

Carbobenzoxyl-L-seryl-L-tyrosyl-L-serin-methylester. Eine Lösung von 0,26 g (2,2 mMol) L-Serin-methylester (frisch hergestellt aus dem Hydrochlorid⁹⁾) in 10 ml Acetonitril wird mit 1,05 g (2 mMol) Carbobenzoxyl-L-seryl-L-tyrosin-p-nitrophenylester (Smp. 173–176°) versetzt und 24 Std. bei 25° stengelassen. Das ausgeschiedene amorphe Reaktionsprodukt wird abgenutscht und mit wenig Acetonitril und Äther gewaschen: 0,74 g (73%), Smp. ca. 150°; nach zweimaligem Umkristallisieren aus wenig Methanol: 0,49 g (48%); Smp. 188–190°; $[\alpha]_D^{28} = -24,7^\circ \pm 1^\circ$ ($c = 1,4$ in Methanol). Literaturwerte^{9) 10)}: Smp. 191–192°; $[\alpha]_D^{19} = -22,4^\circ$ (Methanol).

Bei Verwendung von nur teilweise gereinigtem Carbobenzoxyl-L-seryl-L-tyrosin-p-nitrophenylester (Smp. 166–170°) wird das Tripeptid-Derivat auch nach mehrmaligem Umkristallisieren nicht rein erhalten (Smp. ca. 160°). Ebenso liefert der kombinierte Umsatz⁷⁾ von Carbobenzoxyl-L-serin-L-Tyrosin-p-nitrophenylester und L-Serin-methylester nur unreines Material vom Smp. ca. 170°.

Die analytischen Daten verdanken wir Herrn Dr. W. PADOWETZ und die UV.-Absorptionsspektren Herrn Dr. H. HÜRZELER.

SUMMARY

A study of the preparation of carbobenzoxyl-dipeptide p-nitrophenyl esters revealed that partial racemization may occur depending on the structure of the dipeptide derivative used. Whereas carbobenzoxyl-S-benzyl-L-cysteinyl-L-tyrosine yielded an optically pure ester employing the sulfite method, the synthesis of the ester of carbobenzoxyl-L-valyl-L-tyrosine by various methods proceeded with partial racemization. The optically pure carbobenzoxyl-L-seryl-L-tyrosine p-nitrophenyl ester was obtained by condensation of carbobenzoxyl-L-serine with p-nitrophenyl L-tyrosinate.

The ultraviolet spectra of the compounds prepared exhibited a typical maximum at 268–270 m μ .

Forschungslaboratorien der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel
Pharmazeutische Abteilung

218. Contribution à l'étude de la mésomérie III. Calcul de l'énergie de liaison de quelques hydrocarbures

par O. Klement, O. Mäder et B. Felder

(20 VIII 60)

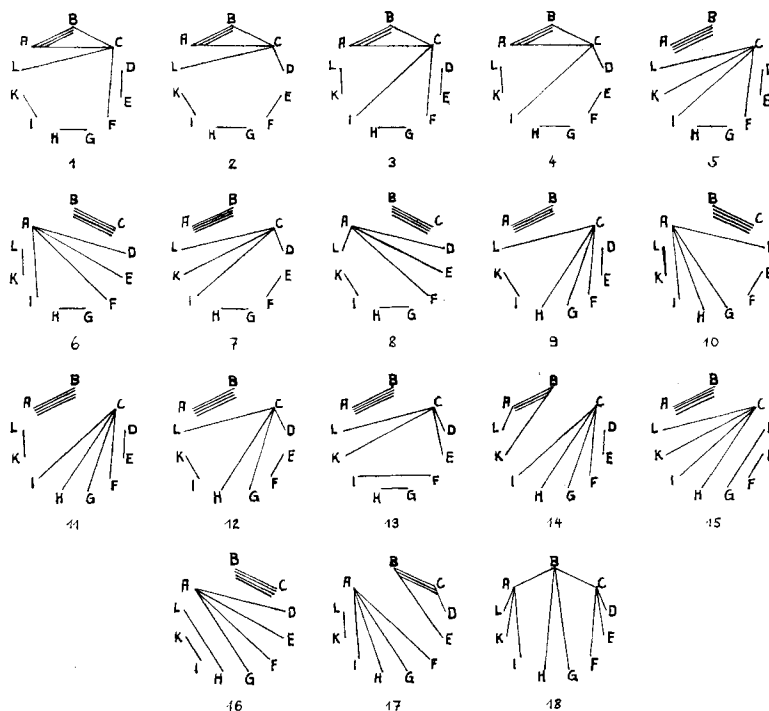
1. Introduction

On sait que dans la méthode de mésomérie l'énergie des hydrocarbures a presque toujours été calculée à l'aide de modèles formés d'atomes à un électron, en négligeant complètement les atomes d'hydrogène. D'autre part on admettait que les distances entre les atomes voisins sont les mêmes, ce qui permet, les intégrales d'orthogonalité étant négligées, d'éviter aussi le calcul explicite des intégrales de COULOMB et d'échange. Il est clair qu'avec des approximations aussi poussées il ne pouvait pas être question de comparer directement les résultats théoriques aux valeurs expérimentales.

¹⁾ W. HEITLER, Hdb. der Radiologie, Bd. VI/2, 2. Aufl. 1934 (désigné dans la suite par (HRW)).

Notons cependant qu'une simplification de cette nature du calcul de l'énergie a été introduite la première fois par HEITLER (HRW) dans le cas de l'éthane, en utilisant des raisonnements de la mécanique quantique. D'autre part, HELLMANN⁴⁾ a montré dans le cas de l'hydrazine que le problème de 6^e degré peut se réduire à un problème de 3^e degré. Nous allons traiter ici le problème de cette réduction dans sa généralité en utilisant une simplification purement algébrique qui du point de vue

Tableau 1. Quelques dispositions de valences de la série indépendante du propane complet



du chimiste nous semble plus simple. Elle peut être considérée comme une généralisation de la réduction utilisée dans le cas particulier de l'hydrazine. Ce procédé nous permet en même temps de classer les différents niveaux d'énergie et de montrer les relations qui existent entre ceux du propane et ceux d'un propane ayant perdu des atomes d'hydrogène.

Les dispositions de valences de la série indépendante du problème complet s'obtiennent selon RUMER⁵⁾ en plaçant les atomes sur un cercle et en construisant toutes les figures à liaisons non croisées. Au tableau 1, où les A, B, C représentent les trois carbones à 4 électrons chacun et D, E, F, G, H, I, K, L les hydrogènes, nous avons indiqué quelques-unes des 229 dispositions. Nous pouvons admettre que A, I, K, L d'une part et C, D, E, F d'autre part représentent le premier et le deuxième groupe méthyle tandis que B, G, H représentent le groupe méthylène de la molécule du propane.

⁴⁾ H. HELLMANN, Z. Physik 82, 192 (1933).

⁵⁾ G. RUMER, Göttinger Nachr. 1932, 337.

Selon les figures du tableau 1 la série indépendante est formée de dispositions qui peuvent être caractérisées par 0, 1, 2 ou 3 traits de valence situés entre les hydrogènes d'un même groupe méthyle ou méthylène. Suivant le nombre et l'emplacement de ces traits, nous pouvons grouper les 229 dispositions en un certain nombre de classes indiquées au tableau 2.

