

Quelques aspects de la relation entre la structure moléculaire et les spectres ultra-violet

Par B. PULLMAN

Université de Paris, Institut de Biologie Physico-chimique,
13, rue Pierre-Curie, Paris 5^e

Introduction

Je crains que mon exposé ne paraisse peu orthodoxe. En effet, puisque grâce à l'amabilité des organisateurs, j'ai l'honneur d'ouvrir les discussions scientifiques de ce Colloque, on se serait attendu, je suppose, à ce que je rappelle dans cet exposé d'introduction les corrélations dites générales et considérées comme bien établies entre la structure moléculaire et les spectres ultra-violet. En réalité, c'est tout-à-fait le contraire que je me propose de faire. J'ai l'intention, en effet, de vous indiquer ici essentiellement jusqu'à quel point bon nombre de ces corrélations dites générales et que l'on trouve répétées dans quasi tous les ouvrages fondamentaux de spectroscopie moléculaire ou de chimie organique structurale, n'ont en fait qu'une portée très limitée, restreinte à un groupe ou plusieurs groupes de substances mais ne s'appliquent nullement à tous les composés chimiques.

Prenons immédiatement, un exemple, frappant entre tous je crois. Il concerne le problème de l'évolution de la position de la plus grande longueur d'onde (λ_{max}), donc éventuellement de la couleur, dans une série de composés apparentés en fonction de l'augmentation des dimensions du système conjugué, en fonction de l'augmentation par exemple du nombre des doubles liaisons ou des noyaux benzéniques linéairement conjugués. Le problème est bien classique et la quasi totalité des chimistes croient qu'il est sans surprises. En effet, d'après une conception qui a été en particulier très développée dans la théorie de la résonance (de la mésomerie) et qui est considérée, il faut bien le dire, comme une sorte de loi fondamentale en spectroscopie moléculaire, toute augmentation de dimensions d'un système conjugué, tout allongement d'une chaîne conjuguée, doivent toujours être accompagnés, en l'absence d'effets stériques, d'un déplacement bathochrome de la bande d'absorption de la plus grande longueur d'onde, autrement dit d'un approfondissement de la couleur. Et en fait toutes les séries usuelles des hydrocarbures conjugués confirment cette loi : il en est ainsi, par exemple, de la série des hydrocarbures polybenzéniques (benzène, naphthalène, anthracène, etc.), de la série des hydrocarbures polyéthyléniques (éthylène, butadiène, hexatriène, etc.), de la série des diphenylpolyènes $C_6H_5-(CH=CH)_n-C_6H_5$, citée même souvent comme un exemple classique de la loi. Vous avez tous vu, certainement, la droite parfaite due originellement à KUHN et WALLENFELS qui montre le déplacement régulier de λ_{max} vers le rouge en fonction de n dans cette dernière série de corps.

Or, en fait il s'avère que cette loi, considérée comme générale, est erronée. En effet, lorsque l'on examine des groupes de molécules un peu moins usuelles on peut facilement prouver la possibilité d'existence et l'existence de séries de corps dans lesquels l'agrandissement du système conjugué produit en l'absence de tout effet stérique un déplacement hypsochrome de λ_{max} .

Quelques notions théoriques

Avant d'aborder avec plus de détail l'étude de ce phénomène et étant donné que cette étude comportera à la fois des indications expérimentales et des données théoriques, je voudrais dire tout d'abord quelques mots sur ces notions théoriques.

La méthode la plus commode pour l'étude théorique quantitative des transitions électroniques dans les molécules conjuguées est la méthode des orbitales moléculaires, maniée en général dans son approximation L. C. A. O.¹ Dans cette méthode, comme vous le savez, les électrons sont distribués par paires à spins antiparallèles sur des orbitales moléculaires, à chaque orbitale se trouvant associée une énergie bien définie. Les principaux types d'orbitales que l'on rencontre dans les molécules organiques conjuguées, qui nous intéressent particulièrement ici, sont les orbitales σ qui appartiennent au type d'orbitales dites localisées, les orbitales π qui appartiennent au type d'orbitales dite délocalisées et des orbitales non-liantes (symbole n), qui sont les orbitales occupées par les électrons des paires libres (*lone pairs*) des hétéroatomes tel que O, N, S, etc. Les orbitales σ et π peuvent être liantes ou anti-liantes (symboles σ^* et π^*), selon qu'elles sont occupées ou libres dans l'état fondamental des molécules.

