benzénique.

L'étude des hétérocycles pentagonaux a, de tout temps, attiré l'attention de nombreux chercheurs aussi bien théoriciens qu'expérimentateurs. Cet intérêt vient de ce que ces substances jouent un rôle de tout premier

plan dans divers domaines, biologie, pharmacie et chimie où le développement des recherches nucléaires et spatiales exige des matériaux résistant à des températures élevées. Dans le cas du benzimidazole, celui-ci entre dans la constitution de la molécule de vitamine B12 [1] et des polybenzimidazoles (en abrégé PBI) [2], polymères plastiques résistant aux hautes températures.

Dans le domaine qui nous intéresse et pour ce composé, peu de données thermodynamiques existent, ce qui ne permet pas d'avoir des valeurs énergétiques sûres liées à sa structure ou de calculer, par voie indirecte, l'enthalpie d'une réaction dans laquelle ce composé est engagé. A notre connaissance, une seule étude thermodynamique proposant une valeur pour chacune des enthalpies de combustion et de sublimation du benzimidazole a été réalisée et publiée en 1987 [3].

2. Partie expérimentale

2.1. Produit utilisé

L'échantillon de benzimidazole utilisé est un produit Lancaster de pureté égale à 99%. Nous l'avons repurifié à partir de trois sublimations successives réalisées à 393 K sous une pression résiduelle inférieure à 1 Pa. Par analyse thermique différentielle, nous avons pu déterminer le degré de pureté de l'échantillon ainsi traité; celui-ci est égal à $(99,97 \pm 0,01)$ mol%.

2.2. Appareillages, techniques et modes opératoires

2.2.1. Analyse thermique différentielle

Nous avons utilisé la version moyenne température de l'analyseur thermique différentiel et les cellules expérimentales en verre décrites dans la référence [4].

Dans toutes nos expériences: (i) la vitesse de montée en température du four a été de $0,2 \text{ K min}^{-1}$; (ii) la masse de substance utilisée a été d'environ 100 mg, déterminée par double pesée à l'aide d'une balance 'Mettler,' type M5, sensible au μg et dont l'exactitude des pesées est de $\pm 2 \mu\text{g}$; (iii) la préparation des échantillons et leur mise en container ont été conduites de la façon décrite dans la référence [4].

La mesure des températures a été faite à l'aide de deux thermocouples (thermocoax, type 2ABI 15), l'un est solidaire de l'échantillon, l'autre de la référence (alumine- α). La différence entre les f.e.m. délivrées par ces deux thermocouples est amplifiée par un microvoltmètre AOIP, type EVA, sensibilité $100 \mu\text{V}$ pleine échelle. Le signal ainsi amplifié est envoyé simultanément à un enregistreur Sefram, type Gépérac, pour le visualiser, et à un multimètre Keithley, modèle 175, pour le digitaliser. Un autre multimètre Keithley modèle 196, sensibilité 300 mV (résolution 100 nV) est utilisé pour mesurer la f.e.m. correspondant à la température de l'échantillon. Les données issues de ces deux multimètres sont envoyées vers un ordinateur en vue de leur traitement à l'aide d'un programme écrit et mis au point au laboratoire. En appliquant l'équation de Clausius–Clapeyron et la loi de Raoult, ce programme permet de déterminer la pureté de l'échantillon, son enthalpie de fusion ainsi que la température de son point triple.

Comme indiqué dans la référence [4], l'étalonnage – en température, de notre analyseur thermique a été réalisé à partir d'échantillons rigoureusement purs de naphthalène, de fluorène, d'acides benzoïque, diphénylacétique et anisique, de carbazole et d'antraquinone, dont la température du point triple est bien connue dans la littérature; celle-ci est comprise entre 353 et 558 K;

– en énergie, a été réalisé à partir d'échantillons rigoureusement purs de naphthalène, de fluorène, d'acides benzoïque et diphénylacétique, dont l'enthalpie de fusion est bien connue dans la littérature.

2.2.2. Calorimétrie de combustion

Les enthalpies de combustion de nos composés ont été déterminées en utilisant un calorimètre isotherme, à flux thermique, monopile, basculant, CRMT (sensibilité: $0,0623 \text{ V W}^{-1}$) équipé d'une microbombe en acier inoxydable (Superimphy 625) de volume interne égal à $43,3 \text{ cm}^3$ à la température ambiante.