Tableau 2. *Nombre des dispositions de valences et caractéristiques des différentes classes*

1	[DE] [GH] [IK]	4
2	[EF] [GH] [IK]	4
3	[DE] [GH] [KL]	4
4	[EF] [GH] [KL]	4
5	[DE] [GH] = [DE] [GH] _t - [DE] [GH] [KL] - [DE] [GH] [IK] = 16 - 4 - 4 =	8
6	[GH] [KL] = [GH] [KL] _t - [DE] [GH] [KL] - [EF] [GH] [KL] = 16 - 4 - 4 =	8
7	[EF] [GH] = [EF] [GH] _t - [EF] [GH] [IK] - [EF] [GH] [KL] = 16 - 4 - 4 =	8
8	[GH] [IK] = [GH] [IK] _t - [DE] [GH] [IK] - [EF] [GH] [IK] = 16 - 4 - 4 =	8
9	[DE] [IK] = [DE] [IK] _t - [DE] [GH] [IK] = 16 - 4 =	12
10	[EF] [KL] = [EF] [KL] _t - [EF] [GH] [KL] = 16 - 4 =	12
11	[DE] [KL] = [DE] [KL] _t - [DE] [GH] [KL] = 16 - 4 =	12
12	[EF] [IK] = [EF] [IK] _t - [EF] [GH] [IK] = 16 - 4 =	12
13	[GH] = [GH] _t - [DE] [GH] - [EF] [GH] - [GH] [IK] - [GH] [KL] - [DE] [GH] [IK] - [DE] [GH] [KL] - [EF] [GH] [IK] - [EF] [GH] [KL] = 61 - 4 - 8 - 4 - 4 =	13
14	[DE] = [DE] _t - [DE] [GH] - [DE] [IK] - [DE] [KL] - [DE] [GH] [IK] - [DE] [GH] [KL] = 61 - 8 - 12 - 12 - 4 - 4 =	21
15	[EF] = [EF] _t - [EF] [GH] - [EF] [KL] - [EF] [IK] - [EF] [GH] [IK] - [EF] [GH] [KL] = 61 - 8 - 12 - 12 - 4 - 4 =	21
16	[IK] = [IK] _t - [GH] [IK] - [DE] [IK] - [EF] [IK] - [DE] [GH] [IK] - [EF] [GH] [IK] = 61 - 8 - 12 - 12 - 4 - 4 =	21
17	[KL] = [KL] _t - [GH] [KL] - [EF] [KL] - [DE] [KL] - [DE] [GH] [KL] - [EF] [GH] [KL] = 61 - 8 - 12 - 12 - 4 - 4 =	21
18	Nombre total moins la somme des nombres précédents = 229 - 193 =	36

L'interprétation de ce tableau est la suivante: Dans la première classe, caractérisée par la présence des trois facteurs [DE] [GH] [IK], nous mettons toutes les dispositions ayant un trait de valence, soit entre les hydrogènes I et K du premier groupe méthyle, soit entre les hydrogènes D et E du deuxième groupe méthyle, soit entre les hydrogènes G et H du groupe méthylène. Le nombre de ces dispositions s'obtient en construisant avec les trois carbones et les deux hydrogènes restants toutes les figures non croisées. Il y a au total 4 figures.

Les figures de la deuxième classe sont du même type que les précédentes avec la seule différence que la liaison entre les hydrogènes D et E est remplacée par une autre entre E et F dans le même groupe méthyle. Pour les 3^e et 4^e classes la situation est semblable.

Les dispositions de la 5^e classe sont caractérisées par les deux facteurs [DE] [GH]. Le nombre total [DE] [GH]_t de ces dispositions s'obtient en construisant les figures non croisées avec les trois carbones et les quatre atomes d'hydrogènes F,

I, K, L. Il y a en tout 16 figures. Toutefois un certain nombre d'entre elles se trouvent déjà dans les classes 1 et 3. Par conséquent le nombre de dispositions de la 5^e classe se réduit à $16 - 4 - 4 = 8$.

L'interprétation des autres classes est analogue. Notons encore que la 13^e classe par exemple est caractérisée par le seul facteur [GH], et la 18^e, par 0 facteur. Dans les dispositions de cette dernière classe il n'y a donc aucun trait de valence entre deux hydrogènes d'un même groupe méthyle ou méthylène. Au tableau 1 nous trouvons un représentant de chaque classe.

Il est évident qu'une telle classification des dispositions de la série indépendante peut se faire pour n'importe quel hydrocarbure dont les carbones portent deux ou trois atomes d'hydrogène. Elle est donc générale.

Pour la suite nous voulons distinguer encore les classes selon le nombre 0, 1, 2, 3 de facteurs du type [DE] qui dans le tableau 2 caractérisent chaque classe. Suivant ce nombre, nous parlons de classe inférieure ou supérieure. Dans ce sens, la 15^e classe par exemple avec un seul facteur est supérieure à la 18^e classe avec 0 facteur.

Le problème étant ainsi préparé on peut décomposer l'équation de liaison du propane en une série de problèmes partiels tels que les dispositions de valences de chaque classe représentent un problème plus simple.

Disposons en effet les équations du problème complet dans l'ordre suivant: d'abord les 36 équations de la 18^e classe, ensuite les 21 équations de la 17^e classe, ..., finalement les 4 équations de la première classe. Nous verrons plus loin que l'action des opérateurs (6) sur une fonction quelconque φ donne toujours une combinaison linéaire de fonctions qui appartiennent à la même classe que φ , éventuellement à une classe supérieure, mais jamais à une classe inférieure. Il s'ensuit que l'ensemble des 229 équations donne un déterminant de la forme

$$\begin{vmatrix} \boxed{C_{18}} & & & \\ & \boxed{C_{17}} & & \\ & & \ddots & \\ & 0 & & \boxed{C_1} \end{vmatrix} = 0,$$

dont tous les éléments à gauche de la diagonale principale, mais extérieurs aux carrés, sont nuls. Dans les carrés $C_{18}, C_{17}, \dots, C_1$ nous avons uniquement les fonctions des classes 18, 17, ..., 1, et à droite des carrés, des éléments dont certains sont différents de zéro. Ainsi le déterminant primitif se décompose en 18 déterminants dont chacun représente un problème de la classe en question.

Il nous reste à montrer que par l'action des opérateurs sur une fonction φ on obtient des fonctions de la même classe que φ , éventuellement des fonctions de classes supérieures.

Les opérateurs d'échange du problème complet, si l'on tient compte uniquement des interactions des atomes voisins, sont les suivants:

$$\begin{array}{ll} \text{carbone-carbone:} & t_{ab}, \quad t_{bc}, \\ \text{carbone-hydrogène:} & t_{cd}, \quad t_{ce}, \quad t_{cf}, \quad t_{bg}, \quad t_{bh}, \quad t_{ai}, \quad t_{ak}, \quad t_{al}, \\ \text{hydrogène-hydrogène:} & t_{de}, \quad t_{df}, \quad t_{ef}, \quad t_{gh}, \quad t_{ik}, \quad t_{ij}, \quad t_{kl}. \end{array} \quad (6)$$

En appliquant les opérateurs t_{ab}, t_{bc} à une fonction quelconque φ du problème primitif, on obtient une combinaison linéaire formée de fonctions de la même classe

que φ et éventuellement de fonctions appartenant à des classes supérieures. En effet, un facteur [DE] de φ , correspondant à un trait de valence entre deux hydrogènes d'un même groupe méthyle ou méthylène, n'est pas touché par l'action des opérateurs t_{ab} et t_{bc} et reste inchangé. Il se peut par contre que, dans les opérations de décroisement des dispositions obtenues par l'action de ces deux opérateurs, des fonctions appartenant à une classe supérieure apparaissent avec un nombre plus grand de facteurs du type [DE]. Si φ a un nombre maximum de facteurs du type [DE], les combinaisons linéaires fournies par $t_{ab} \varphi$ et $t_{bc} \varphi$ ont uniquement des facteurs de la classe φ .

En ce qui concerne l'action des opérateurs carbone-hydrogène, notons que si dans une fonction de spin φ , C est un atome à n électrons, D et E des atomes à un électron, l'effet des deux opérateurs t_{cd} et t_{ce} sur φ est donné par

$$(t_{cd} + t_{ce}) \varphi = n \varphi. \quad (7)$$

On peut montrer la validité de (7) par l'expression algébrique générale, indiquée dans (HRW), pour l'action d'un opérateur sur une fonction de spin

$$t_{ab} \varphi = -p_{ab} \varphi + \sum_{X,Y} p_{ax} p_{by} \varphi \frac{[AY][BX]}{[AX][BY]}, \quad (8)$$

où p_{ab} , p_{ax} , p_{by} représentent le nombre de traits de liaison entre les atomes A et B, A et X, B et Y. La sommation s'étend sur tous les atomes X et Y à l'exception de A et B. En appliquant selon (8) t_{cd} et t_{ce} sur φ et en tenant compte de l'expression de décroisement des liaisons entre quatre atomes $[AB][CD] + [AC][DB] + [AD][BC] = 0$ on obtient la relation (7).

Si, dans notre cas, φ contient le facteur [DE], les opérateurs t_{cd} et t_{ce} appliqués à φ donnent selon (8) 4φ ; il n'y a donc pas de changement de classe. En appliquant n'importe quel autre opérateur sur φ , le facteur [DE] reste inchangé; donc pas de changement de classe de ce côté non plus. Cependant l'action de ces derniers opérateurs peut mener à des dispositions croisées qui lors du décroisement donnent éventuellement des fonctions, avec un nombre plus grand de facteur du type [DE], appartenant à une classe supérieure. Pour les autres facteurs [EF], [GH], [IK], [KL] la situation est analogue.

