

positiven Flecks ($E_{1,9} = 1,0$ Glu) ändert sich nicht und die biologische Aktivität bleibt teilweise erhalten.

Durch Einwirkung von Carboxypeptidase (A + B) wird im Unterschied zu Bradykinin kein Arginin abgespalten und die biologische Aktivität bleibt praktisch voll erhalten.

Die angeführten chemischen und biologischen Daten für unser anscheinend reines Subst.-P-Präparat lassen den Schluss zu, dass sich die Substanz P trotz gewisser gemeinsamer Eigenschaften eindeutig von Bradykinin unterscheidet.

SUMMARY

Substance P has been isolated in an apparently pure state and shown to be biologically and chemically distinct from Bradykinin though the two substances have some properties in common.

Pharmazeutisch-chemisches und Pharmakologisches
Laboratorium der SANDOZ AG., Basel

101. Contribution à l'étude de la mésomérie V. Approximations dans le calcul de l'énergie de liaison II

par O. Klement, B. Felder et O. Mäder

(1^{er} IV 61)

On sait que, dans la méthode de mésomérie, lorsque l'énergie est calculée à l'aide d'un système d'atomes à un électron de valence chacun, on utilise une approximation axée sur le groupement des figures de la série indépendante en dispositions inexcitées, monoexcitées, etc. Ainsi qu'il a été montré précédemment¹⁾ pour le propane, cette même approximation peut s'appliquer à la molécule entière avec tous les électrons de valence, si l'on tient compte encore d'une deuxième classification fondée sur la présence ou l'absence de triangles dans les dispositions de la série indépendante. Presque tous les calculs approchés de cette nature ont été faits, dans le cas des systèmes d'atomes à un électron, en passant par l'équation séculaire. Il en a été de même dans IV pour le propane avec tous les électrons de valence.

Dans la présente note, nous voulons considérer l'approximation de l'énergie avec *tous les électrons de valence*, en utilisant l'équation de liaison. Celle-ci présente, dans le calcul rigoureux de l'énergie, des avantages appréciables par rapport à l'équation séculaire. En effet, dans l'équation de liaison, la détermination des produits scalaires, indispensable pour l'équation séculaire, tombe complètement et le calcul du déterminant se simplifie sensiblement, un grand nombre d'éléments étant nuls. Or, ces avantages se retrouvent dans les calculs approchés de l'énergie. Dès lors, on comprend l'intérêt que peut présenter une approximation passant par l'équation de liaison.

¹⁾ O. KLEMENT, O. MÄDER & S. HUWYLER, Helv. 43, 2172 (1960) (désignée dans la suite par IV, la communication précédente, O. KLEMENS, O. MÄDER & B. FELDER, Helv. 43, 1766 (1960) étant désignée par III).

Toutefois le déterminant de liaison est dépourvu de symétrie et *a priori* il n'est pas certain qu'il puisse être employé pour les calculs approchés en question. Notons cependant que WHELAND²⁾ a pu obtenir, pour quelques systèmes d'atomes à un électron de valence chacun, des résultats intéressants.

Approximations. Les approximations de l'énergie basées sur l'équation de liaison sont régies, comme celles de la note IV utilisant l'équation séculaire, par deux facteurs: par la distinction des figures de la série indépendante en catégories 0, I, II, ... suivant le nombre 0, 1, 2, ... de traits de valences entre atomes non voisins, et par la présence des triangles dans ces mêmes dispositions de valences. Ce dernier facteur est caractéristique pour des systèmes d'atomes dont certains ont plusieurs électrons.

L'étude des approximations par l'équation de liaison a été faite sur le propane d'une manière aussi complète qu'elle l'a été dans IV en passant par l'équation séculaire. Cependant, certaines valeurs approchées fournies par l'équation de liaison sont meilleures par rapport à la valeur expérimentale que celle obtenue dans III par le calcul rigoureux tenant compte de toutes les dispositions de valences. Ce résultat surprenant nous a amenés à compléter les approximations en question par des calculs analogues sur le propène et le butadiène.

Dans le cas du propane, le déterminant de l'équation de liaison indiqué au tableau 5 dans III nous a servi de point de départ pour les calculs approchés de l'énergie. Les groupements des figures dont nous avons tenu compte sont pareils à ceux utilisés pour l'équation séculaire:

Toutes les dispositions de valences. – 1. Toutes les figures ou dispositions de valences de la série indépendante sont considérées. Solution rigoureuse.

2. Toutes les figures sont groupées dans les catégories 0, I, II, III, IV, V et VI. Les dispositions d'une catégorie ont la même importance, c'est-à-dire le même coefficient dans la fonction d'approximation zéro.