Le signal issu du calorimètre est amplifié par un microvoltmètre électronique AOIP, modèle EVA, sensibilité 100 mV pleine échelle, avant son envoi simultané sur un intégrateur électronique, conçu, réalisé et mis au point au laboratoire, qui détermine l'aire des thermogrammes $dQ/dt=f(t)$, et sur un enregistreur

potentiométrique (Sefram, modèle Servotrace) qui le visualise.

La rotation du calorimètre suivant plusieurs plans permet à toutes les génératrices de la bombe d'être lavées par 1 cm³ d'eau déminéralisée placée en son fond.

Comme indiqué dans la référence [5], la substance à étudier est mise sous forme de pastilles. A cet effet, nous avons utilisé un ensemble piston-moule façonné dans un acier trempé, ce qui a pour effet d'éviter l'entraînement dans les pastilles de traces de métal et d'augmenter ainsi la qualité des résultats. Les expériences préliminaires ayant conduit à des combustions incomplètes, nous avons été contraints, afin de les éviter, d'utiliser une substance auxiliaire favorisant la combustion. Pour cette raison, nous avons placé nos pastilles à l'intérieur d'un sachet confectionné par nos soins à partir d'un film de polyéthène de 50 µm d'épaisseur. Par ailleurs et afin de travailler dans les meilleures conditions de substitution, on s'arrange pour que la masse de substance brûlée (pastille+sachet de polyéthène) fournisse en brûlant une énergie aussi voisine que possible de celle qui est obtenue à partir de la combustion d'acide benzoïque lors de l'étalonnage du système calorimétrique.

Les pesées ont été effectuées sur une microbalance Mettler, modèle UM3, équipée d'un jeu de poids étalonnés par le N.I.S.T. Sa portée est de 3 g et sa sensibilité de 0,1 µg. L'erreur commise avec la balance sur une pesée de quelques milligrammes est de l'ordre de ±0,2 µg. Dans toutes nos pesées, nous avons tenu compte des corrections de poussée de l'air pour calculer les masses réelles.

Une fois garnie, la bombe est remplie d'oxygène sous une pression de 3,04 MPa. L'oxygène N45, utilisé à cet effet, provient de l'Air Liquide et son degré de pureté est supérieur à 99,995% (fraction molaire d'azote <10⁻⁵). La durée d'une expérience a toujours été de 120 min à partir du moment de la mise de feu.

Après chaque expérience, nous avons déterminé, dans la phase aqueuse, les concentrations d'acide nitrique par titrage acido-basique en présence de phénolphtaléine avec une solution de soude préalablement titrée à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration connue et vérifié, à l'aide des tubes de Dräger, l'absence d'oxyde de carbone et d'oxydes d'azote (NO, NO₂) dans la phase gazeuse

(sensibilité des tubes <1 ppm pour CO et <0,1 ppm pour NO et NO₂).

2.2.3. Calorimétrie de sublimation

Nous avons utilisé un calorimètre Tian-Calvet (sensibilité 0,016 V W⁻¹) associé à un montage différentiel doté de cellules d'effusion de Knudsen pour déterminer les enthalpies de sublimation de nos composés. L'étalonnage de notre système calorimétrique a été réalisé par effet Joule avant et après chaque série d'expériences. Le mode opératoire a été décrit dans la référence [6]. Précisons que:

- (i) le signal issu du calorimètre est amplifié par un nanovoltmètre Keithley modèle 147, sensibilité 30 µV pleine échelle, puis digitalisé par un multimètre numérique Keithley modèle 175 et enregistré sur un enregistreur potentiométrique, Sefram, modèle Servotrace;
- (ii) Compte tenu de la faible pression de vapeur saturante du benzimidazole à 298,15 K, nous avons réalisé nos expériences à 363 K sous une pression résiduelle inférieure à 10⁻² Pa et admis l'identité: $\Delta_{\text{sub}} H_m(T) \equiv \Delta_{\text{sub}} H_m^\circ(T)$
- (iii) le diamètre du trou d'effusion, pratiqué dans un joint en laiton de 0,1 mm d'épaisseur, est égale à 0,7 mm.
- (iv) l'ouverture et la fermeture de l'orifice d'effusion des cellules sont pilotées par l'ordinateur;
- (v) toutes les pesées ont été effectuées à l'aide d'une balance 'Mettler,' type UM3.