En ce qui concerne les opérateurs hydrogène-hydrogène, on peut dire que si [DE] est contenu dans φ , on a selon (8)

$$t_{de} \varphi = -\varphi, \quad (t_{df} + t_{ef}) \varphi = \varphi$$

et que, en appliquant les autres opérateurs sur φ , le facteur [DE] n'est pas touché et reste inchangé. Si φ contient d'autres facteurs du type [DE], nous avons une situation analogue à l'exception de [GH] pour lequel on a $t_{gh} \varphi = -\varphi$, tandis que l'action des autres opérateurs laisse [GH] inchangé.

Le déterminant primitif d'ordre 229 étant ainsi décomposé, les racines de l'équation de liaison du propane s'obtiennent évidemment en résolvant les 18 déterminants partiels. Il serait naturellement utile de savoir où se trouvent ces racines dans l'échelle des valeurs. En particulier il faudrait savoir où se trouve la racine correspondant à l'état fondamental, celle que nous cherchons. Pour élucider cette question, essayons d'attribuer une signification chimique aux problèmes représentés par les déterminants partiels.

Il est intéressant en effet de constater que ces problèmes partiels sont en étroite liaison avec des systèmes qui, par rapport au propane complet, sont déficients en paires d'atomes d'hydrogène et dont les hydrogènes, restant dans les groupes méthyle ou méthylène, sont rassemblés en un centre à plusieurs électrons. Ainsi à la disposition (a) de la 7^e classe du propane correspond la disposition (b) d'un système auquel manquent les deux paires d'hydrogène E, F et G, H, les trois hydrogènes I, K, L étant réunis dans un centre à trois électrons.



Pour plus de simplicité, nous allons désigner dans la suite un problème partiel du propane par P_i (i allant de 1 à 18), et le système réduit correspondant, par « problème modèle » ou simplement P_i' .

La construction géométrique des P_i et P_i' permet de montrer qu'à chaque disposition de valence non croisée de la classe P_i correspond une disposition non croisée du problème modèle P_i' et inversement. Notons toutefois que les fonctions de spin de P_i ne représentent pas une série indépendante complète, à moins que le nombre des facteurs du type [DE] ne soit maximum, par exemple dans P_1 . La série de fonctions de P_i' par contre forme une série indépendante complète.

Pour montrer l'étroite liaison qu'il y a entre les P_i et les P_i' nous allons montrer que le déterminant de l'équation de liaison d'un P_i' ne diffère du déterminant de P_i correspondant que dans les éléments diagonaux. Il en résulte que les racines de P_i peuvent s'obtenir à partir des racines de P_i' en ajoutant à ces dernières des termes constants que nous indiquerons dans la suite.

Considérons alors l'action des opérateurs (6) sur les dispositions de valences de P_i et P_i' . Les opérateurs t_{ab} et t_{bc} , des liaisons carbone-carbone, se retrouvent dans les deux problèmes et le résultat de leur action est une même forme linéaire des fonctions de spin. Si donc pour une fonction φ de P_i on obtient la combinaison linéaire

$$t_{ab} \varphi = a_1 \varphi_1 + a_2 \varphi_2 + a_3 \varphi_3 + \dots,$$

pour la fonction φ' de P_i' on aura

$$t_{ab} \varphi' = a_1 \varphi'_1 + a_2 \varphi'_2 + a_3 \varphi'_3 + \dots,$$

où les φ' sont les fonctions correspondantes des φ dans le problème modèle. En effet, l'action de l'opérateur t_{ab} par exemple se ramène en dernière analyse, selon (HRW), à interchanger les électrons des atomes A et B. Puisque A et B se retrouvent dans les deux systèmes P_i et P_i' , on comprend que les deux formes linéaires soient les mêmes et que par conséquent aucun terme correctif ne soit introduit par ces opérateurs.

Pour les autres opérations d'échange il suffit alors d'étudier uniquement l'action des opérateurs qui n'apparaissent pas dans les problèmes P_i' .

Les opérateurs carbone-hydrogène du problème P_i sont indiqués dans (6). Lorsque les dispositions de P_i sont privées des facteurs du type [DE], tous les opérateurs se

retrouvent – au moins implicitement – dans P_i' ; il n'y a donc pas de terme correctif. Si la fonction φ de P_i contient le facteur $[DE]$, les opérateurs se rapportant à ces atomes ne peuvent être que t_{cd} et t_{ce} . Mais ceux-ci n'interviennent pas dans le problème réduit P_i' , car le facteur $[DE]$ et par suite les atomes D et E ne s'y trouvent pas non plus. Or nous savons que $(t_{cd} + t_{ce}) \varphi = 4 \varphi$. C'est la fonction inchangée multipliée par un facteur constant. Par conséquent ce terme correctif n'apparaît que dans les termes diagonaux.

D'où le résultat: Tout facteur du type $[DE]$ présent dans les fonctions de spin du problème P_i exige dans les éléments diagonaux du déterminant P_i – c'est-à-dire dans $(C_t - \varepsilon) - \sum (AB) t_{ab}$ – un terme supplémentaire – $4 (CD)$, terme qui n'apparaît pas dans P_i' .

A part cette valeur, il faut ajouter évidemment, selon la formule générale (5), les intégrales de COULOMB correspondant aux interactions des atomes D et E avec l'atome de carbone.

Il nous reste à analyser les termes additifs provenant des opérateurs d'échange hydrogène-hydrogène indiqués dans (6).

Si dans les dispositions de P_i du groupe méthyle, il n'y a pas de trait de valence entre deux hydrogènes, le terme additif est égal à trois fois l'intégrale d'échange hydrogène-hydrogène, donc $3(DE)$.

Si deux hydrogènes d'un groupe méthyle sont reliés par un trait de valence, le terme additif est nul.

Suivant que les deux hydrogènes d'un groupe méthylène sont reliés ou non, on a – (GH) ou + (GH) comme terme additif.

Tous ces cas peuvent être vérifiés à l'aide de la formule (8).

Ici aussi il faut tenir compte des intégrales de COULOMB correspondant aux interactions hydrogène-hydrogène.

Au tableau 3 nous avons indiqué les termes correctifs qui doivent être ajoutés à l'équation

$$(C_t - \varepsilon) \varphi_i - \sum (AB) t_{ab} \varphi_i = 0$$

représentant le système réduit P_i' de la colonne 2, pour obtenir l'équation du problème de la classe P_i . Dans la 3^e colonne du tableau nous avons l'ordre du déterminant du système réduit.

Nous avons désigné dans ce tableau les intégrales de COULOMB et d'échange des interactions hydrogène-hydrogène par a et A, respectivement l'interaction carbone-hydrogène, par b et B. D'autre part, dans la 2^e colonne les (H_3) et (H_2) représentent des centres à trois et à deux électrons respectivement, et les C, des atomes de carbones. Notons que primitivement à chaque classe P_i correspond un système réduit P_i' ; mais au point de vue du calcul de l'énergie, certains de ces derniers deviennent identiques. Ainsi par exemple aux classes P_1, P_2, P_2, P_4 correspondent primitivement les P_1', P_2', P_3', P_4' qui tous sont représentés finalement par le système $CH-C-CH$. Il est en effet indifférent pour le calcul de l'énergie que ce soit l'un ou l'autre des 3 hydrogènes du groupe méthyle qui reste dans le système réduit lorsqu'on passe de $CH_3-CH_2-CH_3$ à $CH-C-CH$.

Nous avons ainsi décomposé le déterminant primitif du propane d'ordre 229 en six déterminants différents d'ordre 4, 8, 12, 13, 21, 36, les douze autres étant égaux à l'un d'eux. D'autre part, il découle des considérations précédentes et en particulier

du résultat du tableau 3 que seul le problème partiel P_{18} peut contenir la racine correspondant au niveau fondamental du propane, qui nous intéresse ici, car seul ce problème concerne la molécule complète du propane. Tous les autres problèmes partiels P_i se rapportent à un propane ayant une ou plusieurs paires d'hydrogènes en moins.

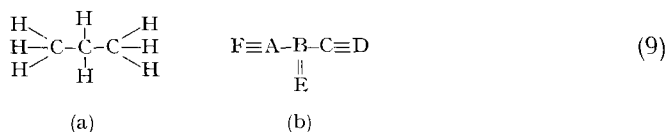
Il suit de là que pour le calcul du niveau fondamental du propane il suffit de construire la série indépendante et de déterminer l'énergie d'un système réduit formé de trois atomes à quatre électrons, de deux atomes à trois et d'un atome à deux électrons de valence et d'ajouter le terme correctif indiqué au tableau 3.

