

peratur gebracht. Nach 3 Std. wird mit Eisessig auf pH 5 gebracht, im Rotationsverdampfer eingedampft und der Rückstand durch Filtration über Kieselgel unter Auswaschen mit Äther gereinigt. Sorgfältiges Auswaschen ist nötig, da IV in Äther wenig löslich ist und zudem am Kieselgel sehr stark haftet. Beim Einengen der Ätherphase kristallisieren sofort 0,9 g IV, das mit dem als Nebenprodukt der Cyclisierung von VI erhaltenen Produkt identisch ist.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 8. Mitteilung: *M. Viscontini & H. Bühler*, *Helv.* 50, 1289 (1967).
[2] *R. Rosenkranz, K. Allner, R. Good, W. von Philipsborn & C. H. Eugster*, *Helv.* 46, 1259 (1963).
[3] *C. Herschmann*, Schweiz. Patent Nr. 328 421 (1958).
[4] *J. E. Hodge & E. C. Nelson*, *Cereal Chemistry* 38, 207 (1961).

39. Contribution à l'étude de la mésomérie, VII [1] Système formé d'un atome à deux électrons et de n atomes à un électron chacun

par **O. Klement** et **J. Portmann**

Institut de chimie physique de l'Université de Fribourg

(3.II.70)

Résumé. On indique une méthode graphique simplifiant considérablement, dans le cadre de la méthode de mésomérie, le calcul de l'énergie et de la répartition des électrons. Les règles de calcul présentées sont valables pour un système formé d'un atome à deux électrons et d'un nombre quelconque d'atomes à un électron chacun.

On sait que dans la méthode de mésomérie, comme dans les autres méthodes de la chimie quantique, la grande majorité des calculs se fait sur la base de modèles simples où l'on ne considère que les électrons des doubles liaisons, autrement dit des atomes à un électron chacun. Il est évident qu'il serait du plus haut intérêt de faire intervenir dans les calculs, des modèles plus complets avec un nombre d'électrons plus élevé ou si possible avec tous les électrons de valence. La méthode de mésomérie permet en principe une telle généralisation. Malheureusement, lorsque le nombre des électrons augmente, les calculs numériques deviennent rapidement très compliqués, pratiquement même irréalisables. Le but que nous proposons ici est de développer une méthode graphique permettant de simplifier considérablement les calculs de la mésomérie et d'atteindre ainsi des modèles moléculaires plus complets.

Pour mieux mettre en évidence la nature et l'importance de ces simplifications, il est utile de résumer les principales étapes des opérations de calcul dans la forme actuelle de la méthode de mésomérie. Le calcul de l'énergie et de la répartition électronique exige les opérations suivantes:

1. Choix d'une série indépendante de fonctions moléculaires ou de dispositions de valence désignées par $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_f$ parmi toutes les formules de valence que l'on peut construire pour une molécule ou un modèle donné.
2. Calcul des opérations d'échange pour chaque formule de valence de la série indépendante et pour chaque interaction considérée. A part les formules de la série

indépendante, ces opérations introduisent des dispositions de valence étrangères, différentes des $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_f$.

3. Remplacement des dispositions de valence étrangères à la série indépendante par des dispositions appartenant à la série considérée.

4. Calcul des produits scalaires. On obtient ces produits désignés par $(\varphi_i \varphi_k)$ en multipliant deux à deux toutes les fonctions correspondant aux dispositions de valence de la série indépendante. Les φ représentent la partie de spin des fonctions moléculaires.

5. Calcul des intégrales de *Coulomb* et des intégrales d'échange.

6. Construction des éléments du déterminant séculaire en utilisant les résultats des opérations précédentes 2, 3, 4 et 5.

7. Calcul de l'énergie à partir du déterminant séculaire.

8. Détermination des coefficients c_i de la fonction d'approximation zéro $\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + \dots + c_f \psi_f$.

