

(A, B und C) bilden können, gibt es also zusätzliche multiple Formen, deren Bildung auf der Heterogenität der Untereinheiten innerhalb desselben Typus beruht. Diese Erscheinung ist auch bei andern Enzymen beobachtet worden (*Susor et al.* [7]).

Wir werden die Versuche an anderer Stelle ausführlicher beschreiben und diskutieren.

Die Arbeiten wurden mit Mitteln des *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* durchgeführt, dem wir für seine Unterstützung bestens danken möchten.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 16. Mitteilung: *O. Brenner-Holzach & F. Leuthardt*, *Helv.* 52, 1273 (1969).
- [2] *Ph. Christen, A. Schmid & F. Leuthardt*, *Helv.* 49, 1872 (1966).
- [3] *E. Penhoet, T. Rajkumar & W. J. Rutter*, *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)* 56, 1275 (1966).
- [4] *K. Kawahara & C. Tanford*, *Biochemistry* 5, 1578 (1966).
- [5] *W. Chan, D. E. Morse & B. L. Horecker*, *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)* 57, 1013 (1967).
- [6] *O. Vesterber & H. Svensson*, *Acta chem. scand.* 20, 820 (1966).
- [7] *W. A. Susor, M. Kochman & W. J. Rutter*, *Science* 165, 1260 (1969).
- [8] *B. Gürtler & F. Leuthardt*, *Z. physiol. Chem.* 350, 1915 (1969).

74. Contribution à l'étude de la mésomérie, VIII [1] Système formé de deux atomes 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

(23 III 70)

Résumé. Une simplification des calculs dans le cadre de la méthode de mésomérie, analogue à celle indiquée dans [1], est présentée pour un système à deux atomes bivalents et n atomes monovalents.

Dans la précédente note, nous avons indiqué des règles permettant de calculer par voie graphique d'une façon très simple les produits scalaires et les coefficients des intégrales d'échange des éléments du déterminant séculaire d'un système formé d'un atome à deux électrons et de n atomes à un électron chacun. En vue d'élargir le domaine de validité de la méthode, nous présentons dans cette communication des règles analogues permettant de calculer l'énergie et la répartition des électrons d'un système formé de deux atomes à deux électrons et de n atomes à un électron chacun. Le degré de simplification que l'on introduit avec ce second système, partiel lui aussi, est analogue à celui réalisé dans [1].

La nomenclature et les conventions que nous avons introduites dans [1] restent entièrement valables ici. Toutefois l'introduction de nouvelles règles exige certains compléments.

Par *îlot prolongé* nous entendons un îlot binaire axé sur au moins un atome bivalent et remplacé par un îlot à un nombre pair de sommets (quadrangulaire, hexagonal, etc.). L'extension de l'îlot binaire est dit *prolongement*. Exemple: l'îlot binaire CE dans $M_{1,1}$ du tableau est prolongé dans la superposée $M_{1,3}$.

Nous appelons *branche* un flot pair axé sur un atome bivalent d'un flot impair ou d'un flot prolongé; par ex. *AH* dans $M_{3,6}$ est une branche; de même *CE* dans $M_{1,6}$.

Par *intégrale d'échange (IE) monovalente d'ordre k* nous entendons une IE se rapportant à une chaîne d'îlots du type $M_{1,1}$, éventuellement avec prolongement, dont les deux atomes monovalents sont séparés par *k* atomes bivalents lorsque l'on suit le chemin le plus court le long des traits de valence qui les relient. Exemple: l'IE des atomes *EF* dans $M_{6,6}$ est une IE monovalente d'ordre 1; aux atomes *EH* dans $M_{1,1}$ correspond une IE monovalente d'ordre 2. Une *IE mixte d'ordre k* se définit de manière semblable, sauf que l'un des atomes de l'IE est monovalent, et l'autre, bivalent. Aux atomes *AE* de $M_{1,1}$ correspond ainsi une IE mixte d'ordre 1.

L'introduction de la notion d'ordre entraîne une gradation des IE. Lorsqu'un flot binaire est prolongé, deux gradations sont possibles. Ainsi, aux atomes *EG* dans $M_{1,6}$ correspond une IE d'ordre 1 ou 2 selon le chemin suivi entre les deux atomes; dans de tels cas, on choisira la gradation correspondant à l'IE d'ordre inférieur.