L'acquisition et le traitement des données sont réalisés à l'aide de l'ordinateur et d'un programme conçu et mis au point au laboratoire. Il permet, entre autres, de déterminer l'aire des thermogrammes et, à partir du coefficient d'étalonnage, l'enthalpie de sublimation de notre composé à la température de l'expérience $\Delta_{\text{sub}} H_m^\circ(T)$.

2.2.4. Mesure des capacités calorifiques

Pour calculer $\Delta_{\text{sub}} H_m^\circ(298,15 \text{ K})$ à partir de $\Delta_{\text{sub}} H_m^\circ(T)$, il est nécessaire de connaître:

- (i) le comportement thermique de notre substance entre 298,15 K et T . Nous nous sommes donc assurés qu'elle ne présentait aucun changement de phase dans cet intervalle.
- (ii) la capacité calorifique à pression constante

des phases condensée et gazeuse à 298,15 K et T de façon à pouvoir appliquer la relation suivante:

$$\Delta_{\text{sub}}H_{\text{m}}^{\circ}(298,15\text{ K}) = \Delta_{\text{sub}}H_{\text{m}}^{\circ}(T) + \int_T^{298,15\text{ K}} [C_{p,\text{m}}^{\circ}(\text{g}) - C_{p,\text{m}}^{\circ}(\text{s})]dT$$

La différence enthalpique $H_{\text{m}}^{\circ}(T) - H_{\text{m}}^{\circ}(298,15\text{ K})$ à l'état solide a été calculée par la méthode de chute à l'aide d'un calorimètre Tian–Calvet et d'un four maintenus respectivement à 298,15 K et T . Le calorimètre a été préalablement étalonné en utilisant des échantillons d'alumine- α .

Quant aux valeurs des capacités calorifiques à l'état gazeux $C_{p,\text{m}}^{\circ}(\text{g})$ et aux températures 298,15 K et T , elles ont été déterminées à partir de la méthode de contribution de groupes de Benson à chacune de ces deux températures [7].

Les différents calorimètres et analyseur thermique, leurs périphériques ainsi que les balances sont placés dans des salles thermorégulées à $(19,0 \pm 0,2)^{\circ}\text{C}$.

3. Résultats

Les constantes physiques du benzimidazole sont résumées dans le Tableau 1.

3.1. Analyse thermique différentielle

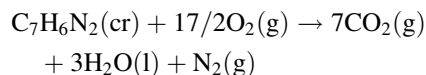
Elle nous a permis de déterminer la température du point triple ainsi que l'enthalpie de fusion du benzimidazole. Nous trouvons $T_{\text{pt}} = (444,96 \pm 0,02)\text{ K}$, définie par rapport à l'EIT-90 et $\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m}} = (19,38 \pm$

$0,44)\text{ kJ mol}^{-1}$. Malheureusement le manque de données dans la littérature ne nous a pas permis d'en faire une comparaison avec nos résultats.

3.2. Calorimétrie de combustion

L'équivalent énergétique du système calorimétrique (U_{calor}) a été déterminé à partir de six combustions d'acide benzoïque, échantillon 39i du N.I.S.T. pour lequel $\Delta_{\text{c}}u^{\circ}(\text{cr}, 298,15\text{ K}) = (-26,414 \pm 3)\text{ J g}^{-1}$ [8]. Dans chaque expérience, nous avons utilisé environ 16 mg d'acide et 0,2 mg de coton (dont l'énergie de combustion, préalablement déterminée au laboratoire, a pour valeur $\Delta_{\text{c}}u^{\circ}(\text{cd}, 298,15\text{ K}) = (-16399 \pm 23)\text{ J g}^{-1}$ [9]). Nous avons trouvé $U_{\text{calor}} = (15,515 \pm 0,007)\text{ J V}^{-1}\text{ s}^{-1}$.

L'enthalpie standard de combustion de notre composé concerne la réaction suivante:



et est calculée, à l'aide de l'ordinateur et d'un programme écrit et mis au point au laboratoire, à partir de nos valeurs expérimentales en tenant compte des corrections dites de Washburn.