3. Toutes les figures sont considérées. Les dispositions sans triangles d'une même catégorie ont toutes le même coefficient; celles avec triangles d'une même catégorie ont aussi un coefficient identique.

4. Les dispositions des catégories 0, I, II, III et IV sont traitées rigoureusement, les autres étant négligées.

5. Les figures des catégories 0, I, II, III et IV sont traitées selon 3.

6. Les dispositions des catégories 0, I, II et III sont traitées rigoureusement, les autres sont négligées.

7. Les dispositions des catégories 0, I, II et III sont traitées selon 3.

Toutes les dispositions de valences sans triangles. – 8. Toutes les figures. Solution rigoureuse.

9. Les dispositions de même catégorie ont le même coefficient.

10. Les dispositions des catégories 0, I, II et III sont traitées rigoureusement, les autres étant négligées.

11. Les figures des catégories 0, I, II et III sont traitées selon 9.

12. Les dispositions des catégories 0, I et II sont traitées rigoureusement.

13. Les figures des catégories 0 et I sont traitées rigoureusement.

14. L'unique disposition non excitée.

²⁾ G. W. WHELAND, J. chem. Physics 3, 230 (1935).

Toutes les dispositions de valences avec triangles. – 15. Toutes les figures. Solution rigoureuse.

La série indépendante du propène comprend 21 dispositions qui peuvent être réparties dans les catégories 0, I, II, III, IV et V. On les a obtenues en plaçant trois atomes A, B, C à quatre électrons, un atome D à deux, un atome E à un et un atome F à trois électrons sur un cercle dans l'ordre alphabétique et en construisant toutes les dispositions à liaisons non croisées. Parmi ces dernières, il y a 11 dispositions sans triangles réparties sur les catégories 0, I, II, III et IV. Pour les approximations de l'énergie nous avons considéré les groupements des figures correspondant aux cas 6, 8, 10 et 12 du propane auxquels nous ajoutons le calcul de la valeur rigoureuse 1 avec toutes les dispositions.

La série indépendante du butadiène est formée de 123 dispositions obtenues en plaçant quatre atomes A, B, C, D à quatre électrons, deux atomes F, G à un et deux atomes E, H à deux électrons sur un cercle dans l'ordre alphabétique. Parmi elles il y a 54 figures exemptes de triangles, réparties sur les catégories 0, I, II, III, IV, V, VI et VII. Les approximations considérées ici correspondent aux cas 10 et 12 du propane et à un calcul rigoureux avec les dispositions sans triangles des catégories 0, I, II, III et IV. Au tableau p. 886 la valeur obtenue par ce dernier calcul est notée par 8a.

Résultats (voir tableau p. 886). La 1^{re} colonne du tableau indique la nature du groupement des dispositions de valences du propane, mentionnée à la page 884; la 2^e colonne contient le nombre de dispositions utilisées dans chaque cas, la 3^e, l'ordre du déterminant correspondant. Dans la 4^e nous donnons à titre de comparaison les valeurs obtenues pour le propane dans IV à l'aide de l'équation séculaire; la 5^e colonne indique les approximations fournies par l'équation de liaison. Les 6^e et 7^e contiennent respectivement le nombre de dispositions et l'ordre des déterminants du propène et la 8^e, les énergies de ce dernier. Les colonnes 9, 10 et 11 ont la même signification pour le butadiène que les colonnes 6, 7 et 8 pour le propène.

Dans chaque cas nous avons exprimé l'énergie par ϵ , calculée à partir des déterminants. Elle ne représente cependant pas directement l'énergie atomique de formation E . La relation entre les deux grandeurs s'obtient suivant III. On a, pour le propane: $\epsilon = E + 368,5$; pour le propène $\epsilon = E + 334$; pour le butadiène $\epsilon = E + 407$ kcal. Rappelons que E correspond ici à la racine la plus élevée du déterminant bien qu'elle représente l'état fondamental de la molécule (voir III).

En comparant les résultats du propane obtenus par les deux équations, on constate que la valeur rigoureuse 1 est une limite supérieure pour toutes les approximations réalisées par l'équation séculaire, ce qui n'est pas le cas pour l'équation de liaison. Les cas limites 14 et 15 mis à part, toutes les valeurs de la 4^e colonne du tableau se situent dans un domaine relativement restreint (1145–1265), tandis que celles de la 5^e colonne sont dispersées dans un intervalle beaucoup plus large allant de 511 à 1430. Une certaine régularité apparaît dans les valeurs de l'équation séculaire: ainsi, pour un nombre donné de dispositions, plus l'ordre du déterminant est élevé, plus l'approximation est satisfaisante; pour l'équation de liaison, il n'y a pas de régularité de ce genre. Toutes les approximations de l'équation de liaison dans lesquelles les dispositions d'une même catégorie ont le même poids s'écartent complètement de la

valeur rigoureuse et sont inutilisables; elles sont incomparablement meilleures dans le cas de l'équation séculaire. A la lumière de ces remarques, on pourrait être tenté de croire que l'équation séculaire est beaucoup mieux adaptée à un calcul approché de l'énergie que l'équation de liaison. On peut montrer cependant qu'en réalité l'approximation de l'énergie du propane par l'équation de liaison est sensiblement meilleure que celle réalisée par l'équation séculaire.