Les valeurs numériques des coefficients de ces IE sont données par les expressions des règles 3 et 4 formulées plus loin où, selon la définition de l'ordre, *k* prend les valeurs 1, 2, ... En introduisant, outre ces valeurs, *k* = 0, il est possible d'embrasser aussi dans ces expressions les coefficients indiqués dans [1] des IE des atomes situés sur un même flot.

Lorsque la formule algébrique d'une certaine règle comprend soit à gauche, soit dans le corps de l'expression deux signes (ex. règle 3), le signe supérieur et inférieur correspondent respectivement à des atomes de parité différente ou de même parité.

Par *îlot virtuel* nous entendons un îlot à traits de valence croisés, axé sur des atomes bivalents et monovalents, auquel manque un trait de valence entre les atomes bivalents et où les atomes bivalents portent des îlots pairs. L'îlot *AFECGHA* de la superposée $M_{3,4}$ satisfait à cette définition, tandis que l'îlot *ACGFEHA* dans $M_{3,5}$ n'y satisfait que partiellement, n'est donc pas un îlot virtuel.

Selon [1] le coefficient de l'IE de deux atomes monovalents situés sur un même flot est (+1 ou -2) ($\varphi_i \varphi_k$) suivant que les deux atomes de l'IE sont de parité différente ou non. Il est important de noter que pour ces IE on peut aller dans la figure superposée le long des traits de valence d'un atome de l'IE à l'autre sans toucher d'atome bivalent. Exemple: sur la superposée $M_{3,5}$ avec un îlot croisé mais non virtuel, on peut aller de F en H sans toucher d'atome bivalent. Dans le cas d'un îlot virtuel, le coefficient de l'IE de certains atomes monovalents situés sur le même flot (virtuel) prend d'autres valeurs. Les nouvelles valeurs ressortent à la règle 2 et ne concernent que les IE des atomes monovalents où le passage d'un atome à l'autre le long des traits de valence n'est possible qu'en touchant un atome bivalent. Nous appellerons ces atomes monovalents des *atomes croisés*. En résumé on peut donc dire: le coefficient d'une IE de deux atomes monovalents situés sur un même flot s'obtient, soit en utilisant la nouvelle règle 2 si les atomes sont croisés, soit en appliquant la règle indiquée dans [1] s'ils ne les sont pas.

Lorsque les superposées sont mixtes ou formées d'îlots impairs, la majorité des coefficients des IE s'annule. Les coefficients différents de zéro correspondent soit à l'IE de deux atomes monovalents situés sur deux îlots impairs différents, soit à l'IE entre un atome monovalent d'un flot impair et un atome (mono- ou bivalent) de la branche du second flot impair.

Si la superposée est exempte de branche, les seules interactions à considérer sont celles entre atomes monovalents situés sur deux îlots impairs différents; dans ce cas $p = 0$ et $q = 0$ dans l'expression de la règle 5; la valeur de m est 0 ou 1 suivant que les îlots impairs sont séparés par nul îlot ou par un îlot pair. Dans ce cas, le coefficient de l'IE est ± 1 ou $\pm 2/3$.

Lorsque la superposée comporte une branche, les interactions à considérer, en plus de celles mentionnées ci-dessus, sont celles entre un atome (mono- ou bivalent) de la branche et un atome monovalent de l'autre îlot impair. Dans ce cas, m ne peut être que nul. L'interaction à considérer est, ou bien celle entre l'atome bivalent de la branche et un atome monovalent de l'îlot impair, et alors $p = 0$, $q = 1$; ou bien celle entre l'atome monovalent de la branche et un atome monovalent de l'îlot impair, et alors $p = 1$ et $q = 0$. Les coefficients de l'IE sont respectivement $\pm 4/3$ ou $\pm 1/3$.