Tableau 3. *Systèmes réduits et termes correctifs correspondants*

P_1, P_2, P_3, P_4	CH-C-CH	4	+ 6b + 7a - 12B + A
P_5, P_6, P_7, P_8	C(H ₃)-C-CH	8	+ 4b + 7a - 8B - 2A
$P_9, P_{10}, P_{11}, P_{12}$	CH-C(H ₂)-CH	12	+ 4b + 7a - 8B - A
P_{13}	C(H ₃)-C-C(H ₃)	13	+ 2b + 7a - 4B - 5A
$P_{14}, P_{15}, P_{16}, P_{17}$	C(H ₃)-C(H ₂)-CH	21	+ 2b + 7a - 4B - 4A
P_{18}	C(H ₃)-C(H ₂)-C(H ₃)	36	+ 7a - 7A

Il est évident que cette réduction peut être appliquée au cas de n'importe quel hydrocarbure ayant plusieurs hydrogènes à un même carbone.

b) *Réduction du déterminant de l'équation de liaison du 36^e au 20^e ordre.* Selon les résultats qui précèdent, on peut, pour obtenir l'énergie du niveau fondamental du propane, substituer à la molécule complète (9a) le système réduit de la forme (9b), où A, B, C sont des atomes à quatre, D, F à trois et E à deux électrons de valence.



A ce modèle correspond l'ensemble des dispositions indiquées au tableau 4 que l'on obtient en plaçant les atomes (9b) sur un cercle et en construisant toutes les dispositions de valences non croisées. Notons que les traits de valences dans les figures sont en réalité dirigés. Nous avons cependant supprimé les flèches en admettant que les traits sont toujours dirigés dans l'ordre lexicographique.

A la série indépendante du propane, représentée par les figures du tableau 4, on peut attribuer un système de 36 équations du type (4) ou plus exactement de la forme (10):

$$\begin{aligned}
 (2C_{ab} + 8C_{af} - \varepsilon) \varphi_i - (AB) (t_{ab} + t_{bc}) \varphi_i \\
 - (AF) (t_{af} + t_{be} + t_{cd}) \varphi_i = 0.
 \end{aligned} \quad (10)$$

Ici nous avons tenu compte uniquement de l'interaction des atomes voisins. Les intégrales des interactions carbone-carbone d'une part et carbone-hydrogène d'autre part sont égales, c'est-à-dire $C_{ab} = C_{bc}$, $(AB) = (BC)$, $C_{af} = C_{be} = C_{cd}$, $(AF) = (BE) = (CD)$. En ce qui concerne le coefficient de l'intégrale de COULOMB C_{af} il faut noter que la valeur (1) de cette intégrale se rapporte à l'interaction d'un carbone et d'un seul hydrogène. Or dans le système réduit (9b) nous avons réuni deux ou trois hydrogènes dans un seul atome ce qui explique la présence du coefficient 8.

Pour obtenir explicitement les équations (10) il faut calculer d'abord l'action des cinq opérateurs d'échange sur toutes les fonctions $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{36}$ ou sur toutes les dispositions de valences du tableau 4. Nous indiquons à titre d'exemple le résultat de l'action des opérateurs sur les trois premières fonctions.

$$\begin{aligned}
 t_{ab} \varphi_1 &= 8 \varphi_1 + 3 \varphi_2 + 9 \varphi_6 & t_{ab} \varphi_2 &= 2 \varphi_2 + 2 \varphi_4 \\
 t_{bc} \varphi_1 &= 8 \varphi_1 + 3 \varphi_3 + 9 \varphi_9 & t_{bc} \varphi_2 &= 8 \varphi_1 + 16 \varphi_2 + 12 \varphi_6 + 12 \varphi_7 + 6 \varphi_9 + 9 \varphi_{19} \\
 t_{af} \varphi_1 &= -3 \varphi_1 & t_{af} \varphi_2 &= 0 \\
 t_{cd} \varphi_1 &= -3 \varphi_1 & t_{cd} \varphi_2 &= -3 \varphi_2 \\
 t_{be} \varphi_1 &= -2 \varphi_1 & t_{be} \varphi_2 &= -2 \varphi_1 - \varphi_2 - 3 \varphi_6 \\
 & & t_{ab} \varphi_3 &= 8 \varphi_1 + 16 \varphi_3 + 6 \varphi_6 + 12 \varphi_8 + 12 \varphi_9 + 9 \varphi_{19} \\
 & & t_{bc} \varphi_3 &= 2 \varphi_3 + 2 \varphi_{11} \\
 & & t_{af} \varphi_3 &= -3 \varphi_3 \\
 & & t_{cd} \varphi_3 &= 0 \\
 & & t_{be} \varphi_3 &= -2 \varphi_1 - \varphi_3 - 3 \varphi_9
 \end{aligned} \tag{11}$$

A partir de (11) on obtient ensuite les trois premières équations de la forme générale (10).

$$\begin{aligned}
 (2C_{ab} + 8C_{af} - \varepsilon) \varphi_1 - (AB) (16\varphi_1 + 3\varphi_2 + 3\varphi_3 + 9\varphi_6 + 9\varphi_9) + 8 (AF) \varphi_1 &= 0 \\
 (2C_{ab} + 8C_{af} - \varepsilon) \varphi_2 - (AB) (8\varphi_1 + 18\varphi_2 + 2\varphi_4 + 12\varphi_6 + 12\varphi_7 &+ 6\varphi_9 + 9\varphi_{19}) + (AF) (2\varphi_1 + 4\varphi_2 + 3\varphi_6) = 0 \\
 (2C_{ab} + 8C_{af} - \varepsilon) \varphi_3 - (AB) (8\varphi_1 + 18\varphi_3 + 6\varphi_6 + 12\varphi_8 + 12\varphi_9 &+ 2\varphi_{11} + 9\varphi_{19}) + (AF) (2\varphi_1 + 4\varphi_3 + 3\varphi_9) = 0 \\
 \dots\dots\dots
 \end{aligned} \tag{12}$$

Grâce à la symétrie de certaines figures du tableau 4 le nombre d'équations peut se réduire encore. Plus exactement, le déterminant de 36^e ordre, correspondant aux équations (12), peut être décomposé en un déterminant de 20^e et un autre de 16^e ordre. Cette décomposition peut se réaliser par exemple en utilisant la notion de caractère de la théorie de représentation des groupes. Nous avons préféré cependant une réduction quelque peu différente, appliquée par RUMER⁵⁾ dans le cas de l'hydrazine; elle est très peu usitée, il est vrai, mais la notion de caractère n'y intervient pas. Etant donnée la forme très concise de l'article de RUMER, nous croyons utile d'indiquer brièvement les traits essentiels de la méthode.

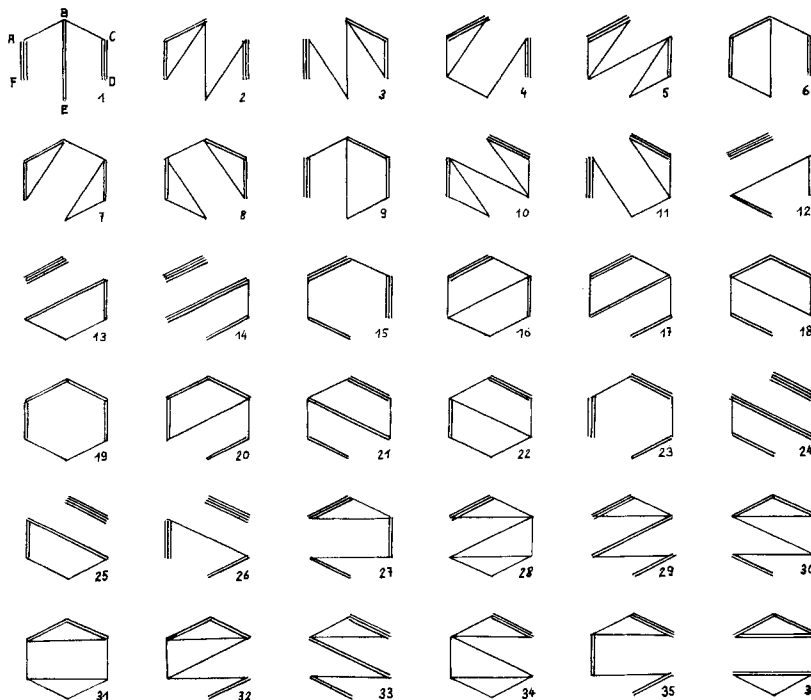
Dans ce procédé on utilise la propriété de certains opérateurs, bien connue en mécanique quantique, d'après laquelle, si deux opérateurs commutent, ils admettent le même système de fonctions propres. D'autre part on y fait usage de la propriété de symétrie de la molécule ou plus précisément de celle des dispositions de valences de la série indépendante. Lorsque celles-ci ont des symétries, il est possible de construire des opérateurs de symétrie qui commutent avec l'opérateur d'énergie du problème.