La combustion du benzimidazole dans nos conditions opératoires s'est révélée complète, aucune trace de cendre ne subsistant dans le corps de la bombe et dans le creuset une fois l'expérience terminée et les dosages par les tubes colorimétriques de Dräger n'ayant révélé aucune présence de CO dans la phase gazeuse.

Les résultats relatifs à ces manipulations sont résumés dans le Tableau 2.

Tableau 1
Grandeurs physiques des substances utilisées à 298,15 K.

Substance	Formule	M^{a} g mol^{-1}	ρ g cm^{-3}	$(\partial U/\partial P)_T$ $\text{J g}^{-1}\text{ MPa}^{-1}$	$-\Delta_{\text{c}}u$ (cd) J g^{-1}
Acide benzoïque	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	122,1234	1,32 [25]	0,12 [25]	26414 [8]
Polyéthène	$(\text{CH}_2)_n$	(14,0269) _n	0,92 [26]	0,055 [26]	46371 [27]
Coton	$\text{CH}_{1,791}\text{O}_{0,850}$	27,4157	1,50 [25]	0,29 [25]	16399 [9]
Benzimidazole	$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$	118,1381	1,23 [3]	0,13 ^b	

^a calculée à partir de la référence [28].

^b valeur estimée.

Tableau 2

Combustion du benzimidazole à 298,15 K.

m_{subst} , mg	$m_{\text{polyéthène}}$ mg	m_{coton} mg	$n(\text{HNO}_3)$ 10^{-6} mol	A Vs	$-\Delta U$ J	$-W_1$ J	W_2 J	$-\Delta_c U_m^\circ$ kJ mol $^{-1}$
7,8847	5,3286	0,2534	10,7	32,14089	498,652	251,248	1,024	3691,57
7,9060	6,4394	0,2777	12,3	35,51533	551,005	303,155	1,149	3686,41
7,8037	5,7148	0,3034	11,8	33,16563	514,550	269,976	1,095	3685,96
8,7665	6,4361	0,2398	13,9	37,24160	577,787	302,381	1,270	3694,29
8,5849	5,9467	0,2690	11,8	35,45158	550,016	280,166	1,126	3697,96
8,1247	5,8578	0,2814	11,8	34,26391	531,590	276,247	1,109	3696,72
$-\Delta_c U_m^\circ$ (cr, 298,15 K)/kJ mol $^{-1}$ = 3692,2±2,1								
$-\Delta_c H_m^\circ$ (cr, 298,15 K)/kJ mol $^{-1}$ = 3693,4±2,1								
$\Delta_f H_m^\circ$ (cr, 298,15 K)/kJ mol $^{-1}$ = 81,3±2,3								

A = aire des thermogrammes, ΔU = variation de l'énergie interne de la bombe et de son contenu, W_1 = énergie de combustion du coton et du polyéthène, W_2 = corrections pour passer à l'état de référence.

Nous avons remarqué qu'environ 9% de l'azote contenu dans notre composé se trouvaient, à l'issue de la combustion, sous forme d'acide nitrique. Par ailleurs, l'expérience a montré que la quantité d'acide nitreux formé était excessivement faible et pouvait être négligée.

La comparaison de notre résultat de l'enthalpie de combustion avec celui de la référence [3] ((-3691,6±1,0) kJ mol $^{-1}$) montre un accord satisfaisant. En effet et comme nous pouvons le constater, ces deux valeurs convergent à mieux que 0,05%. Signalons au passage, que le résultat de la référence [3] a été obtenu par calorimétrie de combustion classique avec une bombe statique, ce qui est acceptable mais pas très recommandé lorsqu'on expérimente des substances azotées.

3.3. Calorimétrie de sublimation et mesures des capacités calorifiques

L'enthalpie de sublimation du benzimidazole ainsi que les variations enthalpiques à l'état solide et gazeux entre 363 et 298,15 K sont consignées dans le Tableau 3.

Notre valeur s'écarte de 8,4% par rapport à celle de la référence [3] ((102,2±0,4) kJ mol $^{-1}$). A signaler que si l'on compare la valeur de l'enthalpie de sublimation de l'imidazole, consignée dans la référence [3] ((83,1±0,2) kJ mol $^{-1}$), à celle que nous avons obtenue pour ce composé ((74,5±0,4) kJ mol $^{-1}$) dans l'une de nos précédentes publications [10], on constate que ces deux valeurs s'écartent de 12% dans le même sens.

