

THERMODYNAMIQUE DE COMPOSES AZOTES. VII. ETUDE THERMOCHIMIQUE DU PYRAZOLE ET DE L'IMIDAZOLE

RAPHAËL SABBAH

*Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie du C.N.R.S., 26, rue du 141ème
R.I.A., 13003 Marseille (France)*

(Reçu le 27 février 1980)

ABSTRACT

Enthalpies of sublimation for pyrazole and imidazole have been obtained by calorimetry at 298.15 K. The ΔH_{sub}^0 (298.15 K) values for these two compounds are, respectively, 69.16 ± 0.32 and 74.50 ± 0.40 kJ mole⁻¹. From literature data obtained by combustion calorimetry for ΔH_f^0 (c, 298.15 K), the enthalpies of formation of these compounds in the gaseous state (pyrazole: 185.1 ± 2.3 kJ mole⁻¹, imidazole: 133.0 ± 1.7 kJ mole⁻¹) have been derived. Several energy values related to the molecular structure of these two compounds (as resonance energy, enthalpy of isomerization, . . .) have been determined. The study of pyrazole has enabled us to contribute to the evaluation of some characteristics of the N—N bond.

RESUME

Les enthalpies de sublimation des molécules de pyrazole et d'imidazole ont été déterminées par calorimétrie à 298,15 K. Les valeurs de ΔH_{sub}^0 (298,15 K) pour ces deux molécules sont respectivement égales à ($69,16 \pm 0,32$) et ($74,50 \pm 0,40$) kJ mole⁻¹. En utilisant les valeurs de ΔH_f^0 (c, 298,15 K) de la littérature, nous avons pu calculer les enthalpies de formation de ces molécules à l'état gazeux (pyrazole: $185,1 \pm 2,3$ kJ mole⁻¹; imidazole: $133,0 \pm 1,7$ kJ mole⁻¹). Plusieurs grandeurs énergétiques relatives à la structure de ces molécules ont été déterminées: énergie de conjugaison, enthalpie d'isomérisation, . . . L'étude de la molécule de pyrazole nous a permis d'apporter notre contribution dans l'évaluation de certaines grandeurs propres à la liaison N—N.

INTRODUCTION

L'étude des hétérocycles aromatiques pentagonaux a, de tout temps, attiré de nombreux chercheurs aussi bien théoriciens qu'expérimentateurs. Cet intérêt vient de ce que ces substances jouent un rôle de tout premier plan dans différents domaines: chimie (où le développement des recherches nucléaires et spatiales exige des matériaux résistant à des températures élevées. C'est le cas des hétérocycles conjugués parmi lesquels figure l'imidazole dont le seuil de pyrolyse est situé aux environs de 860 K), biologie et pharmacie (où l'on s'en sert comme antiémétiques, antidotes, antibiotiques, antifongiques, . . .).

Dans le cadre de nos recherches sur le lien structure—propriétés énergétiques concernant les substances azotées, nous avons décidé de nous intéresser à certains de ces hétérocycles et, tout particulièrement, à ceux comportant une liaison N—N ou N=N. En effet, pour l'ensemble de ces hétérocycles peu de données thermodynamiques existent actuellement, ce qui ne permet pas de tirer des valeurs énergétiques sûres liées à leur structure (conjugaison, contrainte, liaison) ou de calculer, par voie indirecte, l'enthalpie d'une réaction dans laquelle l'un ou l'autre de ces hétérocycles serait engagé.

En ce qui concerne les hétérocycles à liaison N—N ou N=N, le manque de données thermodynamiques est vivement ressenti par tous ceux qui utilisent les méthodes semi-empiriques en chimie quantique. Loin d'être abandonnées, celles-ci connaissent depuis quelque temps un regain d'intérêt [2,3] du fait de leur simplicité et des bons résultats qu'elles permettent d'obtenir en un temps très court et avec peu de moyens (appareillage et budget). C'est ainsi qu'à partir de données thermodynamiques sûres, on peut, en réajustant les paramètres de façon que les énergies de conjugaison expérimentale et théorique coïncident, arriver à des valeurs pour α et β (termes coulombien et de liaison dans la méthode de Hückel) pour les liaisons N—N et N=N. De même, il est possible de combler certaines lacunes dans les systématiques (celle de Klages, par exemple) qui permettent le calcul de l'énergie de conjugaison expérimentale [4]. Enfin, et toujours pour ce type de liaison, les données énergétiques permettant le calcul de $\Delta H_{a,\text{exp}}^0$ (298,15 K) ou ΔH_f^0 (g, 298,15 K) à partir des systématiques (Laidler, par exemple) sont pratiquement inexistantes.