La réduction se présente alors ainsi: Admettons que le problème de valeur propre de l'opérateur de symétrie S , c'est-à-dire $S\varphi = \lambda\varphi$, soit résolu; soit d'autre part un problème de valeur propre inconnue de l'opérateur d'énergie L , c'est-à-dire $L\varphi = \varepsilon\varphi$.

Si les deux opérateurs L et S commutent, ils admettent le même système de fonctions propres. Considérons alors le cas dégénéré. Le problème $S\varphi = \lambda\varphi$ étant résolu, nous connaissons les fonctions φ appartenant à une même valeur propre λ . Autrement dit nous pouvons classer les fonctions φ suivant les valeurs propres de S . Or l'action de l'opérateur L sur ces fonctions φ donne des fonctions φ qui appartiennent à la même valeur propre λ de l'opérateur S . Nous avons en effet

$$SL\varphi = LS\varphi = L\lambda\varphi = \lambda L\varphi.$$

Tableau 4. *Série indépendante du propane réduit*



Ce qui veut dire que l'action de l'opérateur L sur les fonctions φ ne détruit pas le classement réalisé par l'intermédiaire des valeurs propres de S . Ainsi les fonctions propres communes aux deux opérateurs, et par suite celles de L , peuvent aussi être ordonnées selon les valeurs propres de l'opérateur S . Par conséquent, le problème de valeur propre de L se décompose et donne autant de problèmes partiels qu'il y a de valeurs propres différentes de S . Nous aurons donc un déterminant de la forme

$$\begin{vmatrix} \boxed{L_1} & 0 & 0 \\ 0 & \boxed{L_2} & 0 \\ 0 & 0 & \ddots \end{vmatrix} = 0,$$

où L_1, L_2, L_3, \dots sont des déterminants partiels obtenus à partir des fonctions φ qui appartiennent respectivement à la 1^e, 2^e, 3^e, ... valeur propre de S . Autrement

dit, à chaque valeur propre λ de S correspond le déterminant d'un problème de valeur propre réduit de L , dont l'ordre est égal au degré de dégénérescence de la valeur propre λ de S .

Dans notre cas, l'opérateur d'énergie du problème considéré est tiré de l'équation (10):

$$L = C_t - (AB) (t_{ab} + t_{bc}) - (AF) (t_{af} + t_{cd} + t_{be}) . \quad (13)$$

Introduisons un opérateur de symétrie S ayant la propriété d'interchanger dans les figures du tableau 4 d'une part les atomes A et C , d'autre part D et F .

D'après ce qui a été dit plus haut il nous faut résoudre tout d'abord le problème de valeur propre de l'opérateur de symétrie S , c'est-à-dire $S\varphi = \lambda\varphi$. A cet effet nous cherchons l'action de l'opérateur S sur les fonctions φ , c'est-à-dire sur les figures du tableau 4. Le résultat est indiqué dans (14).

$$\begin{aligned} S\varphi_1 &= \varphi_1, & S\varphi_2 &= \varphi_3, & S\varphi_3 &= \varphi_2 \\ S\varphi_n &= \varphi_{15-n} & \text{pour } (n &= 4, \dots, 11) \\ S\varphi_n &= \varphi_{38-n} & \text{pour } (n &= 12, \dots, 26) \\ S\varphi_n &= \varphi_{62-n} & \text{pour } (n &= 27, \dots, 35) \\ S\varphi_{36} &= \varphi_{36} \end{aligned} \quad (14)$$

L'ensemble des relations (14) représente ici le problème de valeur propre de l'opérateur de symétrie S , qui doit être résolu.

Toutefois dans le cas présent le calcul explicite de ce problème, en soi relativement simple, n'est même pas nécessaire. A partir des relations (14) on peut obtenir directement les fonctions et les valeurs propres de S . Il n'y a que deux valeurs propres différentes $+1$ et -1 , la première étant une valeur 20-uple, la deuxième, 16-uple. Nous avons en effet pour la valeur propre $+1$ les 20 fonctions indépendantes suivantes:

$$\begin{aligned} S\varphi_1 &= \varphi_1, & S\varphi_{36} &= \varphi_{36} \\ S\varphi_{19} &= \varphi_{19}, & S\varphi_{31} &= \varphi_{31} \\ S(\varphi_2 + \varphi_3) &= \varphi_2 + \varphi_3 \\ S(\varphi_n + \varphi_{15-n}) &= \varphi_n + \varphi_{15-n} & \text{pour } (n &= 4, \dots, 7) \\ S(\varphi_n + \varphi_{38-n}) &= \varphi_n + \varphi_{38-n} & \text{pour } (n &= 12, \dots, 18) \\ S(\varphi_n + \varphi_{62-n}) &= \varphi_n + \varphi_{62-n} & \text{pour } (n &= 27, \dots, 30) \end{aligned} \quad (15)$$

Pour la valeur propre -1 on a les fonctions

$$\begin{aligned} S(\varphi_2 - \varphi_3) &= -(\varphi_2 - \varphi_3) \\ S(\varphi_n - \varphi_{15-n}) &= -(\varphi_n - \varphi_{15-n}) & \text{pour } (n &= 4, \dots, 7) \\ S(\varphi_n - \varphi_{38-n}) &= -(\varphi_n - \varphi_{38-n}) & \text{pour } (n &= 12, \dots, 18) \\ S(\varphi_n - \varphi_{62-n}) &= -(\varphi_n - \varphi_{62-n}) & \text{pour } (n &= 27, \dots, 30) \end{aligned} \quad (16)$$

Le problème de valeur propre de l'opérateur de symétrie étant ainsi résolu, il nous faut montrer encore que S commute avec l'opérateur d'énergie L . En tenant compte de la définition de l'opérateur d'échange (8) et de la signification de l'opé-

rateur S on peut montrer que pour chaque fonction $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{36}$, c'est-à-dire pour chaque figure du tableau 4, les relations suivantes sont satisfaites:

$$\begin{aligned} t_{ab} S \varphi &= S t_{bc} \varphi \\ t_{bc} S \varphi &= S t_{ab} \varphi \\ t_{af} S \varphi &= S t_{cd} \varphi \\ t_{cd} S \varphi &= S t_{af} \varphi \\ t_{be} S \varphi &= S t_{be} \varphi \end{aligned} \quad (17)$$

Par exemple pour $t_{ab} S \varphi_3 = S t_{bc} \varphi_3$ nous avons selon (11) et selon le tableau 4,

$$\begin{aligned} t_{bc} \varphi_3 &= 2 \varphi_3 + 2 \varphi_{11}, & S t_{bc} \varphi_3 &= 2 \varphi_2 + 2 \varphi_4, \\ S \varphi_3 &= \varphi_2, & t_{ab} S \varphi_3 &= 2 \varphi_2 + 2 \varphi_4. \end{aligned}$$

Or, dans l'opérateur d'énergie L on a selon (13) uniquement les cinq opérateurs d'échange, correspondant aux échanges entre atomes voisins et figurant dans (17). Il s'ensuit que S et L commutent aussi:

$$\begin{aligned} S L &= C_t - (AB) (S t_{ab} + S t_{bc}) - (AF) (S t_{af} + S t_{cd} + S t_{be}) = \\ &C_t - (AB) (t_{bc} S + t_{ab} S) - (AF) (t_{cd} S + t_{af} S + t_{be} S) = L S. \end{aligned}$$

La commutativité des deux opérateurs étant démontrée et d'autre part le problème de valeur propre de S étant aussi résolu, on peut appliquer à notre cas les raisonnements précédents, concernant la réduction du déterminant du problème $L \varphi = \varepsilon \varphi$.