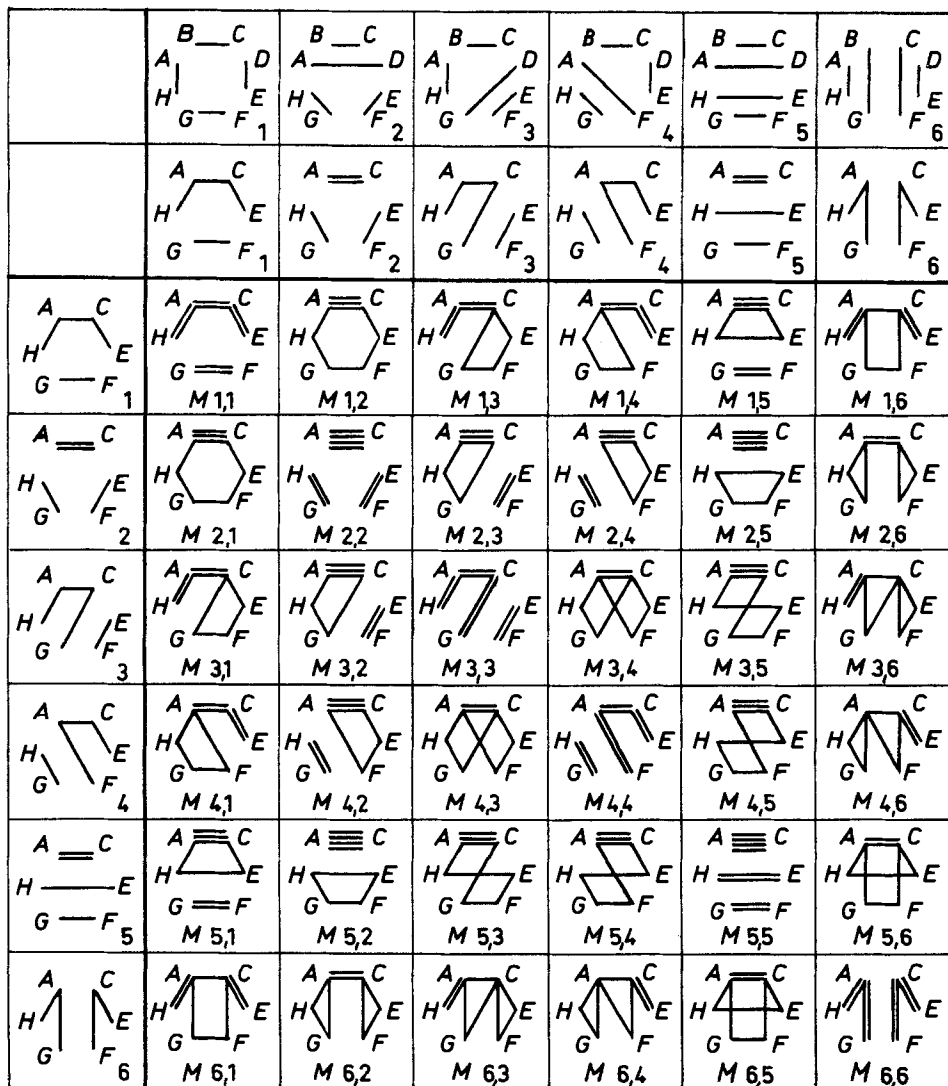
Le système étudié ici peut être considéré comme une généralisation du système plus simple formé de *un* atome à deux électrons et de n atomes à un électron, système nécessairement contenu dans le modèle actuel plus général, donc plus complet. Il s'ensuit que les règles de calcul des éléments du déterminant séculaire du système plus simple doivent apparaître dans le nouveau modèle. Il est clair que, pour chaque système partiel comportant un nombre plus élevé d'atomes bivalents, seules les règles caractéristiques du modèle considéré seront à nouveau formulées. Pour le calcul des éléments du déterminant séculaire du modèle à deux atomes bivalents et n atomes monovalents, on utilisera donc à la fois les nouvelles règles et celles qui ont été énoncées dans le précédent mémoire [1]. L'introduction d'expressions algébriques à la place de valeurs numériques individuelles pour les coefficients de l'IE représente cependant une généralisation qui doit permettre une application des règles à d'autres systèmes partiels.

Pour concrétiser les calculs et illustrer l'emploi des règles, nous donnons ci-après (voir tableau) les superposées de la série indépendante d'un système formé de 2 atomes bivalents et de 4 atomes monovalents. La série indépendante elle-même comprend selon *Heitler-Rumer-Weyl* [2] six dispositions de valence qui figurent dans la première colonne et la seconde rangée du tableau. Pour faciliter la détermination de la parité des atomes sur les îlots impairs, parité dont il a été question dans [1], nous avons indiqué dans la première rangée les figures dont les atomes monovalents donnent par fusion les dispositions de valence de la seconde rangée. Si nous superposons en pensée, par ex., les figures 2 et 6 de la première rangée, on constate que les atomes *F* et *G* dans $M_{2,6}$ sont de parité différente. A vrai dire, avec un certain entraînement, les figures de la première rangée deviennent superflues.