A propos du pyrazole et de l'imidazole, quelques travaux avaient été faits dans un but voisin du nôtre [5—9] rencontrant souvent certaines des difficultés signalées ci-dessus mais n'apportant pas de réponse (c'est le cas du calcul de l'énergie de conjugaison expérimentale par exemple [6,9]). Dans les travaux consultés, l'enthalpie de sublimation avait été généralement estimée [8,10]. Par contre, la valeur précise de celle-ci fut recherchée par Daamen et al. [11] qui souhaitaient pouvoir déterminer la valeur énergétique des liaisons métal—ligand dans différents complexes où entrait le pyrazole. Par mesures de pression de vapeur dans l'intervalle $250 < T < 275$ K, ces auteurs déterminent l'enthalpie de sublimation à partir de la loi de Clapeyron; ils trouvent $\Delta H_{\text{sub}} = 71,8 \pm 1,0$ kJ mole⁻¹. La fonction $\Delta H_{\text{sub}}(T) = f(T)$ étant généralement décroissante, cette valeur est, tout à fait, compatible avec la nôtre (cf. Tableau 1). Il en est de même si l'on compare notre valeur à celle de la réf. 9. En ce qui concerne l'imidazole, la valeur de l'enthalpie de sublimation que nous trouvons (cf. Tableau 2) diffère légèrement de celle de la réf. 9 qui a été obtenue à partir de mesures de pression de vapeur et en appliquant la loi de Clapeyron.

C'est ainsi que dans un premier temps, nous avons emprunté, pour chacune des deux substances, la valeur de l'enthalpie de formation à l'état condensé telle qu'elle figure dans la réf. 1 (ces valeurs diffèrent peu de celles de la réf. 9). Nous avons alors déterminé l'enthalpie de sublimation de ces deux substances ce qui nous a permis de calculer leur enthalpie de formation à l'état gazeux et l'énergie de cohésion des cristaux. A partir de l'enthalpie de formation à l'état gazeux, il nous a été possible de déterminer pour ces deux

TABLEAU 1

Sublimation du pyrazole à 298,15 K

<i>m</i> (mg)	<i>S</i> (mm ²)	<i>S/m</i> (mm ² mg ⁻¹)
46,54	14 823	318,50
30,14	9847	326,71
31,21	9988	320,03
35,58	11 056	310,74
35,84	11 642	324,83
30,06	9526	316,90
30,82	9933	322,29
32,31	10 300	318,79
31,57	9915	314,06
33,01	10 662	322,99
33,97	10 727	315,82

$$S/m = 319,24 \pm 1,44 \text{ mm}^2 \text{ mg}^{-1}.$$

$$k = 3,182 \pm 0,004 \times 10^{-3} \text{ J mm}^{-2}.$$

$$\Delta H_{\text{sub}}^0(298,15 \text{ K}) = 69,16 \pm 0,32 \text{ kJ mole}^{-1}.$$

molécules l'enthalpie d'atomisation à partir de laquelle est calculée l'enthalpie de la liaison N—N (dans le pyrazole), l'énergie de conjugaison et l'enthalpie d'isomérisation qui sont des grandeurs énergétiques liées à leur structure.