9. Calcul explicite du carré de la fonction ψ , basé sur les résultats des opérations 2, 3 et 4.

10. Calcul des indices de liaison et des indices d'atomes dont l'ensemble forme la répartition électronique.

Evidemment la complexité des calculs varie d'une étape à l'autre. Les opérations 7 et 8 mises à part, qui doivent s'effectuer par des machines à calculer, la difficulté majeure provient des opérations 2 et 3 et à un degré plus élevé encore de l'opération 4. La complexité du calcul des produits scalaires s'explique par le fait qu'ils ne peuvent être obtenus individuellement, c'est-à-dire sans qu'on tienne compte des autres fonctions de la série indépendante.

Au cours de notre étude concernant la simplification du calcul de l'énergie et de la répartition des électrons, nous avons cherché avant tout à résoudre la question du calcul individuel des produits scalaires. En même temps nous avons tenté d'éviter les opérations 2 et 3 qui introduisent de nombreuses erreurs. Le procédé graphique que nous présentons permet de résoudre ces questions. D'une façon plus précise, la solution proposée consiste à indiquer directement à l'aide d'un certain nombre de règles les éléments du déterminant séculaire de l'opération 6, sans avoir recours explicitement aux opérations 2, 3 et 4. Une voie analogue a été déjà utilisée par *Pauling* [2] dans la variante HLSP de la méthode de mésométrie, qui n'est valable cependant que pour des systèmes formés d'atomes à un électron chacun.

Il est évident qu'un tel procédé va simplifier considérablement à la fois le calcul de l'énergie et celui de la répartition électronique, car cette dernière exige selon l'opération 9 les mêmes données que le calcul de l'énergie. Il n'est pas inutile de souligner que cette simplification présente encore un autre avantage important pour le chimiste expérimentateur. En effet, jusqu'à présent, le chimiste appelé à utiliser la méthode de mésométrie était obligé de consacrer un temps considérable à assimiler les bases théoriques de la méthode sans lesquelles il lui était impossible de l'appliquer. Or, à la lumière des simplifications que nous proposons, on pourra effectuer les calculs sans préparation particulière.

Malgré les avantages indéniables de cette méthode, elle n'est pas à l'écart de toute critique. En effet, la théorie de la méthode de mésométrie dans sa forme actuelle est valable pour un système quelconque indépendamment du nombre des atomes et du nombre de leurs électrons. Notre procédé au contraire décompose le problème général

en un certain nombre de problèmes partiels suivant le modèle utilisé. Toutefois nos investigations dans ce domaine sont suffisamment avancées pour qu'il soit permis d'affirmer qu'une synthèse des différents résultats partiels sera possible. Elle nous permettra par conséquent d'éliminer cet aspect quelque peu négatif du procédé. Au point de vue pratique, il nous semble préférable, quel que soit le développement ultérieur, de traiter tous les systèmes partiels, d'un emploi beaucoup plus commode, individuellement. Dans cette communication nous ne traiterons que les règles régissant le système formé d'un atome à deux électrons et de n atomes à un électron chacun.

Avant d'exposer notre nouvelle méthode de calcul graphique, il est utile de fixer la nomenclature et quelques conventions.

Les termes *disposition de valence* ou *formule de valence* sont utilisés indifféremment pour désigner la représentation géométrique des fonctions moléculaires, par ex. les répartitions de valence de la première rangée du tableau.

Par *atome monovalent* et *atome bivalent* nous entendons un atome respectivement à un et à deux électrons de valence.

Par *figure superposée* ou simplement *superposée* nous entendons la figure obtenue par superposition des dispositions de valence de la série indépendante de la façon indiquée au tableau.