D'après (15) et (16), en résolvant $S \varphi = \lambda \varphi$ on a remplacé une partie des fonctions primitives φ par d'autres dont chacune est une combinaison de deux φ . Parmi les 36 fonctions ainsi obtenues, 20 appartiennent à la valeur propre +1, et 16, à la valeur propre -1 de l'opérateur S. Les fonctions de ces deux classes sont aussi celles de l'opérateur L. Lorsqu'elles sont combinées nous les divisons encore par le facteur 2 ce qui permet de simplifier ultérieurement certaines équations dans (19). Les deux classes de fonctions de l'opérateur L sont alors

$$\varphi_1, \quad \frac{\varphi_2 + \varphi_3}{2}, \quad \frac{\varphi_4 + \varphi_{11}}{2}, \quad \frac{\varphi_5 + \varphi_{10}}{2}, \dots \quad (18a)$$

$$\frac{\varphi_2 - \varphi_3}{2}, \quad \frac{\varphi_4 - \varphi_{11}}{2}, \quad \frac{\varphi_5 - \varphi_{10}}{2}, \dots \quad (18b)$$

Le problème primitif se décompose ainsi en deux problèmes partiels: l'un avec la série indépendante (18a), l'autre avec la série (18b); les déterminants correspondants sont d'ordre 20 et 16.

A titre d'exemple nous avons indiqué dans (19) les deux premières équations de la série indépendante (18a) obtenues à partir des équations primitives (12).

$$\begin{aligned} (C_t - \varepsilon) \varphi_1 - (AB) \left[16 \varphi_1 + 6 \frac{\varphi_2 + \varphi_3}{2} + 18 \frac{\varphi_5 + \varphi_{10}}{2} \right] + 8(AF) \varphi_1 &= 0 \\ 2(C_t - \varepsilon) \frac{\varphi_2 + \varphi_3}{2} - (AB) \left[16 \varphi_1 + 36 \frac{\varphi_2 + \varphi_3}{2} + 4 \frac{\varphi_4 + \varphi_{11}}{2} + 36 \frac{\varphi_5 + \varphi_{10}}{2} \right. \\ &\quad \left. + 24 \frac{\varphi_7 + \varphi_8}{2} + 18 \varphi_9 \right] + (AF) \left[4 \varphi_1 + 8 \frac{\varphi_2 + \varphi_3}{2} + 6 \frac{\varphi_5 + \varphi_{10}}{2} \right] = 0. \\ &\dots\dots\dots \end{aligned} \quad (19)$$

Tableau 5. Déterminant du 20^e ordre du propane réduit

	1	2	4	5	6	7	12	13	14	15	16	17	18	19	27	28	29	30	31	36
1	X-16C +8B	-6C			-18C															
2	-8C +2B	X-18C +4B	-2C		-18C +3B	-12C								-9C						
4		-6B	X-14C -6B		-12C +3B					-16C +4B	-12C			-9C						
5		+3B	+3B	X-14C -5B	+3B	-12C +3B				+4B	-12C +8B	-8C	-6C	-9C +6B						
6	-4B	+B	-2C		X-10C +2B	-6C				-4C				-9C						
7	+2B	-2B		-2C	-6C +7B	X-10C -2B				-4C			-6C	-9C +6B						
12			-16B				X-12C -17B			-16C -20B					-12C					
13			+4B	-8B			+2B	X-12C -16B		+8B	-16C -12B				+4B	-8C				
14				+8B				+2B	X-12C -17B		+16B	-16C -4B				+8B	-4C			
15			+2B		-12B		-C			X-6C -8B			-9C							
16			-2B	+B	+3B	-6B	-C				X-6C -9B		+3B	-9C -6B				-6C		
17				-4B		+6B			-C		-2B	X-6C -12B	-9C	+12B			-3C	+6B		
18					+4B	-8B				-4C +2B	+4B	-4C	X-4C -9B	-6B	-2C					
19					-8B	+4B					-8C			X-4C -4B						
27							+B	+2B		-18B	-12B		-15B	-12B	X-6C -18B			-6C		
28							-2B	-2B	+B		-12B	-6B	-3B	-6B	-B	X-6C -21B		+3B	-6C -9B	-3C
29								-4B	-5B			-6B	+3B	+6B		-4B	X-6C -26B	-6C -3B	+12B	+6B
30										+2B	-4B	-10B	-12B	-6B	-2C	+4B	-2C	X-4C -21B	-8B	
31										-8B	-8B	+4B	-6B	-12B		-4C		X-4C -14B		
36															-8B	-12B	+4B	-8B	-24B	X-4C -28B

Pour obtenir la racine concernant l'état fondamental du propane, on devrait évidemment résoudre les deux déterminants. L'expérience acquise dans le calcul de l'énergie des systèmes d'atomes à un seul électron et dans celui, que nous avons fait nous-mêmes, d'un certain nombre de systèmes formés d'atomes à plusieurs électrons permet d'admettre que la racine relative au niveau fondamental du propane se trouve dans le déterminant d'ordre 20. La raison en est que le système d'équations se rapportant à ce dernier contient toutes les fonctions primitives φ , ce qui n'est pas le cas pour le deuxième déterminant. Nous avons donc calculé uniquement le premier.

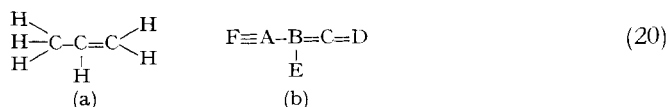
Ce déterminant, qui correspond au système d'équation (19), figure au tableau 5, où nous avons introduit la notation plus simple $C_t - \varepsilon = X$, $(AB) = C$ et $(AF) = B$.

A partir du déterminant du tableau 5, on peut calculer l'énergie ε après avoir introduit les valeurs numériques des intégrales indiquées dans (1). Il ne faut pas perdre de vue toutefois que l'intégrale de COULOMB C_t représente une somme de la forme $C_t = 8 C_{at} + 2 C_{ab}$. La valeur de l'énergie ainsi obtenue figure au tableau 6.

3. Calcul de l'énergie des autres hydrocarbures

L'énergie des autres molécules a été calculée d'une façon analogue en utilisant toujours l'équation de liaison et en considérant dans chaque cas uniquement les interactions entre atomes voisins.

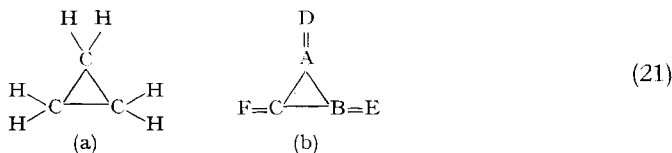
La molécule du propène a été étudiée à l'aide du système (20b)



qui est la forme réduite de la molécule réelle (20a). Au système (20b) correspond un ensemble de 21 équations dont le déterminant ne peut plus être réduit, la molécule et par conséquent les dispositions de valences de la série indépendante n'ayant pas de symétrie.

Le calcul de l'allylène se fait à partir du modèle réduit $\text{E} \equiv \text{A}-\text{B} \equiv \text{C}-\text{D}$, dont la série indépendante n'a plus que 8 dispositions exemptes de symétrie; le déterminant correspondant ne peut plus être réduit.

Le système simplifié de l'allène $\text{E}=\text{A}=\text{B}=\text{C}=\text{D}$ étant symétrique, on peut trouver une série indépendante de 9 dispositions ayant la même propriété de symétrie que la molécule réelle. L'ordre du déterminant se réduit ainsi de 9 à 6.



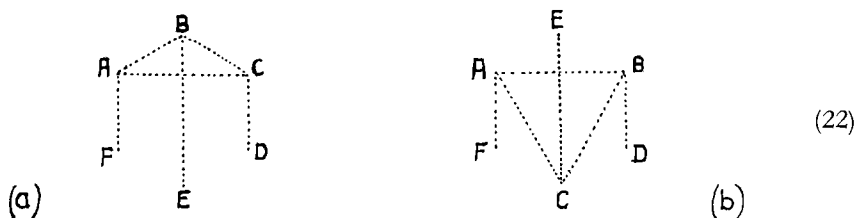
Le diacétylène est le seul cas, parmi les molécules traitées ici, pour lequel un modèle réduit ne peut pas être indiqué, car la molécule réelle n'a que des carbones à zéro ou à un hydrogène. Par contre, la propriété de symétrie permet de réduire l'ordre du déterminant de 17 à 13.