Il est clair que la valeur 15, obtenue uniquement avec des dispositions comportant des triangles, est à éliminer; dans l'équation séculaire d'ailleurs aussi. Les cas 2, 3, 5, 7, 9 et 11 correspondent à des approximations dans lesquelles les dispositions de même catégorie ont le même poids. Leurs valeurs sont situées en dehors de toute limite d'erreur acceptable et n'entrent pas en ligne de compte. Les approximations correspondant aux cas 12, 13 et 14, formées avec un nombre très restreint de dispositions, donnent des valeurs trop faibles et doivent aussi être éliminées.

Résultats des approximations de l'énergie de liaison du propane, du propène et du butadiène

	Propane				Propène			Butadiène		
1	36	20	1265,43	1265,43	21	21	1097,24			
2	36	7	1208,38	915,63						
3	36	11	1233,11	1390,40						
4	27	15	1265,33	1268,96						
5	27	8	1230,79	1390,18						
6	18	10	1262,57	1238,79	15	15	1102,90			
7	18	6	1216,70	1382,82						
8	18	10	1253,09	1304,10	11	11	1135,82			
8 _a								46	31	1324,74
9	18	6	1200,61	1430,57						
10	12	7	1252,92	1271,68	10	10	1134,43	36	24	1304,69
11	12	4	1196,83	1405,38						
12	6	4	1184,47	962,44	7	7	1093,36	16	11	1131,33
13	3	2	1145,92*	511,23*						
14	1		856,00*	-200,00*						
15	18	10	438,43	97,44						

Ces valeurs ont été calculées, à l'exception de celles munies d'un astérisque, sur une machine Zébra à l'Institut de mathématiques appliquées de l'EPUL. Nous remercions M. le Prof. CH. BLANC et ses collaborateurs d'avoir bien voulu faire ces calculs.

Parmi les approximations considérées, il n'y a donc que les valeurs des groupements 4, 6, 8 et 10 qui puissent être retenues. Ce sont des valeurs obtenues à partir des déterminants dans lesquels les dispositions de certaines catégories supérieures ou celles contenant des triangles ont été complètement négligées, et les autres, traitées rigoureusement. Il est évident que parmi celles qui sont retenues, l'approximation 4, bien que le résultat soit très satisfaisant, ne présente pas d'intérêt au point de vue de la simplification des calculs, le nombre de dispositions ainsi que l'ordre du déterminant étant trop élevés. Le groupement 6 doit aussi être éliminé, l'écart par rapport à la valeur rigoureuse 1 étant encore trop grand.

Nous retenons finalement les approximations 8 et 10, dans lesquelles toutes les dispositions avec triangles sont éliminées. Elles peuvent être considérées comme excellentes. En effet 10 ne s'écarte de la valeur rigoureuse que de six unités, tandis que

8, où l'écart est cependant plus prononcé, est encore meilleure si l'on se rapporte, non pas au résultat rigoureux 1, mais à la valeur expérimentale $\varepsilon = 1316$. En calculant, à partir de 8, l'énergie atomique de formation E , on trouve une valeur qui représente le 98,8% de la valeur expérimentale. On est donc devant la situation paradoxale qu'un calcul approximatif fournit une valeur meilleure que le calcul rigoureux qui ne donne que le 95% de la valeur réelle. Ce résultat surprenant s'explique probablement par le fait que, dans le calcul rigoureux 1, les dispositions de valences contenant des triangles apportent une contribution négative à la valeur de l'énergie. Cette valeur serait augmentée par l'élimination de ces dispositions.