PARTIE EXPERIMENTALE

Produits

Le pyrazole et l'imidazole sont des produits Fluka. L'imidazole étant de qualité "puriss pour analyses, de degré de pureté supérieur ou égal à 99%", a

TABLEAU 2

Sublimation de l'imidazole à 298,15 K

<i>m</i> (mg)	<i>S</i> (mm ²)	<i>S/m</i> (mm ² mg ⁻¹)
14,62	5053	345,67
16,56	5532	334,04
20,45	6865	335,76
20,26	7057	348,37
21,34	7531	352,94
19,79	6770	342,09
21,14	7149	338,17
20,44	7159	350,25
22,68	7822	344,89
22,08	7593	343,89
20,35	7064	347,13

$$S/m = 343,93 \pm 1,80 \text{ mm}^2 \text{ mg}^{-1}.$$

$$k = 3,182 \pm 0,004 \times 10^{-3} \text{ J mm}^{-2}.$$

$$\Delta H_{\text{sub}}^0(298,15 \text{ K}) = 74,50 \pm 0,40 \text{ kJ mole}^{-1}.$$

été utilisé tel que. Par contre, nous avons repurifié le pyrazole, de qualité purum dont le degré de pureté supérieur ou égal à 98% ne nous a pas paru suffisant, par sublimation sous une pression résiduelle d'environ 10^{-2} Torr (1 Torr = 133,322 Pa) à 310 K.

Technique et résultats expérimentaux

L'enthalpie de sublimation des deux substances qui nous intéressent a été obtenue par calorimétrie en utilisant l'appareillage et le mode opératoire indiqués dans la réf. 12. Afin de ne pas perturber les thermogrammes, l'étalonnage électrique a été réalisé avant ou après chaque essai et non plus en cours d'expérience. La sensibilité du système détecteur a été de $1,2 \mu\text{V mm}^{-1}$. A titre indicatif, nous avons utilisé des piles Calvet en chromel-alumel dont la sensibilité est de $22,7 \mu\text{V mW}^{-1}$.

Les résultats obtenus sont consignés dans les Tableaux 1 et 2. L'incertitude qui accompagne chacune des valeurs ΔH_{sub}^0 (298,15 K) représente σ_m ; elle tient compte de l'erreur sur le coefficient d'étalonnage électrique du calorimètre. Enfin, signalons que pour calculer ΔH_{sub}^0 (298,15 K), nous avons utilisé les masses atomiques de 1977 [13] et que nous avons admis l'identité

$$\Delta H_{\text{sub}}(298,15 \text{ K}) \equiv \Delta H_{\text{sub}}^0(298,15 \text{ K})$$

à cause de la faible valeur de la pression de vapeur saturante des molécules étudiées.

Comme nous l'avons indiqué dans la réf. 12, il nous est possible, à partir de nos essais, d'évaluer la pression de vapeur saturante des substances étudiées à partir de la relation

$$P(T) = \frac{dm}{a dt} \left(\frac{2\pi RT}{M} \right)^{1/2} \frac{1}{F}$$

dans laquelle $P(T)$ est la pression mesurée par effusion à la température T (ici 298,15 K), dm/dt la masse de substance effusée par unité de temps (dans le cas du pyrazole et de l'imidazole, celle-ci a respectivement la valeur moyenne de $1,57 \times 10^{-6} \text{ g s}^{-1}$ et de $0,88 \times 10^{-6} \text{ g s}^{-1}$), R la constante des gaz parfaits, M la masse moléculaire de la substance, F le facteur de Clausing et a l'aire de l'orifice d'effusion.

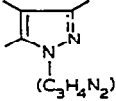
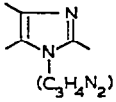
Nous avons trouvé $P(298,15 \text{ K}) = 68 \times 10^{-4}$ Torr pour l'imidazole et 0,12 Torr pour le pyrazole. Précisions qu'aucune valeur pour ces pressions n'était signalée dans la littérature.