Fig. 1 représente schématiquement la distribution usuelle de ces différents types d'orbitales dans des molé-

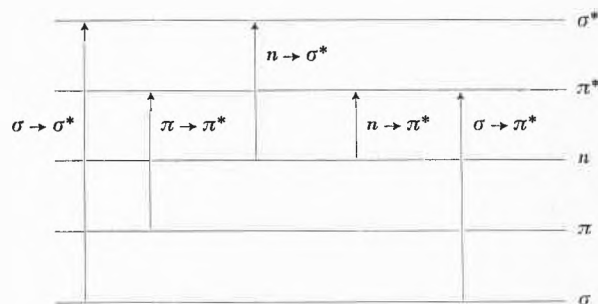


Fig. 1

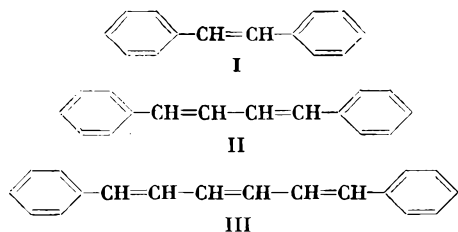
¹ Voir par exemple B. PULLMAN et A. PULLMAN, *Les Théories électroniques de la chimie organique*, Masson, Paris 1952.

cules organiques conjuguées. Les différentes transitions électroniques, qui résultent comme vous le savez de l'excitation d'un électron d'une des orbitales occupées dans l'état fondamental sur une des orbitales libres dans cet état sont également indiquées ainsi que leur désignation usuelle.

Dans les systèmes conjugués purement hydrocarbonés λ_{max} est dû à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$. Dans les systèmes contenant en plus certains hétéroatomes λ_{max} est dû en général mais pas nécessairement toujours, à une transition $n \rightarrow \pi^*$.

Effets hypsochromes naturels (indépendants des facteurs stériques) dans les systèmes hydrocarbonés²

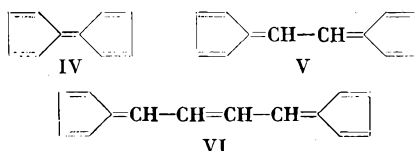
Revenons maintenant au problème que je me suis proposé de traiter au début de cet exposé. L'existence d'un effet bathochrome continu en fonction de l'agrandissement du système conjugué dans certaines séries d'hydrocarbures particulièrement connus, que j'ai nommées s'explique aisément par la théorie, qui indique que dans ces séries l'agrandissement du système conjugué s'accompagne d'une diminution constante de l'énergie d'excitation pour la première transition $\pi \rightarrow \pi^*$. Ainsi par exemple cette énergie vaut 1,025 γ dans le stilbène (I), 0,779 γ dans le diphenylbutadiène (II) et 0,626 γ dans le diphenylhexatriène (III),



γ étant l'intégrale de résonance usuelle, compte tenu du recouvrement, de la méthode des orbitales moléculaires.

Or, considérons maintenant les deux séries de corps suivantes, qui bien qu'hypothétiques sont particulièrement intéressantes car elles s'apparentent, de toute évidence, à cette série classique des diphenylpolyènes. Ce sont :

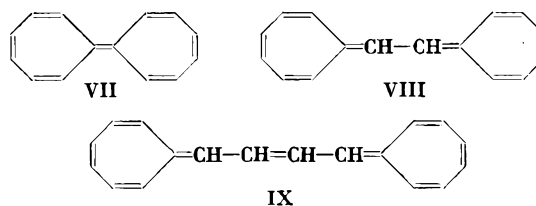
a) les fulvalènes :



pour lesquels la théorie prévoit les énergies de première transition $\pi \rightarrow \pi^*$ égales, respectivement, à 0,296 γ pour IV, 0,357 γ pour V et 0,395 γ pour VI, et

² Réf. 1 et aussi A. PULLMAN et B. PULLMAN, *Discuss. Faraday Soc.* 9 (1950) 46; B. PULLMAN, *Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna* 13 (1955) 3; B. PULLMAN, M. MAYOT et G. BERTHIERR, *J. Chem. Physics* 18 (1950) 257; B. PULLMAN dans *Struttura delle Molecole*, Accademia Nazionale dei Lincei, Rome 1959, p. 23.