Tableau 3

Sublimation du benzimidazole à 363 K.

m mg	$\Delta_{\text{sub}} H_m(363 \text{ K})$ kJ mol $^{-1}$
23,6464	90,38
28,8168	91,04
23,7809	89,33
19,8871	92,65
21,2991	89,32
21,2400	88,77

$$\Delta_{\text{sub}} H_m^\circ(363 \text{ K}) = (90,24 \pm 0,59) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\int_{363 \text{ K}}^{388,15 \text{ K}} C_{p,m}(\text{cr})dT = (12,97 \pm 0,07) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\int_{298,15 \text{ K}}^{363 \text{ K}} C_{p,m}(\text{g})dT = (8,93 \pm 0,05) \text{ kJ mol}^{-1}$$

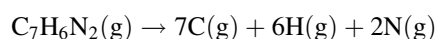
$$\Delta_{\text{sub}} H_m^\circ(298,15 \text{ K}) = (94,28 \pm 0,60) \text{ kJ mol}^{-1}$$

3.4. Enthalpie de formation à l'état gazeux

En utilisant les résultats expérimentaux obtenus par calorimétrie de combustion et de sublimation ainsi que les valeurs des enthalpies de formation de H₂O (l) ((-285,83±0,042) kJ mol $^{-1}$ [11]) et de CO₂ (g) ((-393,51±0,13) kJ mol $^{-1}$ [11]), nous avons calculé l'enthalpie molaire standard de formation à l'état gazeux de la molécule de benzimidazole. Celle-ci est égale à (175,6±2,4) kJ mol $^{-1}$.

3.5. Enthalpie d'atomisation

A une température donnée, la réaction d'atomisation du benzimidazole s'écrit:



En conséquence, à 298,15 K, l'enthalpie liée à cette réaction est égale à :

$$\begin{aligned}\Delta_{a,\text{exp}}H_m^\circ &= 7\Delta_fH_m^\circ[\text{C}(\text{g})] + 6\Delta_fH_m^\circ[\text{H}(\text{g})] \\ &+ 2\Delta_fH_m^\circ[\text{N}(\text{g})] \\ &- \Delta_fH_m^\circ[\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2(\text{g})]\end{aligned}$$

La valeur de $\Delta_{a,\text{exp}}H_m^\circ$ (298,15 K) = (7094,4 ± 2,9) kJ mol⁻¹ de notre substance a été calculée en utilisant les valeurs de $\Delta_fH_m^\circ$ (g, 298,15 K) de C, H et N consignées dans la référence [11] et qui valent respectivement (716,67 ± 0,44), (217,997 ± 0,006) et (472,68 ± 0,40) kJ mol⁻¹.

Dans le présent travail, l'incertitude qui accompagne les résultats expérimentaux représente l'écart moyen, $\sigma_m = \pm \{ \sum (x - x_0)^2 / n(n-1) \}^{1/2}$, x étant chacune des n valeurs entrant dans le calcul de la moyenne x_0 . Lorsque la valeur expérimentale est fonction de plusieurs variables, l'incertitude calculée tient compte de l'erreur sur chacune de ces variables.

4. Discussion

4.1. Energie de conjugaison

L'énergie de conjugaison est la différence entre l'énergie réelle de la molécule et l'énergie qu'elle aurait si les divers systèmes insaturés qu'elle comporte étaient indépendants. Sur le plan pratique, pour la déterminer, il suffit d'utiliser les enthalpies standard de combustion à l'état gazeux de la molécule réelle et de la molécule fictive non conjuguée. La première de ces grandeurs s'obtient expérimentalement et la seconde nécessite le recours aux systématiques. En ce qui nous concerne, nous avons utilisé celle de Klages qui est consignée dans la référence [12a] en tenant compte des modifications relatives aux liaisons C-N, C=N et N-H indiquées dans la référence [12b].

Nous avons également calculé l'énergie de conjugaison théorique à l'aide de la méthode de calcul indiquée dans la référence [13] et ce, en utilisant les paramètres suivants:

$$\begin{aligned}\alpha_{\text{N1}} &= \alpha + 0,250 \beta_0; \beta_{\text{C-N1}} = 1,315 \beta_0; \\ \alpha_{\text{N2}} &= \alpha + 1,750 \beta_0; \beta_{\text{C-N2}} = 1,125 \beta_0.\end{aligned}$$

(β_0 est l'intégrale de recouvrement de la molécule de benzène; elle est égale à 131,7 kJ mol⁻¹).