L'étude du cyclopropane a présenté passablement de difficultés. Nous avons utilisé ici aussi un modèle simplifié en substituant à la molécule réelle (21a) le modèle

(21b) où A, B, C représentent des atomes de carbones, tandis que D, E, F sont assimilés à des atomes à deux électrons chacun. Comme précédemment, nous considérons uniquement les interactions entre atomes voisins, que nous mettons en évidence par les traits pointillés de la figure (23c). Le procédé de réduction utilisé dans le cas du propane, par l'intermédiaire d'un opérateur de symétrie, peut aussi être appliqué ici. Le déterminant primitif d'ordre 24 se décompose pour en donner trois autres d'ordre 10, 8 et 6. L'unique déterminant intéressant pour nous est celui d'ordre 10. En effet, seul ce dernier correspond à un système d'équations contenant toutes les fonctions de la série indépendante primitive. Cependant, le calcul numérique de l'énergie donne un résultat, indiqué au tableau 6, qui est en complet désaccord avec la valeur expérimentale, et par suite inadmissible.

Comme il pouvait s'agir d'une erreur de notre part, nous avons repris le calcul de l'énergie du cyclopropane avec le système primitif non réduit formé de 24 équations. Bien que ce soit très peu probable, on pouvait en effet penser qu'une erreur s'était glissée peut-être dans les opérations de décomposition du déterminant d'ordre 24 en ceux d'ordre inférieur. Or le nouveau résultat, qui figure au tableau 6, montre que l'énergie obtenue avec le système complet correspond exactement à la valeur précédente.

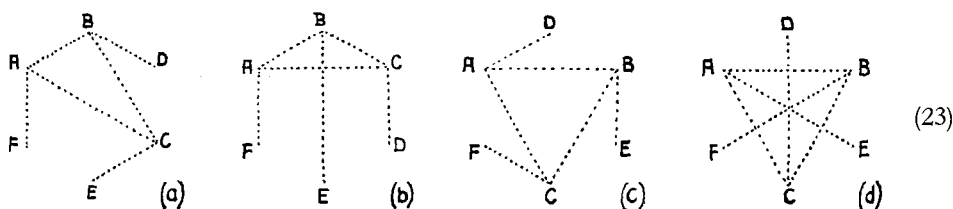
Cette confirmation était en soi suffisante; nous avons voulu cependant nous entourer de toutes les précautions possibles afin d'être certains que les résultats obtenus sont irréprochables. En effet, malgré un contrôle très sévère de toutes les opérations que nécessitent ces calculs, des erreurs pouvaient être faites par exemple dans le calcul des opérations d'échange, donc avant même que le déterminant soit établi. Pour éliminer aussi ces incertitudes, nous avons refait le calcul de l'énergie en utilisant une autre série indépendante, obtenue par la disposition des atomes sur le cercle dans le même ordre que précédemment, mais en choisissant les interactions carbone-hydrogène de la façon indiquée par la figure (23d).



Cette série a naturellement aussi 24 dispositions. Grâce à la symétrie des répartitions de valences, le déterminant complet se décompose de nouveau en donnant trois déterminants d'ordre 14, 6 et 4. Celui d'ordre 6 doit contenir la racine la plus élevée. Or on obtient, ici aussi, exactement le résultat de la première série indépendante. Pour plus de sûreté, nous avons finalement cherché encore la racine la plus élevée du déterminant d'ordre 14, mais elle est inférieure à la valeur précédente. Il faut donc admettre que les calculs ont été menés d'une façon correcte et que la racine obtenue correspond, d'après cette méthode, effectivement à l'état fondamental du cyclopropane.

Nous verrons plus loin que la divergence entre la valeur calculée et la valeur expérimentale du cyclopropane est due très probablement à la présence du cycle

de trois carbones dans la molécule. Pour appuyer cette manière de voir, nous avons calculé l'énergie du cyclopropène à l'aide de deux séries indépendantes. Dans (22a) et (22b), où les atomes A, B, C sont à quatre, D, F à un et E à deux électrons de valence, nous indiquons l'ordre des atomes sur les deux cercles qui a servi à la construction des séries indépendantes. Les interactions utilisées sont représentées par des traits pointillés. Le déterminant du problème modèle est d'ordre 12, qui se réduit à 7 dans les deux cas. Pour la série indépendante (22a), nous avons calculé le déterminant complet d'ordre 12 et celui d'ordre 7. Pour la série indépendante (22b), seul le déterminant réduit d'ordre 7 a été calculé. Les résultats du tableau 6 montrent que les trois valeurs sont tout à fait identiques et qu'une divergence analogue à celle du cyclopropane existe aussi dans le cas du cyclopropène.



Une remarque s'impose encore concernant le choix de la série indépendante, choix qui n'est pas sans influence sur l'ordre du déterminant à résoudre. On sait que lorsqu'on construit la série indépendante, la répartition des atomes sur le cercle peut être tout à fait quelconque et qu'elle n'est pas en rapport avec la répartition réelle des atomes de la molécule. Par conséquent, pour une molécule donnée plusieurs séries indépendantes peuvent être construites dont la symétrie peut être différente. Ainsi, dans le cas du cyclopropane, les dispositions de la série indépendante qui découlent de la répartition des atomes (23a) n'ont aucune symétrie. Par conséquent l'ordre du déterminant à résoudre est 24. Dans (23b) par contre, les dispositions des valences étant symétriques par rapport au plan passant par B–E, le déterminant peut être scindé en deux autres dont l'un est d'ordre 13, l'autre d'ordre 11. Seul le premier est intéressant pour le calcul de l'énergie du niveau fondamental. Pour (23c) et (23d), nous savons que la racine intéressante se trouve dans les déterminants dont l'ordre est respectivement 10 et 6.

Ces exemples montrent que la symétrie des dispositions d'une série indépendante, et par conséquent, l'ordre du déterminant à résoudre, dépendent d'une part de la répartition des atomes sur le cercle, d'autre part des interactions considérées. Ainsi, de (23c) et (23d), bien que les atomes sur le cercle se suivent de deux côtés dans le même ordre, (23d) est plus favorable au point de vue de la symétrie. Il est évident qu'on choisira si possible la série indépendante ayant les mêmes propriétés de symétrie que la molécule réelle.

4. Interprétation des résultats numériques

L'énergie de l'état fondamental, indiquée sous ϵ au tableau 6, que nous avons obtenue précédemment pour les différents systèmes, est représentée dans chaque cas par la valeur propre la plus élevée de l'équation de liaison. Dans la règle, l'état fondamental de la molécule, qui correspond à l'énergie la plus faible, est caractérisé

par la racine la plus petite. Cette divergence est due au fait que les valeurs numériques (1) des intégrales sont affectées arbitrairement du signe positif afin d'obtenir pour la valeur finale de l'énergie une valeur positive. Ce choix n'a évidemment pas d'influence sur la valeur absolue de l'énergie du niveau fondamental. En effet, en attribuant à toutes les valeurs (1) des signes négatifs et en cherchant la plus petite racine du problème considéré, on obtient pour l'énergie la même valeur absolue, mais avec le signe négatif.

Il faut noter d'autre part que ϵ ne représente pas directement l'énergie atomique de formation, que nous désignerons par E , mais qu'elle est dans chaque cas supérieure à cette dernière. En effet, ϵ contient, à côté de E , l'énergie d'excitation V de l'état 5S des atomes de carbone ainsi que le terme correctif du tableau 3, correspondant à l'interaction des atomes d'hydrogène que nous désignons par E_H . On sait que dans les modèles réduits cette valeur n'apparaît pas. Nous avons alors dans le cas du propane par exemple, en tenant compte des trois carbones, des sept interactions entre hydrogènes ainsi que des valeurs numériques $V = 96$ kcal et $E_H = 11,5$ kcal:

$$\epsilon = E + 3 V + 7 E_H = E + 368,5 \text{ kcal.}$$

Dans un certain nombre de cas, nous avons indiqué au tableau 6 les deux racines extrêmes du déterminant.

En ce qui concerne les valeurs expérimentales de l'énergie de formation E_{exp} , figurant au tableau 6, notons qu'elles représentent des valeurs obtenues à partir des valeurs des chaleurs de combustion (selon LANDOLT-BÖRNSTEIN), sauf pour l'allène, pour lequel nous avons dû faire intervenir la chaleur d'hydrogénation⁶⁾. Pour le diacétylène et le cyclopropène nous avons indiqué l'ordre de grandeur des valeurs probables.

Dans la dernière colonne nous avons l'écart D en % entre la valeur calculée E de l'énergie atomique de formation et la valeur expérimentale E_{exp} .