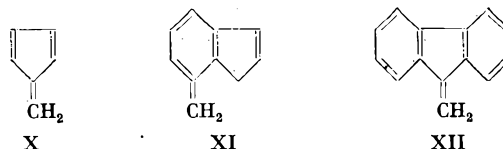
b) les heptafulvènes :



dans lesquels la théorie prévoit pour ces énergies les valeurs égales, respectivement, à 0,309 γ pour VII, 0,350 γ pour VIII et 0,377 γ pour IX.

Ainsi dans ces deux groupes de substances, très apparentées aux diphenylpolyènes, dans lesquels simplement les noyaux terminaux hexagonaux des diphenylpolyènes ont été remplacés par des cycles pentagonaux ou heptagonaux, l'allongement de la chaîne centrale des doubles liaisons conjuguées devrait donc provoquer un effet hypsochrome de λ_{max} .

Les composés précités n'ont pas encore été préparés. L'effet hypsochrome naturel (indépendant des facteurs stériques) de λ_{max} se manifeste néanmoins aussi dans des composés connus. Tel est en particulier le cas de la série fondamentale formée du fulvène X, du benzofulvène XI et du dibenzofulvène XII, série particulièrement importante puisque ces trois composés sont des isomères respectivement du benzène, du naphthalène et de l'anthracène.

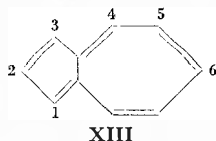


L'énergie de la première transition $\pi \rightarrow \pi^*$ prévue par la théorie pour les composées X, XI et XII est respectivement 0,806 γ , 0,881 γ et 1,033 γ et correspond donc à un déplacement hypsochrome de λ_{max} . L'expérience confirme pleinement cette prédiction, les dérivés phényles (sur le carbone extracyclique) des trois composés précités étant respectivement rouge, jaune et incolore.

Il ne faut pas considérer cet état de choses comme « simple » et s'imaginer que la théorie n'a fait que mettre l'accent sur un phénomène qui a été jusqu'ici négligé. En fait l'évolution de la couleur dans les fulvènes en fonction de l'agrandissement de la surface résonante est très complexe et la théorie a prévu dans ce domaine quelques phénomènes surprenants. Citons-en un seul mais particulièrement frappant : le calcul a permis de prévoir que l'effet hypsochrome observé dans la série X, XI, XII ne devrait pas continuer lorsque l'on accole de nouveaux noyaux benzéniques au dibenzofulvène et qu'ainsi les naphthofulvènes devraient présenter un déplacement bathochrome de λ_{max} par rapport au dibenzofulvène. Les recherches expérimentales effectuées récemment ont pleinement confirmé cette prédiction.

Citons encore un autre exemple intéressant dans ce domaine d'effets hypsochromes susceptibles d'être pro-

duits par une simple annellation. Ainsi, alors que l'accrolement d'un noyau benzénique à la liaison 1-2 de l'azulène (XIII) provoque un déplacement bathochrome de λ_{max} , l'accrolement d'un noyau benzénique à la liaison 5-6 de l'azulène provoque un effet hypsochrome de λ_{max} : la théorie, bien qu'elle nécessite dans ce cas un



développement assez poussé, rend très bien compte de ce phénomène comme l'on peut le constater d'après les données du tableau I.

Tableau I

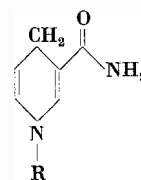
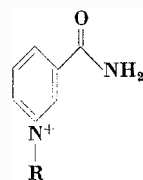
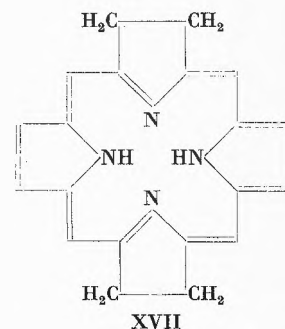
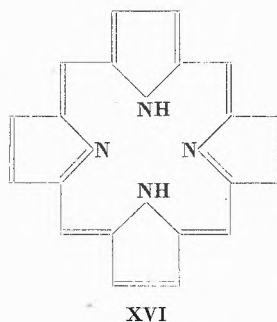
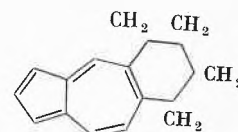
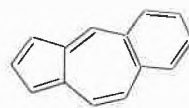
Composé	$\nu_{exp}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{th}(\text{cm}^{-1})$
Azulène	14 350	14 350
Benzo-1-2-azulène	12 700	12 800
Benzo-5-6-azulène	14 700	14 700