Si cette manière de voir est exacte, on s'approchera, aussi pour d'autres hydrocarbures, de la valeur expérimentale, davantage en négligeant les dispositions avec triangles qu'en employant le calcul rigoureux 1. Nous avons donc calculé sur la base des dispositions sans triangles l'énergie du propène et celle du butadiène. La valeur rigoureuse 1 du propène a été obtenue dans III, elle représente le 94% de la valeur expérimentale. Or, l'approximation 8 du tableau, correspondant à l'ensemble de toutes les dispositions sans triangles, donne une valeur qui est légèrement supérieure à 98% de la valeur expérimentale. Dans le cas du butadiène, la valeur rigoureuse 1 est inconnue, l'ordre du déterminant étant trop élevé. Cependant selon III, la valeur rigoureuse de l'allène, un autre diène, représente le 93% de la valeur réelle; celle du butadiène n'est certainement pas meilleure. Le déterminant du butadiène, correspondant à l'ensemble de toutes les dispositions de valences sans triangles, n'a pas pu être calculé, mais le déterminant d'ordre 31 des dispositions sans triangles des cinq premières catégories donne le résultat 8a qui représente le 95,3% de la valeur expérimentale. Il ne fait pas de doute que le calcul avec toutes les dispositions sans triangles donnerait une valeur encore plus proche de la valeur réelle. Les approximations de l'énergie de ces molécules sont donc tout à fait conformes au résultat obtenu pour le propane. Notons encore que des valeurs intéressantes peuvent être obtenues aussi avec une partie seulement des dispositions sans triangles, celles des catégories inférieures. Par exemple le groupement 12 du propène donne un résultat du même ordre de grandeur que le calcul rigoureux avec toutes les dispositions, et la situation doit être analogue pour le groupement 10 du butadiène.

En conclusion on peut dire: Une approximation très intéressante de l'énergie peut être obtenue, sur la base de l'équation de liaison, en négligeant complètement toutes les dispositions avec triangles et celles des catégories d'excitations les plus élevées, les figures restantes étant traitées rigoureusement. Lorsque toutes les figures sans triangles sont considérées, la valeur approximative, par rapport à la valeur expérimentale, est excellente; elle est sensiblement meilleure que la valeur rigoureuse et à plus forte raison que celles de l'équation séculaire.

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

RÉSUMÉ

Sur la base de l'équation dite de liaison, des calculs approximatifs de l'énergie de liaison du propane ont été effectués en tenant compte de *tous les électrons de valence*. A cet effet, on a utilisé la classification des dispositions de valences en dispositions inexcitées, monoexcitées, etc., et une autre classification fondée sur la présence ou l'absence de triangles dans les figures de la série indépendante. Les résultats obtenus

montrent que l'approximation est excellente, par rapport à la valeur expérimentale, lorsqu'on néglige toutes les dispositions de valences contenant des triangles, les autres étant traitées rigoureusement. Elle est meilleure que la valeur rigoureuse obtenue avec toutes les figures de la série indépendante ou celles obtenues en passant par l'équation séculaire. La qualité de cette approximation est confirmée par des calculs analogues faits sur le propène et le butadiène.

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

102. Sur les polymères séquencés V

Nouvel exemple d'ablation de greffons par la simple action d'un solvant sélectif

par Jacques Vuilleminot, Gérard Riess et Albert Banderet

(6 III 61)

Dans un précédent article, nous avons signalé¹⁾ qu'il semble possible, dans certains cas, de détacher le polystyrène ou le polyméthacrylate de méthyle greffés sur du polyisobutylène, simplement par action d'un solvant sélectif de l'une des deux séquences.

Cette ablation de greffons avait été mise en évidence par une baisse notable de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ du produit à la suite de ce traitement au solvant sélectif, et par le fait qu'une extraction avec ce même solvant, après ce traitement, permet la séparation nette des deux séquences constituantes, ce qui est impossible en présence du greffé.

Les polymères greffés étudiés avaient été préparés à partir de peroxydes de polyisobutylène qui semblent porter leurs groupes peroxydes tant en bout de chaîne que le long de celle-ci²⁾. Si, au cours de la réaction de greffage, un groupe peroxyde situé vers le milieu de la chaîne n'avait pas réagi, il pourrait se décomposer ensuite, au cours du traitement par le solvant sélectif, en provoquant une coupure de la chaîne qui le porte, et par conséquent une baisse de $[\eta]$ indépendante de toute ablation de greffon.

D'autre part, on ne dispose pas de moyen d'étude des greffons fixés sur le polyisobutylène, de sorte que l'on ne peut pas s'assurer par le calcul que $[\eta]$ obtenu à la suite du traitement par le solvant sélectif correspond bien à ce que l'on devrait attendre si tous les greffons avaient été détachés.

Il était donc opportun de répéter ces expériences sur un polymère séquencé dont chacune des séquences peut être caractérisée.

En faisant réagir un polyester, le polysébaçate d'hexanediol-1,6 dûment caractérisé par son poids moléculaire \bar{M} et porteur en bout de chaîne d'un groupe perester, sur le styrène monomère, on peut espérer greffer au bout de la chaîne polyester une séquence styrène.

¹⁾ PH. BORREL, G. RIESS & A. BANDERET, Bull. Soc. chim. France, 1961, 354.

²⁾ PH. BORREL, G. RIESS & A. BANDERET, Bull. Soc. chim. France 1960, 1625.