DISCUSSION

L'ensemble des fonctions thermodynamiques consignées dans le Tableau 3 permet la détermination de plusieurs grandeurs énergétiques liées à la structure des molécules étudiées. Parmi celles-ci, citons l'énergie de cohésion des cristaux que l'on déduit aisément de l'enthalpie de sublimation (elle est égale à $\Delta H_{\text{sub}}^0 - RT$; ce qui fait $66,68 \text{ kJ mole}^{-1}$ dans le cas du pyrazole et $72,02$

TABLEAU 3

Fonctions thermodynamiques des molécules de pyrazole et d'imidazole

Substance	Formule	ΔH_f^0 (c, 298,15 K) (kJ mole ⁻¹)	ΔH_{sub}^0 (298,15 K) (kJ mole ⁻¹)	ΔH_f^0 (g, 298,15 K) (kJ mole ⁻¹)
pyrazole		115,9 ± 2,3	69,16 ± 0,32	185,1 ± 2,3
imidazole		58,5 ± 1,7	74,50 ± 0,40	133,0 ± 1,7

Les incertitudes qui figurent dans ce Tableau représentent σ_m .

kJ mole⁻¹ dans le cas de l'imidazole), l'énergie de conjugaison, l'enthalpie d'isomérisation et l'enthalpie d'atomisation à partir de laquelle on peut déterminer l'enthalpie des liaisons intramoléculaires.

Energie de conj.:gaison

Les deux molécules de pyrazole et d'imidazole sont planes et leur étude structurale révèle un caractère aromatique [14–16]; elles sont donc conjuguées.

Dans l'une de nos précédentes publications [4], nous avons indiqué le procédé utilisé pour déterminer l'énergie de conjugaison expérimentale. Celle-ci 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, nous utilisons les enthalpies 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. Quant à la seconde, elle nécessite le recours aux systématiques. Pour notre part, nous avons utilisé celle de Klages consignée par Wheland [17].

En ce qui concerne la molécule d'imidazole, compte tenu des modifications et compléments apportés à la systématique de Klages dans la réf. 18, nous trouvons pour $E_{\text{conj,exp}}$ (298,15 K) la valeur 157,5 kJ mole⁻¹. Celle-ci est tout à fait compatible avec la valeur de l'énergie de conjugaison théorique ($E_{\text{conj,théor}}$ (298,15 K) = 157,3 kJ mole⁻¹) que l'on peut obtenir en utilisant le procédé de calcul indiqué dans la réf. 4 et les paramètres suivants

$$\alpha(N_1) = \alpha + 1,750 \beta_0, \alpha(N_3) = \alpha + 0,250 \beta_0$$

$$\beta(a) = 1,125 \beta_0 \text{ et } \beta(b) = 1,315 \beta_0 \text{ (Fig. 1)}$$

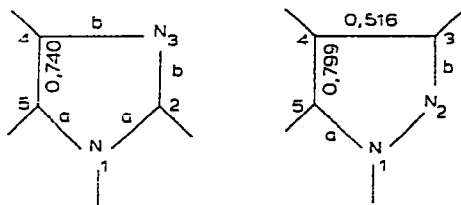


Fig. 1. Les molécules d'imidazole et de pyrazole avec les indices des liaisons C—C.

(le paramètre β_0 étant celui du benzène; il vaut $|\beta_0| = 131,7 \text{ kJ mole}^{-1}$).

Avec la molécule de pyrazole, nous avons rencontré plusieurs difficultés dans l'application du procédé de calcul indiqué dans la réf. 4. Tout d'abord, pour pouvoir utiliser la systématique de Klages, en tenant compte des modifications et compléments signalés dans la réf. 18, il nous fallait connaître la contribution de la liaison N—N. Nous l'avons déterminée à partir de la molécule d'hydrazine [19]. Cette contribution est égale à $156,4 \text{ kJ mole}^{-1}$. Elle nous a permis de calculer l'énergie de conjugaison expérimentale que nous trouvons égale à $150,1 \text{ kJ mole}^{-1}$. Ensuite, pour déterminer l'énergie de conjugaison théorique, il nous fallait fixer le jeu de paramètres relatifs à la liaison N—N. Aussi,

(1) pour calculer $k(\text{N—N})$, avons-nous admis que $k(\text{C—N}) = [k(\text{C—C}) + k(\text{N—N})]/2$ avec $k(\text{C—N}) = 7,3 \times 10^2 \text{ N m}^{-1}$ et $k(\text{C—C}) = 5,3 \times 10^2 \text{ N m}^{-1}$ [20]. Nous trouvons $k(\text{N—N}) = 9,3 \times 10^2 \text{ N m}^{-1}$;