A l'effet hypsochrome du benzo-5-6-azulène est lié un autre effet très curieux et très rare, et dont l'existence va de nouveau ébranler l'édifice de nos idées générales. Il est bien connu que l'hydrogénation d'une partie d'un système conjugué provoque habituellement un déplacement hypsochrome de λ_{max} . Cet état de choses est facilement compréhensible puisque l'hydrogénation diminue le nombre d'électrons π de la molécule et supprime donc une partie du système conjugué. Or, l'on constate, et cette observation est à première vue surprenante, que l'hydrogénation partielle du benzo-5-6-azulène (XIV) en tétraméthylène-5-6-azulène (XV) provoque au contraire un déplacement bathochrome de λ_{max} . Le phénomène est néanmoins facile à expliquer et la théorie en rend compte sans difficulté: en effet le benzo-5-6-azulène étant hypsochrome par rapport à l'azulène, il est normal que la saturation du noyau benzénique du XIV donne naissance à un effet bathochrome du spectre puisque l'hydrogénation reconstitue, à un cycle saturé près, le squelette de l'azulène.

Il existe d'autres exemples de ce curieux phénomène, moins simples à comprendre immédiatement, où l'hydrogénation partielle d'un système conjugué provoque un déplacement bathochrome de λ_{max} . C'est le cas même, en particulier de certains composés biochimiques, d'une importance fondamentale pour la vie. Ainsi par exemple alors que la porphyrine (XVI) absorbe vers 6300 Å, la tétrahydroporphyrine (XVII) absorbe vers 8000 Å. De même alors que le DPN⁺ (XVIII), la forme oxydée du coenzyme d'oxydo-réduction, absorbe vers 2600 Å, le DPNH (XIX), la forme réduite du coenzyme, possède une bande caractéristique bien connue vers 3400 Å. La méthode des orbitales moléculaires rend compte sans difficulté de ces faits, les énergies de la première transition $\pi - \pi^*$ étant respectivement de 0,391 γ dans XVI,

de 380 γ dans XVII, de 1,388 γ dans XVIII et de 1,213 γ dans XIX³.

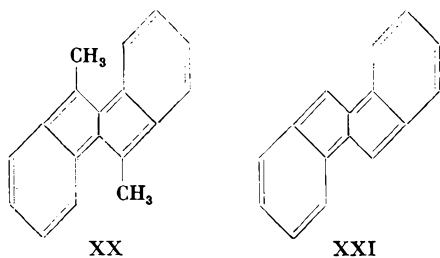
Ce sont les composés aromatiques non benzénoïdes, c'est-à-dire possédant au moins un cycle à nombre impair de côtés, pentagonal ou heptagonal, qui représentent une véritable mine pour la mise en évidence de tels ou autres effets spectroscopiques particuliers.



Ainsi, par exemple, il est bien connu que la substitution d'un méthyle sur un hydrocarbure benzénique usuel produit toujours, en l'absence de facteurs stériques, un déplacement bathochrome de λ_{max} sans modifier d'ailleurs beaucoup l'allure générale du spectre. Or dans les hydrocarbures aromatiques non benzénoïdes on peut obtenir, dans les mêmes conditions, aussi bien des effets bathochromes que des effets hypsochromes de λ_{max} . L'exemple le plus frappant est fourni par l'azulène XIII. Seules les substitutions méthyliques sur les positions 1 et 5 de cette molécule fournissent les effets bathochromes usuels; en revanche une substitution méthylique sur les positions 2, 4 et 6 produit un effet hypsochrome de λ_{max} . Or il est remarquable de constater que la méthode des orbitales moléculaires, même dans son approximation la plus simple, rend très bien compte de ce phénomène, l'énergie de la première transition $\pi \rightarrow \pi^*$ étant égale respectivement à 0,804 β dans l'azulène, à 0,705 β dans le méthyl-1-azulène, à 0,784 β dans le méthyl-5-azulène, à 0,814 β dans le méthyl-2-azulène, à 0,816 β dans le méthyl-4-azulène et à 0,823 β dans le méthyl-6-azulène.

³ B. PULLMAN et A. PULLMAN, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 45 (1959) 136.