Les valeurs de l'énergie de conjugaison expérimentale et théorique sont respectivement égales à 293,8 kJ mol⁻¹ et 294,7 kJ mol⁻¹. Le bon accord entre ces deux valeurs laisserait supposer que la molécule de benzimidazole est plane. Malheureusement nous n'avons pas trouvé dans la littérature des données structurales permettant de confirmer cette observation.

4.2. Liaisons intramoléculaires dans le benzimidazole

Par définition, l'enthalpie d'atomisation d'une molécule est égale à la somme des enthalpies de liaisons intramoléculaires compte tenu des facteurs de stabilisation et de déstabilisation. Pour retrouver, par le calcul, l'enthalpie d'atomisation de notre composé, nous avons tenu compte du principe de la transférabilité et avons utilisé, entre autres, les valeurs énergétiques des liaisons intramoléculaires préalablement déterminées au laboratoire.

Pour ce qui est des liaisons C_b-C_b du cycle benzénique, nous avons adopté le procédé de calcul consigné dans la référence [5]. Celui-ci fait intervenir un paramètre lié à la géométrie de la molécule, l'indice de liaison l_{rs} entre deux atomes directement liés r et s , obtenu à partir du calcul théorique de l'énergie de conjugaison (Fig. 1). La relation reliant H_{rs} à l_{rs} s'écrit ($H_{rs}/\text{kJ mol}^{-1}$) = 246,0 l_{rs} + 342,6. Quant à H (C_b-H), C_b N-H et H (C_b=N-C_b), nous avons respectivement utilisé les valeurs 415,88 kJ mol⁻¹ [14], 1142,62 kJ mol⁻¹ (déterminée à partir de la molécule

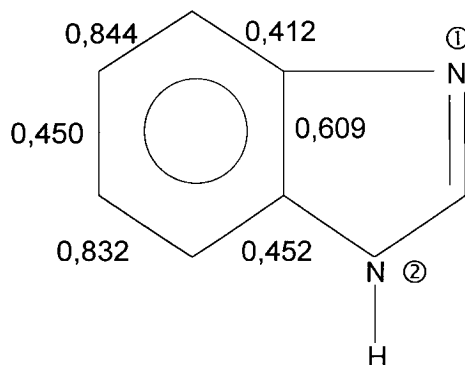


Fig. 1. Indices de liaison dans la molécule de benzimidazole.

de pyrrole) et 906,34 kJ mol⁻¹ (déterminée à partir de la molécule de pyridine). Les valeurs des enthalpies de formation à l'état gazeux de ces deux molécules ont été empruntées à la référence [15]. La valeur de l'enthalpie d'atomisation ainsi calculée est égale à 7069,31 kJ mol⁻¹. Elle ne s'écarte que de 0,35% de la valeur expérimentale.

4.3. Liaisons intermoléculaires dans le benzimidazole

L'enthalpie de sublimation d'une substance organique est liée aux interactions intermoléculaires. Dans le cas du benzimidazole, ces interactions sont du type van der Waals et concernent les forces de dispersion et d'interactions dipolaires. A côté de ces interactions, il existe aussi des liaisons hydrogène intermoléculaires. Il nous a donc paru intéressant de déterminer la part énergétique de chacune d'elles. Pour ce faire, nous avons appliqué un procédé de calcul déjà utilisé au laboratoire [16–23]. Il consiste, dans notre cas, à déterminer la contribution énergétique des forces de dispersion (London) en considérant qu'elle est égale à l'enthalpie de sublimation de l'indène (C₉H₈), composé isoélectronique du benzimidazole.

A une température donnée (ici 298,15 K), la différence Δ_1 des enthalpies de sublimation de ces deux molécules représente la somme des énergies d'interaction dipolaire et des liaisons hydrogène intermoléculaires. Elle est égale à 29,72 kJ mol⁻¹. Afin de déterminer la contribution énergétique des interactions dipolaires Δ_2 , nous avons comparé l'enthalpie de sublimation du benzoxazole (C₇H₅NO) (69,48 kJ mol⁻¹ [24]) (composé isoélectronique du benzimidazole et de l'indène, qui présente un moment dipolaire mais ne forme pas de liaisons hydrogène intermoléculaires) à celle de l'indène. Celle-ci est faible et égale à 4,92 kJ mol⁻¹.