(2) pour calculer $d(\text{N—N})$, avons-nous utilisé la relation $d(\text{N—N}) (\text{Å}) = 1,482 - 0,224 l(\text{N—N})$ [21] (l étant l'indice de liaison);

(3) avons-nous pris $d_0(\text{N—N}) = 1,482 \times 10^{-10} \text{ m}$ [21], $\alpha(\text{N}_1) = \alpha + 1,750 \beta_0$, $\alpha(\text{N}_2) = \alpha + 0,250 \beta_0$, $\beta(\text{N}_1\text{—N}_2) = 1,500 \beta_0$, $\beta(a) = 1,125 \beta_0$ et $\beta(b) = 1,315 \beta_0$ (Fig. 1).

Comme précédemment, le paramètre β_0 étant celui du benzène, il vaut $|\beta_0| = 131,7 \text{ kJ mole}^{-1}$. Avec le jeu de paramètres précédents, nous trouvons $E_{\text{conj,théor}}(298,15 \text{ K}) = 141,6 \text{ kJ mole}^{-1}$, valeur en bon accord avec $E_{\text{conj,exp}}(298,15 \text{ K})$. De plus, les distances interatomiques calculées sont compatibles avec celles qui ont été déterminées expérimentalement [14].

Enthalpie d'atomisation

L'enthalpie d'atomisation est liée à la transformation suivante: molécule (considérée comme gaz idéal, état fondamental, T) \rightarrow atomes (chacun d'eux considéré comme gaz idéal, état fondamental, T).

A partir de l'enthalpie de formation d'une molécule à l'état gazeux (Tableau 3) et de celle des différents constituants C, H et N que l'on emprunte aux tables [22] et qui valent respectivement: $716,67 \pm 0,44$, $217,997 \pm 0,006$ et $472,68 \pm 0,40 \text{ kJ mole}^{-1}$, il est possible de calculer son enthalpie d'atomisation expérimentale [23,24]. Nous trouvons pour celle-ci les valeurs suivantes

pyrazole: $\Delta H_{\text{a,exp}}^0(298,15 \text{ K}) = 3782,3 \pm 2,5 \text{ kJ mole}^{-1}$

imidazole: $\Delta H_{\text{a,exp}}^0(298,15 \text{ K}) = 3834,4 \pm 1,9 \text{ kJ mole}^{-1}$

En ce qui concerne la molécule d'imidazole qui ne renferme aucune autre liaison que celles que nous avons étudiées jusqu'ici, nous avons pu déterminer $\Delta H_{a,calc}^0$ (298,15 K) en utilisant les contributions énergétiques consignées dans nos précédentes publications ($E(C-H) = 415,88$ kJ mole⁻¹, $E(C-C) = 246,0$ l + 342,6 = 524,64 kJ mole⁻¹, $E(C_5-N_1) = 378,96$ kJ mole⁻¹, $E(C_2-N_3) + E(C_4-N_3) = 902,18$ kJ mole⁻¹, $E(N-H) = 384,72$ kJ mole⁻¹) [25-27]. Nous trouvons pour celle-ci la valeur 3817,1 kJ mole⁻¹ différant de 0,45% de $\Delta H_{a,exp}^0$ (298,15 K).

En opérant de la même façon avec la molécule de pyrazole et en utilisant la valeur de $\Delta H_{a,exp}^0$ (298,15 K), nous avons pu déterminer une valeur énergétique pour la liaison N-N; celle-ci serait égale à 311,20 kJ mole⁻¹. Comme on peut le constater, cette valeur qui est inférieure à celle des liaisons C₅-N₁ (pyrrolique) et C₃-N₂ (pyridinique) du cycle est, néanmoins, tout à fait compatible avec les distances interatomiques calculées et déterminées expérimentalement à partir de l'étude de la structure cristalline de la molécule de pyrazole [14]. Cette constatation laisserait prévoir que la liaison N-N devrait se rompre plus facilement que les liaisons carbone-azote du cycle. C'est, d'ailleurs, ce qui se passe en réalité [28].