La théorie a permis également de prévoir l'existence d'effets analogues dans certains dérivés méthylés des composés fulvéniques et aussi dans le diméthylbenzopentalène (XX) qui devrait absorber vers des longueurs

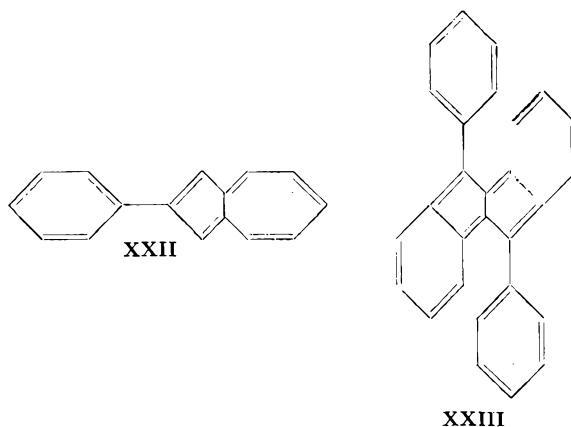


d'ondes plus courtes que le dibenzopentalène XXI lui-même. Toutes ces prédictions ont également été vérifiées par l'expérience.

Signalons encore quelques résultats particuliers liés à la substitution phénylique. Dans les hydrocarbures benzéniques usuels, comme par exemple l'anthracène, la phénylation peut avoir deux effets différents : a) si le phényle peut être coplanaire avec le cycle aromatique, comme c'est le cas du phényl-2-anthracène, on observe un appréciable déplacement bathochrome du spectre ; b) si le phényle ne peut pas se placer dans le même plan que le cycle aromatique, comme c'est le cas par exemple dans le phényl-9-anthracène, la phénylation ne produit pratiquement aucun effet sur la position des bandes, le spectre d'absorption de la molécule phénylée étant sensiblement une superposition du spectre d'absorption de l'anthracène et de celui du benzène.

La phénylation des hydrocarbures aromatiques non benzoïdes peut de nouveau donner naissance à des effets particuliers que l'on ne trouve pas dans les isomères purement benzéniques de ces corps. En premier lieu la substitution phénylique peut produire, en l'absence de tout effet stérique, un déplacement hypsochrome de λ_{max} . Tel est le cas, par exemple, du phényl-2-azulène (XXII) qui absorbe vers 687 m μ alors que l'azulène lui-même absorbe vers 697 μ . Fait encore plus surprenant, l'absence de planéité entre le phényle et le cycle aromatique peut parfois être à l'origine d'un effet bathochrome de λ_{max} qui n'aurait pas pu avoir lieu dans une molécule plane. Ainsi par exemple, les calculs effectués par la méthode des orbitales moléculaires permettent de prévoir que, s'il était plan le diphényldibenzopentalène XXIII devrait être hypsochrome par rapport au dibenzopentalène lui-même. Or, expérimentalement, on observe que le diphényldibenzopentalène ($\lambda_{max} = 446$ m μ) absorbe vers des longueurs d'ondes nettement plus grandes que le dibenzopentalène ($\lambda_{max} = 415$ m μ). D'autre part, il est évident que dans XXIII, les phényles ne peuvent pas être coplanaires avec le cycle dibenzopentalénique. L'élément important est que l'on peut montrer par la théorie que l'effet bathochrome expérimental précité peut être attribué, dans ce cas particulier, justement à l'absence de coplanéité entre les phényles et le dibenzopentalène.

Je pense que cette énumération suffit pour vous montrer, ou plutôt pour démontrer, l'extrême variété d'effets spectroscopiques liés à des variations, à première vue analogues, de la structure moléculaire. Il se fait que les



composés les plus usuels et qui pendant longtemps furent les seuls étudiés se comportent d'une certaine façon qui a l'apparence, si je puis ainsi dire, d'être « logique ». En particulier, cette apparence de logique est en quelque sorte proclamée par la théorie de la résonance. En fait, comme nous venons de le voir, il n'en est rien. Il faut de toute évidence réfléchir longuement avant de prendre une règle dite générale pour une règle vraiment générale.