Si nous laissons de côté les valeurs du cyclopropane et du cyclopropène, il nous semble que les résultats du calcul de l'énergie de liaison peuvent être considérés comme satisfaisants, surtout si l'on tient compte du grand nombre d'approximations qui interviennent dans la méthode, même lorsque les calculs se font avec tous les électrons de valence. L'écart dans le cas du propane est inférieur à 6% ce qui correspond aux prévisions dont on a parlé au début. Il semble que les valeurs numériques (1) des intégrales soient particulièrement bien adaptées au calcul des hydrocarbures saturés; elles conviennent moins bien pour le calcul des molécules de la série acétylénique; dans la détermination de l'énergie des oléfines elles occupent une position intermédiaire.

Bien que ces résultats soient déjà en partie très satisfaisants, il nous semble que la méthode utilisée peut fournir encore davantage. Une amélioration notable des valeurs de l'énergie pourrait certainement être réalisée si les intégrales de COULOMB et d'échange étaient fixées séparément pour chaque type de liaison carbone-carbone.

Le cyclopropane et le cyclopropène constituent des cas exceptionnels, car les valeurs obtenues sont hors de toute limite d'erreur acceptable. On peut se demander si ces écarts sont dus à la présence d'une chaîne cyclique d'atomes de carbone ou

⁶⁾ G. B. KISTIAKOVSKY, J. Amer. chem. Soc. 58, 146 (1936).

Les opérations d'échange donnent

$$\begin{aligned} t_{ab} [AB]^2 [BC]^2 [AC]^2 &= -2 [AB]^2 [BC]^2 [AC]^2 + 4 [AB]^2 [BC]^2 [AC]^2 \\ t_{bc} [AB]^2 [BC]^2 [AC]^2 &= -2 [AB]^2 [BC]^2 [AC]^2 + 4 [AB]^2 [BC]^2 [AC]^2 \\ t_{ac} [AB]^2 [BC]^2 [AC]^2 &= -2 [AB]^2 [BC]^2 [AC]^2 + 4 [AB]^2 [BC]^2 [AC]^2 \end{aligned} \quad (25)$$

Pour l'énergie on obtient

$$\varepsilon = 3 C_{ab} - 6 (AB) = -396 \text{ kcal.}$$

Ainsi, pour les systèmes à deux atomes chaque opération d'échange mène à une valeur négative de la fonction φ ; quand on introduit ce résultat dans (4), l'intégrale d'échange prend le signe positif et représente donc une attraction entre atomes. Pour le cycle à trois carbones par contre nous avons pour le résultat de l'opération d'échange une expression (25) qui contient un premier terme avec signe négatif, correspondant au terme obtenu pour le système à deux atomes, et un deuxième terme positif plus grand en valeur absolue que le premier. Ce deuxième terme provient uniquement de la présence du troisième atome de carbone dans le système (24a). La somme des deux termes étant positive son introduction dans (4) donne pour l'intégrale d'échange une valeur négative, ce qui correspond à une répulsion entre atomes, supérieure à l'attraction coulombienne. De là le signe négatif de l'énergie ε , alors que l'on doit s'attendre à une valeur positive supérieure à celle d'un système à deux atomes. Cela explique la position particulière qu'ont, dans la méthode, les cycles à trois carbones.

On trouvera une confirmation de ce point de vue en considérant le système cyclique (24b) formé de quatre atomes à quatre électrons chacun. Le calcul explicite de l'énergie, que nous laissons de côté, donne pour ce système $\varepsilon = +880$ kcal, donc de nouveau une valeur positive dont l'ordre de grandeur correspond tout à fait à ce qu'on peut attendre pour un système semblable. Il est évident que les valeurs calculées ne peuvent pas être comparées à des valeurs expérimentales, les systèmes considérés étant inconnus.

La difficulté qui se présente dans le cas du cyclopropane et du cyclopropène ne s'éliminerait que par le choix d'autres valeurs pour les intégrales de COULOMB et d'échange des liaisons carbone-carbone dans ces molécules.

Nous remercions vivement le FONDS NATIONAL SUISSE de l'aide qu'il nous a donnée.

RÉSUMÉ

Des valeurs numériques des intégrales de COULOMB et d'échange ont été proposées dernièrement pour le calcul de l'énergie des hydrocarbures. En vue de vérifier ces valeurs, nous avons calculé l'énergie de liaison d'un certain nombre d'hydrocarbures avec *tous les électrons de valence* selon la technique de la mésomérie, en utilisant l'équation de liaison à la place de l'équation séculaire.

A propos du propane, nous avons généralisé un procédé algébrique qui permet de décomposer le déterminant de l'équation de liaison du problème primitif en un certain nombre de problèmes partiels lorsque les carbones portent plusieurs hydrogènes. Les racines de chaque problème partiel peuvent être calculées par l'intermédiaire d'un modèle plus simple ayant 0, 1, 2, 3, ... paires d'hydrogènes en moins

que la molécule primitive. Dans le cas du propane le problème modèle contenant la racine du niveau fondamental a été réduit encore par l'introduction d'un opérateur de symétrie.

D'après le même procédé, on a calculé l'énergie de liaison des molécules suivantes: propène, allène, allylène, diacétylène, cyclopropane et cyclopropène. Les résultats concernant les molécules de la série des paraffines et des oléfines sont en bon accord avec l'expérience (écart 5–7%). Ils sont moins bons dans la série des acétylènes. Les résultats des molécules cycliques sont en désaccord avec les valeurs expérimentales. La divergence est due à la présence du cycle de trois carbones.

Institut de chimie de l'Université de Fribourg (Suisse)

219. Imidazolderivate aus 1-Amino-1-desoxy-D-fructosen

4. Mitteilung über Aminozucker¹⁾

von G. Huber, O. Schier und J. Druey

(20. VIII. 60)

In der Natur findet sich eine Reihe von physiologisch wichtigen Pteridinen mit Polyhydroxyalkyl-Seitenketten. Derartige Verbindungen wurden wiederholt als Zwischenstufen der Pteridinbiosynthese postuliert, und es gelingt beispielsweise Folsäure-abhängige Bakterien an 2-Amino-6-hydroxy-8-tetrahydroxybutyl-pteridin zu adaptieren²⁾. Die Biosynthese dieser Pteridine erfolgt wahrscheinlich aus dem AMADORI-Umlagerungsprodukt eines Aldosylamino-pyrimidins durch Ringschluss, eine Reaktion, die auch im Reagensglas gelingt³⁾.

Wir haben versucht⁴⁾, durch Kondensation von AMADORI-Umlagerungsprodukten mit Isocyansäure oder Rhodanwasserstoff Substanzen herzustellen, die mit diesen physiologisch interessanten Produkten strukturelle Ähnlichkeit aufweisen. Die Reaktion führt zu neuartigen, auf anderem Wege nicht oder nur schwer zugänglichen Imidazol-Derivaten und eignet sich überdies vorzüglich zur Charakterisierung und Identifizierung von AMADORI-Umlagerungsprodukten. So konnten wir feststellen, dass das von CAMERON⁵⁾ als D-Glucose-benzylamid angesprochene Kondensationsprodukt von D-Glucose und Benzylamin ebenfalls mit Rhodanwasserstoff ein Imidazol liefert und demnach ein echtes AMADORI-Umlagerungsprodukt ist.

AMADORI-Umlagerungsverbindungen I aus D-Glucose und Aminen⁵⁾ reagieren unter Wasserabspaltung mit Isocyansäure zu 4-D-*arabino*-Tetrahydroxybutyl-imidazolen II a⁶⁾ und mit Rhodanwasserstoff zu 2-Mercapto-4-D-*arabino*-tetrahydroxybutyl-imidazol-Derivaten II b.

¹⁾ 3. Mitteilung: G. Huber, O. Schier & J. Druey, *Helv.* **43**, 713 (1960).

²⁾ F. Weygand, E. F. Möller & A. Wacker, *Z. Naturforsch.* **4b**, 269 (1949).

³⁾ Vgl. z. B. F. Weygand, A. Wacker & V. Schmied-Kowarzik, *Experientia* **4**, 427 (1948); *Chem. Ber.* **82**, 25 (1949); H. S. Forest & J. Walker, *Nature* **161**, 308 (1948); *J. chem. Soc.* **1949**, 79, 2077; G. Henseke & H. G. Patzwaldt, *Chem. Ber.* **89**, 2904 (1956).

⁴⁾ G. Huber, *Chimia* **13**, 172 (1959).

⁵⁾ C. N. Cameron, *J. Amer. chem. Soc.* **49**, 1759 (1927).

⁶⁾ J. Druey & G. Huber, *Helv.* **40**, 342 (1957).