Règles de calcul des produits scalaires. – Le produit scalaire est formé de deux facteurs: le premier fait intervenir le nombre i des îlots de la figure superposée, la valeur 2 étant attribuée à chaque îlot; le second, h , est un facteur caractéristique des atomes bivalents. On obtient ainsi

$$(\varphi_i \varphi_k) = 2^i h.$$

La valeur numérique de h est $3/2$ $3/2$ ou $3/2$ 2; le premier atome bivalent est toujours caractérisé par le facteur $3/2$, tandis que le second est affecté du facteur $3/2$ ou 2, suivant que les atomes bivalents sont portés par un ou par deux îlots communs aux deux atomes. Le produit scalaire des superposées formées d'îlots impairs et des super-



Figures superposées d'un système formé de deux atomes bivalents et de quatre atomes monovalents

posées mixtes est zéro. La formule précédente reste aussi valable pour le calcul des produits scalaires fictifs.

Règles de calcul des coefficients des IE

Figures superposées formées uniquement d'îlots pairs

1. Lorsque les deux atomes bivalents sont portés respectivement par 0, 1 ou 2 îlots communs aux deux atomes, le coefficient de l'IE des deux atomes bivalents est

$$(-2, +2/3 \text{ ou } +2) (\varphi_i \varphi_k).$$

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

2. Si l'îlot est virtuel, le coefficient de l'IE des atomes monovalents croisés est

$$(+1/2 \text{ ou } -3/2) (\varphi_i \varphi_k).$$

Si l'îlot n'est pas virtuel, voir [1].

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

3. Le coefficient de l'IE monovalente d'ordre k est donné par

$$- \frac{3^{k-1} \mp 1}{2 \cdot 3^{k-1}} (\varphi_i \varphi_k).$$

4. Le coefficient de l'IE mixte d'ordre k est donné par

$$- \frac{3^k \mp 2}{3^k} (\varphi_i \varphi_k).$$

Figures superposées formées d'îlots impairs et figures mixtes

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

5. Le coefficient de l'IE de deux atomes monovalents situés sur deux îlots impairs différents ou d'un atome monovalent d'un îlot impair et d'un atome (mono- ou bi-valent) de la branche du second îlot impair est donné par

$$\pm \left(\frac{2}{3}\right)^m \left(\frac{1}{3}\right)^p \left(\frac{4}{3}\right)^q \left(\overline{\varphi_i \varphi_k}\right).$$

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

$$M_{1,1} = 36 [X + 2/3 (AC) - 5/3 (AE) - (AF) - (AG) + (AH) + (CE) - (CF) - (CG) - 5/3 (CH) - 1/2 (EF) - 1/2 (EG) - 1/3 (EH) + (FG) - 1/2 (FH) - 1/2 (GH)];$$

$$M_{3,4} = 12 [X + 2 (AC) - 3 (AE) + (AF) - 3 (AG) + (AH) + (CE) - 3 (CF) + (CG) - 3 (CH) + (EF) - 3/2 (EG) + 1/2 (EH) + 1/2 (FG) - 3/2 (FH) + (GH)];$$

$$M_{3,6} = \overline{18} [0 X + 0 (AC) + 4/3 (AE) - 4/3 (AF) + 0 (AG) + 0 (AH) + 0 (CE) + 0 (CF) + 0 (CG) + 0 (CH) + 0 (EF) - (EG) - 1/3 (EH) + (FG) + 1/3 (FH) + 0 (GH)].$$

BIBLIOGRAPHIE

[1] Mémoire VII: *O. Klement & J. Portmann*, *Helv. 53*, 356 (1970).

[2] *W. Heitler*, «Hdb. der Radiologie», Bd. VI/2, 2. Aufl., Akad. Verlagsges. Leipzig, 1934; *O. Klement*, *Bull. Soc. frib. Sc. nat. 54*, 37 (1964).