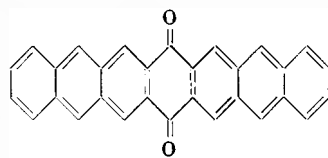
Position relative des transitions $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$

Dans notre recherche des effets spectroscopiques non usuels nous nous tournerons maintenant vers le problème de la position relative des transitions $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$. Les transitions $n \rightarrow \pi^*$ apparaissent fréquemment comme on le sait dans des systèmes conjugués contenant des hétéroatomes, tels que O, N, S, etc., et l'on considère habituellement qu'en règle générale, la transition $n \rightarrow \pi^*$ de tels systèmes est placée vers des plus grandes longueurs d'onde que la première transition $\pi \rightarrow \pi^*$. Cette règle est en effet vérifiée dans un grand nombre de cas dont par exemple celui des paraquinones simples : parabenzoquinone, 1,4-naphtoquinone, 9-10-anthraquinone, etc. (On peut remarquer, entre parenthèses que l'effet hypsochrome de λ_{max} observé en passant du premier de ces corps au dernier est d'ailleurs un nouvel exemple d'un effet hypsochrome naturel produit par simple agrandissement du système conjugué). Toutefois il nous paraît probable qu'elle n'est pas en réalité tout à fait générale et en particulier nous pensons que dans le cas de certaines parapolyquinones on pourrait bien avoir affaire à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ située vers de plus grandes longueurs d'onde que la transition $n \rightarrow \pi^*$. Cette conclusion résulte de l'étude des données théoriques et expérimentales disponibles sur certaines substances de cette catégorie⁴.

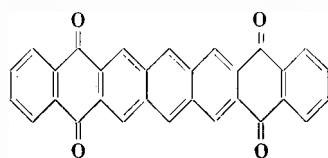
⁴ B. PULLMAN et S. DINER, *J. Chim. Physique* 1958, 212.

Ainsi au point de vue de leur absorption expérimentale, les polyquinones peuvent être divisés en trois groupes:

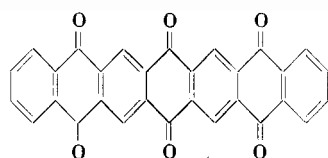
1. *Polyquinones linéaires à noyaux quinoniques non adjacents*. Dans ce groupe la multiplication des fonctions quinones entraîne un effet hypsochrome du spectre. Exemples: XXIV est brun, XXV est jaune d'or, XXVI est incolore. De même XXVII absorbe vers 400 m μ , XXVIII vers 350 m μ .



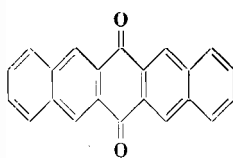
XXIV



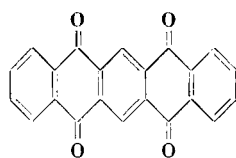
XXV



XXVI

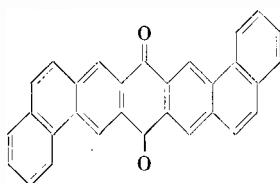


XXVII

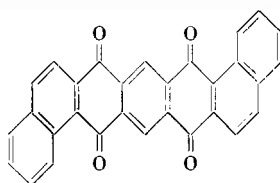


XXVIII

2. *Polyquinones angulaires à noyaux quinoniques non adjacents*. Exemple: XXX. Cette quinone est orange-rouge alors que la monoquinone XXIX est ocre-jaune. Le passage à la polyquinone s'accompagne donc ici d'un effet bathochrome du spectre.



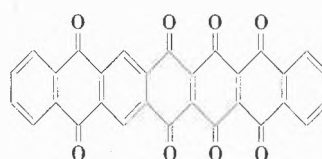
XXIX



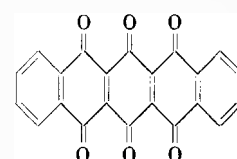
XXX

3. *Polyquinones linéaires à noyaux quinoniques adjacents*. Dans ce groupe les effets sont complexes; XXXI est incolore, XXXII jaune-paille (la position de λ_{max} est inconnue), XXXIII (brune) paraît absorber vers des longueurs d'onde plus grandes que XXXIV (jaune), XXXV absorbe vers 470 m μ alors que XXXVI n'absorbe que vers 400 m μ . A première vue, la multiplication des fonctions quinones paraît dans ce groupe être

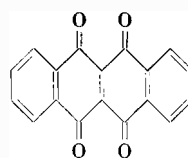
associée avec un effet hypsochrome de l'absorption dans les quinones volumineuses et avec un effet bathochrome dans les petites quinones.