Les *îlots* sont les polygones qui entrent dans la formation d'une figure superposée. Par ex. l'ensemble des deux traits de valence entre les atomes A et C dans $M_{1,1}$ du tableau représente un îlot que nous appelons îlot binaire; dans $M_{1,2}$ le polygone $ADEF$ est un îlot quadrangulaire, et dans $M_{2,3}$ on a deux îlots triangulaires. Dans les deux premiers exemples, on a des îlots à un nombre pair de sommets, appelés *îlots pairs*, et dans $M_{2,3}$ on a des îlots à un nombre impair de sommets, appelés *îlots impairs*. Au tableau on trouve des superposées formées soit d'îlots pairs, soit d'îlots impairs. Lorsque le nombre d'atomes à un électron est supérieur à 4, on rencontre des superposées formées à la fois d'îlots pairs et impairs; nous appelons de telles superposées *figures mixtes* ou *superposées mixtes*.

Les intégrales d'échange de l'équation (1), que nous appelons *IE*, se rapportent à deux atomes. Dans le modèle considéré au tableau, il y a 10 IE correspondant aux 10 interactions entre les atomes. Les règles de calcul indiquées plus loin tiennent compte de toutes les IE bien qu'en pratique on n'en utilise qu'une partie.

En formulant les règles de calcul des coefficients des IE, nous indiquons, partout où il est possible, deux valeurs. Sauf indication contraire, la première correspond à deux atomes de parité différente, et la seconde, à des atomes de même parité, par ex. 0 et -1 dans la règle 2.

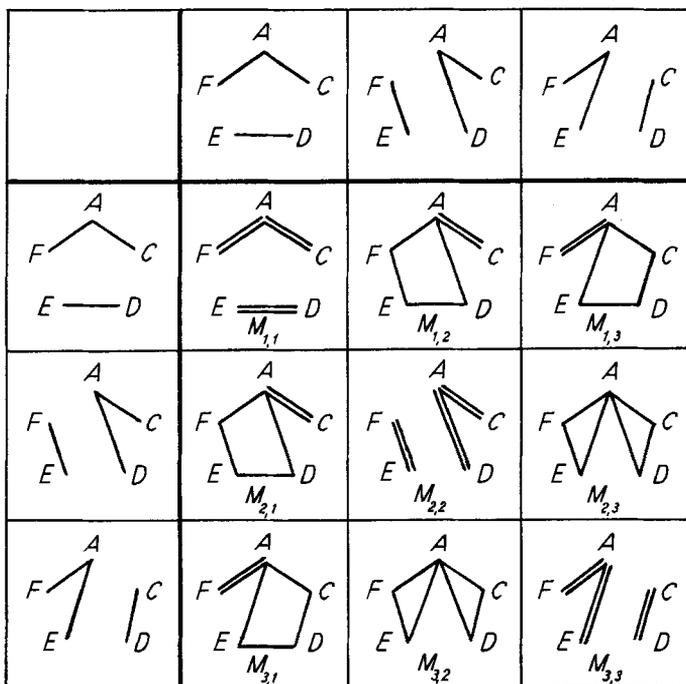
Lorsque les figures superposées sont des figures mixtes ou des superposées formées d'îlots impairs, la plupart des coefficients des IE étant alors égaux à zéro, nous indiquons uniquement la règle correspondant à des coefficients différents de zéro.

Produit scalaire fictif ($\overline{\varphi_i \varphi_k}$). Nous verrons que le coefficient des IE s'obtient en multipliant par le produit scalaire une certaine valeur obtenue par l'application des règles. Si la superposée comporte des îlots impairs, le produit scalaire est zéro, bien que certaines IE soient différentes de zéro. Dans ces cas, nous introduisons un produit scalaire dit fictif, différent de zéro, qui n'est utilisé que pour le calcul des coefficients des IE des îlots impairs et des superposées mixtes.