Enfin, signalons que l'enthalpie que nous trouvons pour la liaison N-N et qui correspond à une distance interatomique de 1,365 Å paraît compatible avec la valeur consignée par Dewar dans son ouvrage (pour une liaison N-N de longueur 1,417 Å, dans un hétérocycle conjugué, $E(N-N) = 222,10$ kJ mole⁻¹) [29].

Enthalpie d'isomérisation

Comme on le sait, le pyrazole et l'imidazole sont deux molécules isomères. Nous avons pu déterminer l'enthalpie d'isomérisation à partir de leurs enthalpies de formation à l'état gazeux. Celle-ci est égale à 52 ± 3 kJ mole⁻¹.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J.D. Cox et G. Pilcher, Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds, Academic Press, London, 1970, p. 290.
- 2 A. Julg, Le Statut Théorique de la Méthode de Hückel, 32ème Réun. Int. Soc. Chim. Phys., Lyon, France, sept. 1979.
- 3 S.S. Sung, C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C, 278 (1974) 37.
- 4 R. Sabbah, M. Gilbert et A. Julg, Thermochim. Acta, 10 (1974) 345.
- 5 M.J.S. Dewar, A.J. Harget et N. Trinajstic, J. Am. Chem. Soc., 91 (1969) 6321.
- 6 K. Schofield, Heteroaromatic Nitrogen Compounds, Plenum Press, New York, 1967, pp. 17-22.
- 7 J.D. Cox, Tetrahedron, 19 (1963) 1175.
- 8 A.F. Bedford, P.B. Edmondson et C.T. Mortimer, J. Chem. Soc., (1962) 2927.
- 9 H. Zimmermann et H. Geisenfelder, Z. Elektrochem., 65 (1961) 368.
- 10 A.R. McGhie, H. Blum et M.M. Labes, J. Chem. Phys., 52 (1970) 6141.
- 11 H. Daamen, H. Van der Poel, D.J. Stoffkens et A. Oskam, Thermochim. Acta, 34 (1979) 69.
- 12 R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffitte, Thermochim. Acta, 5 (1972) 117.
- 13 Atomic Weights of the Elements 1977, Pure Appl. Chem., 51 (1979) 405.

- 14 F.K. Larsen, M.S. Lehmann, I. Sotofte et S.E. Rasmussen, *Acta Chem. Scand.*, 24 (1970) 3248.
- 15 G. Will, *Z. Kristallogr.*, 129 (1969) 211.
- 16 W.H. Kirchhoff, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 1312.
- 17 G.W. Wheland, *Resonance in Organic Chemistry*, J. Wiley, New York, 1955.
- 18 R. Sabbah et A. Julg, 4ème Conf. Int. Thermodyn. Chim. (IUPAC), Montpellier, France, 1 (1975) 121.
- 19 D.R. Stull, E.F. Westrum, Jr. et G.C. Sinke, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, J. Wiley, New York, 1969, p. 231.
- 20 M. Benard et A. Julg, *J. Chim. Phys.*, 69 (1972) 337.
- 21 A. Julg et O. Julg, *Theor. Chim. Acta*, 22 (1971) 353.
- 22 Report of the CODATA Task Group on key values for thermodynamics, 1977, in *J. Chem. Thermodyn.*, 10 (1978) 903.
- 23 M. Nabavian, R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffitte, *J. Chim. Phys.*, 74 (1977) 115.
- 24 N.S. Ngauv, R. Sabbah et M. Laffitte, *Thermochim. Acta*, 20 (1977) 371.
- 25 R. Sabbah et M. Laffitte, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, I, (1978) 50.
- 26 R. Sabbah et M. Laffitte, *Thermochim. Acta*, 25 (1978) 376.
- 27 R. Sabbah, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, I (1979) 434.
- 28 T. Nishiwaki, *J. Chem. Soc. B*, (1967) 885.
- 29 M.J.S. Dewar, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1969, p. 381.