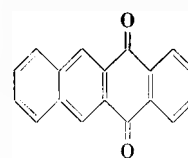
XXXI



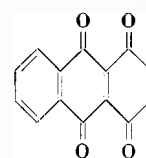
XXXII



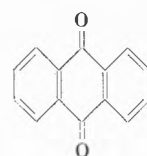
XXXIII



XXXIV



XXXV



XXXVI

L'étude théorique du problème est ardue et trop complexe pour être présentée ici dans les brefs délais qui me sont dévolus. Je peux vous signaler toutefois qu'elle conduit à admettre que la bande d'absorption de la plus grande longueur d'onde devrait être due à une transition $n \rightarrow \pi^*$ dans presque tous les composés précités sauf toutefois pour l'heptacénemono- et -diquinones XXIV et XXV pour lesquelles elle devrait être due à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$. Il y a là un intéressant problème pour un examen expérimental.

Pouvoir donneur et accepteur d'électrons des colorants

Finalement, pour terminer cet exposé, je voudrais encore dire quelques mots sur un autre aspect du problème qui me permettra d'ailleurs d'attirer l'attention sur une caractéristique des colorants et des substances similaires liée à leur spectre d'absorption et qui n'a reçu jusqu'ici, à tort, que peu d'attention.

La transition correspondant à la bande d'absorption de la plus grande longueur d'onde met en jeu l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée par les électrons et celle de la plus basse orbitale libre. Or:

1. D'une part, un certain nombre d'autres propriétés importantes, chimiques, physico-chimiques et biochimiques de ces substances dépendent également des valeurs des énergies de ces deux orbitales⁵. Ainsi, en particulier, la valeur de l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée nous renseigne directement sur la valeur du potentiel d'ionisation de la substance ou, pour parler

⁵ B. PULLMAN et A. PULLMAN, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 44 (1958) 1197. *Rev. Modern Physics* 32 (1960) 428.

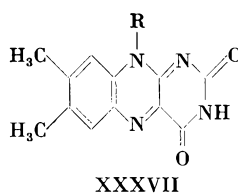
plus largement, sur son pouvoir donneur d'électrons. De même, la valeur de l'énergie de la plus basse orbitale libre nous renseigne sur la valeur de l'électroaffinité de la substance, ou, pour parler plus largement, sur son pouvoir accepteur d'électrons.

2. D'autre part, les grands systèmes conjugués et en particulier les colorants sont souvent caractérisés par des valeurs exceptionnelles de ces valeurs énergétiques. Une transition vers les grandes longueurs d'onde signifie une énergie d'excitation faible, et, dans de nombreux cas, spécialement dans la grande majorité des substances usuelles, hydrocarbures polybenzéniques ou polyéthyléniques conjuguées, un tel état de choses est associé avec une position relativement élevée de la plus haute orbitale occupée et une position relativement basse de la plus basse orbitale libre. Ce qui veut dire que de tels composés seraient à la fois des bons donneurs et des bons accepteurs d'électrons. Dans d'autres cas, qui risquent de se produire plus fréquemment justement dans le domaine des colorants, l'absorption de la plus grande longueur d'onde peut être associée soit avec l'existence d'une plus haute orbitale occupée située particulièrement haut, soit avec l'existence d'une plus basse orbitale libre placée particulièrement bas. Les deux cas peuvent d'ailleurs se produire sur la même substance selon son degré d'oxydation.

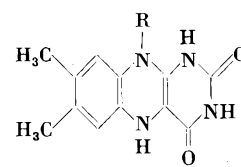
Je vous donnerai dans un instant un exemple de ce que j'entends par les considérations précédentes. Je voudrais toutefois indiquer auparavant la raison principale qui me fait insister sur ce problème. Cette raison est qu'il apparaît aujourd'hui de plus en plus probable que ce problème du pouvoir donneur et accepteur d'électrons des molécules conjuguées soit d'une importance primordiale en biochimie. Il paraît probable, en effet, qu'un grand nombre de phénomènes biochimiques comportent des réactions de transfert électronique, entre un donneur et un accepteur, avec la formation consécutive de ce que l'on a pris l'habitude d'appeler « complexes de transfert des charges ». La grandeur du pouvoir donneur ou accepteur d'électrons des substances biochimiques devient donc, par conséquent d'une grande importance pour leur rôle vital éventuel.