Parité. Pour formuler les règles de calcul, il est nécessaire de caractériser les atomes de l'IE par des numéros. A cet effet on compte le nombre de pas qu'il faut faire pour aller le long des traits de valence d'un atome de l'IE à l'autre; un pas étant une marche entre deux atomes consécutifs. Lorsque ce nombre est pair, par ex. 2, le premier atome de l'IE aura le numéro 1, et l'autre, le numéro 3, les deux atomes sont de même parité; dans le cas contraire, c'est-à-dire si le nombre de pas est impair, par ex. 3, un des atomes aura le numéro 1, et l'autre, le numéro 4; les deux atomes sont dits de parité différente. Ainsi, dans $M_{1,1}$ A et C sont de parité différente, C et F sont de même parité. Lorsque les deux atomes de l'IE se trouvent sur des îlots complètement séparés, la parité n'entre pas en ligne de compte; ex.: pour les atomes A et D dans $M_{1,1}$.

Dans cette détermination de la parité, des difficultés peuvent surgir lorsque les îlots sont impairs. Ainsi dans $M_{2,3}$, aux atomes D et E correspondent suivant le chemin choisi deux résultats pour leur parité. En réalité cette difficulté n'est qu'apparente. En effet, un atome bivalent peut être considéré au point de vue de ses électrons de valence comme étant issu de la fusion de deux atomes monovalents. Ainsi, dans $M_{2,3}$, l'atome A , bivalent, est issu de la fusion de deux atomes précédemment monovalents A et B ; pour passer, dans cette disposition, de l'atome D à l'atome E , on peut suivre deux chemins qui se croisent et qui aboutissent à la même parité pour D et E . La parité devient donc univoque.

Figures superposées d'un système formé d'un atome à deux électrons et de quatre atomes à un électron chacun



Après cette mise au point, considérons l'ensemble des dix opérations précédemment énumérées, telles qu'elles se présentent à la lumière de la méthode graphique. Pour concrétiser les calculs, prenons l'exemple simple d'un système formé d'un atome à deux électrons et de quatre atomes à un électron chacun.

L'opération 1 reste inchangée. Selon la forme initiale de la méthode de mésométrie développée par *Heitler-Rumer-Weyl* [3] et [4], on obtient la série indépendante en plaçant les atomes du système sur un cercle et en construisant toutes les répartitions de valence non croisées. Pour l'exemple en question, cette série est donnée par la première rangée et la première colonne du tableau.

Les opérations 2, 3 et 4 n'entrent pas en ligne de compte dans le calcul par voie graphique.

Les éléments du déterminant séculaire de l'opération 6 s'obtiennent selon l'expression

$$M_{ik} = (\varphi_i \varphi_k) C - \Sigma (\varphi_i t_{ab} \varphi_k) (A B) - (\varphi_i \varphi_k) \varepsilon, \quad (1)$$

où C est l'intégrale de *Coulomb*, (AB) l'intégrale d'échange, $(\varphi_i \varphi_k)$ le produit scalaire des fonctions de spin, t_{ab} l'opérateur d'échange agissant sur la fonction de spin, et ε l'énergie. La sommation s'étend sur toutes les paires d'atomes. Pour le calcul des M_{ik} , les valeurs des intégrales de l'opération 5 sont tirées de l'expérience, tandis que les coefficients $(\varphi_i t_{ab} \varphi_k)$ et les produits scalaires sont à déterminer. Pour la suite nous posons $X = C - \varepsilon$. On obtient les produits scalaires $(\varphi_i \varphi_k)$ et les coefficients des IE $(\varphi_i t_{ab} \varphi_k)$ des éléments M_{ik} selon la méthode graphique en tenant compte des superposées du tableau et des règles ci-dessous.

Règle de calcul des produits scalaires

Le produit scalaire est formé de deux facteurs: le premier fait intervenir le nombre des îlots de la figure superposée en attribuant à chaque îlot la valeur 2; le second qui est égal à 3/2 est un facteur caractéristique de l'atome bivalent. On obtient ainsi

$$(\varphi_i \varphi_k) = 2^i 3/2,$$

où i représente le nombre des îlots. Cette même formule reste valable pour le produit scalaire fictif.