La différence $\Delta_1 - \Delta_2$, soit 24,8 kJ mol⁻¹ représente la part énergétique pouvant être attribuée à la somme des liaisons hydrogène intermoléculaires.

References

- [1] H.A. Harper, Précis de Biochimie, Université Laval, Québec, 1987.
- [2] (a) H.G. Franck, J.W. Stadelhofer, Industrial Aromatic Chemistry. Raw Materials, Processes, Products, Springer, Berlin, 1988; (b) H. Vogel, C.S. Marvel, J. Polymer Sci., Part A: Polymer Chem., 34 (1996) 1125; (c) T.S. Chung, J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys., C37 (1997) 277.
- [3] P. Jiménez, M.V. Roux, C. Turrion, F. Goumis, J. Chem. Thermodyn. 19 (1987) 985.
- [4] R. Sabbah, L. El Watik, J. Therm. Anal., 36 (1990) 2291; R. Sabbah, I. Antipine, J. Therm. Anal., 32 (1987) 1929.
- [5] R. Sabbah et, I. Antipine, Bull. Soc. Chim. Fr. 3 (1987) 392.
- [6] R. Sabbah, I. Antipine, M. Coten, L. Davy, Thermochim. Acta 153 (1987) 115.
- [7] S.W. Benson, Thermochemical Kinetics, 2nd edn., Wiley, New York, 1976.
- [8] J.D. Cox, G. Pilcher, Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds, Academic Press, London, 1970.
- [9] R. Sabbah, M. Coten, Thermochim. Acta 49 (1981) 307.
- [10] R. Sabbah, Thermochim. Acta 41 (1980) 33.
- [11] Report of the Codata Task Group on key values for thermodynamics, J. Chem. Thermodyn., 10 (1978) 903.
- [12a] G. Wheland, Resonance in Organic Chemistry, Wiley, New York, 1955, Chap. 3.
- [12b] R. Sabbah, A. Julg, 4^{ème} Conf. Internat. Thermodyn. Chim. (IUPAC), Montpellier 1 (1975) 121.
- [13] R. Sabbah, M. Gilbert, A. Julg, Thermochim. Acta 10 (1974) 345.
- [14] R. Sabbah, M. Laffitte, Thermochim. Acta 25 (1978) 376.
- [15] J. B. Pedley, R.D. Naylor, P. Kirby, Thermodynamic Data of Organic Compounds, 2nd edn., Chapman and Hall, New York, 1986.
- [16] R. Sabbah, M.E. Da Silva Eusébio, Can. J. Chem. (1998) sous presse.
- [17] R. Sabbah, L. Perez, Can. J. Chem. 75 (1997) 357.
- [18] R. Sabbah, M. Gouali, Can. J. Chem., 74 (1996) 500; R. Sabbah, M. Gouali, Aust. J. Chem., 47 (1994) 1651.
- [19] R. Sabbah, O. Pemenzi, C.R. Acad. Sci., Paris 317 (1993) 575.
- [20] R. Sabbah, E.N.L.E. Buluku, Can. J. Chem. 69 (1991) 481.
- [21] P. Knauth, R. Sabbah, Can. J. Chem. 68 (1990) 731.
- [22] P. Knauth, R. Sabbah, Bull. Soc. Chim. Fr. 5 (1988) 834.
- [23] S. Skoulika, R. Sabbah, Thermochim. Acta 61 (1983) 203.
- [24] R. Sabbah, R. Hévia, Thermochim. Acta, sous presse.
- [25] W.D. Good, N.K. Smith, J. Chem. Eng. Data 14 (1969) 102.
- [26] J.D. Cox, H.A. Gundry, A.J. Head, Trans. Faraday Soc. 60 (1964) 653.
- [27] S. Skoulika, R. Sabbah, C.R. Acad. Sci., Paris 295 (1982) 657.
- [28] Atomic weights of the elements 1993, Pure Appl. Chem., 66 (1994) 2423.