Revenons à l'exemple annoncé. Je vous rappelle tout d'abord que les énergies des orbitales moléculaires sont de la forme $K_i = \alpha + m_i \beta$ où α et β sont respectivement l'intégrale de Coulomb et l'intégrale de résonance de la méthode des orbitales moléculaires. En règle générale, les orbitales occupées dans l'état fondamental des molécules sont caractérisées par des valeurs positives de m_i et le potentiel d'ionisation d'une molécule est d'autant plus petit, donc son pouvoir donneur d'électrons d'autant plus grand, que ce coefficient est plus proche de zéro. En règle générale aussi, les orbitales libres sont caractérisées par des valeurs négatives de m_i et l'électroaffinité d'une substance, donc aussi son pouvoir accepteur d'électrons, sont d'autant plus grands que ce coefficient est également plus proche de zéro.

Regardons maintenant ce qui peut se produire dans certains cas. Considérons une flavine par exemple la riboflavine, et considérons la sous ses deux formes : oxydée (XXXVII) et réduite (XXXVIII). Dans la forme oxydée, les coefficients m_i de la plus haute orbitale occupée et de la plus basse orbitale libre sont égaux, respectivement, à 0,496 et $-0,343$. Cette forme doit donc être surtout un bon accepteur d'électrons. Regardons maintenant les énergies de ces deux mêmes orbitales dans la forme réduite de la molécule. Ces énergies sont respectivement $-0,105$ et $-0,979$. On remarque immédiatement le fait *tout à fait extraordinaire* du signe négatif associé avec le coefficient de la plus haute orbitale occupée et qui signifie que ce composé doit être un donneur d'électrons exceptionnellement bon.



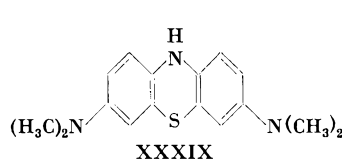
XXXVII



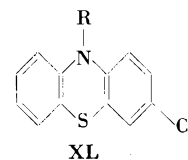
XXXVIII

La situation qui vient d'être décrite a pu fournir une base pour une théorie quantique du fonctionnement des coenzymes d'oxydo-réduction³. Le signe négatif du coefficient de la plus haute orbitale occupée de la forme réduite de la riboflavine a pu, en particulier, servir comme élément pour l'explication de l'autoxydabilité de cette substance.

Or il apparaît aujourd'hui que des caractéristiques électroniques exceptionnelles de ce genre, se manifesteraient dans un certain nombre de colorants et seraient responsables de certaines propriétés biochimiques importantes de ce corps. Ainsi, par exemple, la même caractéristique – coefficient négatif de la plus haute orbitale occupée – se retrouve dans la forme réduite du bleu du méthylène XXXIX et sa valeur est même telle ($= -0,232$) qu'elle correspond à un pouvoir donneur d'électrons plus élevé que celui de la forme réduite de la



XXXIX



XL

riboflavine. La forme oxydée du bleu du méthylène apparaît, en revanche, comme un bon accepteur d'électrons (coefficient de la plus basse orbitale libre $= -0,354$). Il ne fait pas de doute que c'est dans ces caractéristiques électroniques que réside l'importance biochimique de ces corps et que c'est à elles que le bleu du méthylène doit son aptitude de remplacer le coenzyme comme transporteur d'électrons dans la chaîne d'oxydo-réduction⁶. Le plus grand pouvoir donneur d'électrons de sa forme réduite, par rapport à celui de la forme réduite de

⁶ B. PULLMAN et A. PULLMAN, *Biochim. Biophysica Acta* 35(1959) 535

la riboflavine est vérifié par sa plus grande autoxydabilité.

Par ailleurs, il se peut que cette caractéristique électronique exceptionnelle sur laquelle nous centrons notre attention ici et qui est une caractéristique assez générale des phenazines soit responsable d'autres activités spécifiques de ce groupe de substances. Ainsi, elle se retrouve, par exemple, et à un très haut degré dans la chlorpromazine XL, substance d'une grande importance aujourd'hui en psychiatrie, et ce fait, joint à d'autres considérations a même conduit SZENT-GYORGYI et ses collaborateurs à postuler que l'action spécifique de cette substance

serait liée à son exceptionnel pouvoir de donneur d'électrons⁷.

Quoi qu'il en soit, j'ai tenu à mentionner ces faits nouveaux dans cet exposé parce que je crois qu'il y a là un champ nouveau et d'une grande importance qui s'ouvre pour l'étude de la signification possible et du rôle possible des colorants et des substances apparentées dans des phénomènes vitaux. Tout laisse prévoir dans ce domaine de substantielles découvertes.

⁷ G.KARREMAN, I.ISENBERG et A.SZENT-GYORGYI, *Science* 130 (1959) 1191.