Règles de calcul des coefficients des IE

Figures superposées formées uniquement d'îlots pairs

Les deux atomes de l'IE se trouvent sur un même îlot

1. Le coefficient de l'IE de deux atomes de parité différente est

$$+1 (\varphi_i \varphi_k)$$

que l'un des atomes soit bivalent ou non; si les deux atomes sont de même parité, le coefficient est

$$(-3 \text{ ou } -2) (\varphi_i \varphi_k)$$

suivant que l'atome bivalent fait partie de l'IE ou non.

Les deux atomes de l'IE se trouvent sur deux îlots différents

2. Lorsque les deux îlots sont axés sur l'atome bivalent, le coefficient de l'IE de deux atomes monovalents est

$$(0 \text{ ou } -1) (\varphi_i \varphi_k).$$

3. Si les deux atomes de l'IE se trouvent dans deux îlots complètement séparés, le coefficient est

$$(-1 \text{ ou } -1/2) (\varphi_i \varphi_k)$$

suivant que l'atome bivalent fait partie de l'IE ou non.

Figures superposées formées d'îlots impairs et figures mixtes

Les deux atomes de l'IE se trouvent sur des îlots différents

4. Si les deux îlots sont impairs, le coefficient de l'IE de deux atomes monovalents est

$$(+1 \text{ ou } -1) (\overline{\varphi_i \varphi_k}) .$$

A titre d'exemple nous indiquons quelques résultats de calcul des éléments $M_{i,k}$.

$$M_{1,1} = 12 [X + (AC) - (AD) - (AE) + (AF) - 1/2(CD) - 1/2(CE) - (CF) \\ + (DE) - 1/2(DF) - 1/2(EF)] ,$$

$$M_{1,2} = 6 [X + (AC) + (AD) - 3(AE) + (AF) - (CD) + 0(CE) - (CF) + (DE) \\ - 2(DF) + (EF)] ,$$

$$M_{2,3} = 6 [0 X + 0(AC) + 0(AD) + 0(AE) + 0(AF) + 0(CD) - (CE) + (CF) \\ + (DE) - (DF) + 0(EF)] .$$

Les valeurs numériques des intégrales sont tirées de l'expérience. En première approximation, on peut considérer les IE comme étant égales. Dans cette approximation les contributions caractéristiques des formules de valence sont mieux mises en évidence.

Les opérations 7 et 8 restent inchangées. Par contre les simplifications précédentes se répercutent sur le calcul de la répartition électronique. En effet, pour construire la combinaison linéaire des fonctions moléculaires de l'opération 8 avec les coefficients c_i , on utilise les éléments du déterminant séculaire en tenant compte de l'énergie obtenue. L'opération 9 exige uniquement les valeurs calculées par voie graphique, tandis que 10 utilise une formule d'une application directe et très simple. Pour les détails du calcul de la répartition électronique nous renvoyons le lecteur au mémoire déjà cité [4].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Mémoire VI: O. Klement & O. Mäder, *Helv.* 46, 1 (1963).
 [2] L. Pauling, *J. chem. Physics* 1, 280 (1933).
 [3] W. Heitler, «Hdb. der Radiologie», Bd. VI/2, 2. Aufl., 1934.
 [4] O. Klement, *Bull. Soc. frib. Sc. nat.* 54, 37 (1964).

40. Das Phenylcarbamylochlorid-Phenylisocyanat-Gleichgewicht in Chlorbenzol¹⁾

von Jan Konecny

CIBA Aktiengesellschaft, Basel

(6. II. 70)

Summary. The equilibrium constant for the reaction $C_6H_5NHCOCl = C_6H_5NCO + HCl$ in chlorobenzene solution is $K = 0.14$ mole/kg at 70°. The approximate values of the enthalpy and the entropy of the reaction are $\Delta H^0 = 12$ kcal and $\Delta S^0 = 31$ cal/deg.

¹⁾ Die experimentelle Arbeit wurde von den Herren T. S. Choo und W. Mangold ausgeführt.