Sur un type d'oxygénase répandu dans le règne végétal

Autor(en): **Chodat, R. / Rouge, E.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences physiques et naturelles**

Band (Jahr): **4 (1922)**

PDF erstellt am: **25.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-742031

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

puis 0,4-0,5 d'oxalate d'ammonium. Le volume étant de 100 cm³ environ, on chauffe cette liqueur à 70-80°. On ajoute alors, goutte à goutte, en remuant, 1 cm³ d'une solution de permanganate 1/10 normale. Le chlorure mercureux précipite alors sous forme floconneuse en même temps qu'il se produit un dégagement de CO_2. On laisse refroidir, le précipité se dépose; on filtre par décantation et lave à l'eau chaude, le précipité est transporté sur un creuset de Gooch taré, on lave encore à l'eau froide, on sèche à 100° et l'on pèse à poids constant.

Hg_2Cl_2 calculé	Hg_2Cl_2 trouvé	% du chiffre théorique
0gr,2361	0gr,2357	99,83 %
0 ,2361	0 ,2362	100,04 %
0 ,2361	0 ,2366	100,21 %
0 ,2361	0 23603	99,97 %
0 ,2311	0 ,23595	99,93 %

Ces réactions d'induction nous semblent intéressantes dans le domaine de l'analyse et nous avons l'intention de les appliquer pour l'établissement d'un certain nombre de dosages nouveaux.

(Travail du laboratoire de chimie analytique de l'Université de Genève.)

R. Chodat et E. Rouge. — *Sur un type d'oxygénase répandu dans le règne végétal.*

Il semble que l'on soit actuellement assez généralement d'accord pour considérer les laccases comme constituées par des systèmes peroxydase-peroxyde selon la théorie de Chodat et Bach. Ces derniers ont donné le nom d'oxygénase aux peroxydes de nature inconnue dont plusieurs présentent le caractère ferment c'est-à-dire d'être thermolabile. Chodat et Bach étudiant l'action de la catalase sur le peroxyde d'hydrogène ont reconnu que ce ferment ne décompose pas l'éthylhydroperoxyde. On en a conclu, peut-être avec trop de hâte que la catalase serait sans action sur les peroxydes organiques et en

particulier sur les oxygénases, qui avec la peroxydase, constituent des systèmes laccase. Des recherches de ces auteurs, il résultait indubitablement que la peroxydase peut activer toute espèce de peroxyde et que si, dans un système laccase, le ferment *peroxydase* est un, la composante *peroxyde* est infiniment variable. Plusieurs auteurs ont recherché dans les plantes qui montrent l'action oxydasique directe (qui contiennent donc une laccase) quelle pourrait être la nature du peroxyde associé à la peroxydase. Mais il est certain qu'il existe en plus des laccases proprement dites, c'est-à-dire des ferments oxydants du type classique dont les deux composantes sont de nature enzymatique et intimement associées.

C'est en particulier ONSLOW WHELDALE[1] qui, dans un travail récent, considère que dans beaucoup de réactions fournies par les végétaux, l'oxygénase, c'est-à-dire le peroxyde organique, serait un composé aromatique contenant deux OH en position *o* comme la pyrocatéchine. En effet beaucoup de plantes brunissent quand on les blesse (pomme, pomme de terre).

Le jus des plantes qui ne changent pas de couleur ne bleuit pas le gaïac selon cet auteur. Il serait trop long ici de faire la critique détaillée des expériences de cet auteur. Mais il nous faut signaler cependant l'erreur qui consiste à attribuer, dans le changement de couleur des pelures de pomme de terre, le brunissement à un système peroxydase-peroxyde des types laccase, puisque dans cette plante l'altération visible est due à l'action du ferment oxydant tyrosinase agissant, en présence de l'air sur la tyrosine ou une substance analogue, mélanigène. Le bleuissement par ces mêmes sucs du gaïac est le fait de la coexistence de la laccase, ferment qui accompagne le plus souvent la tyrosinase.

Il y a d'ailleurs bon nombre de plantes et surtout de champignons qui alors qu'ils ne s'altèrent pas, cassés à l'air ou que leur suc exprimé ne brunit pas, sont cependant riches en ferment oxydant direct (laccase) qui bleuit le gaïac.

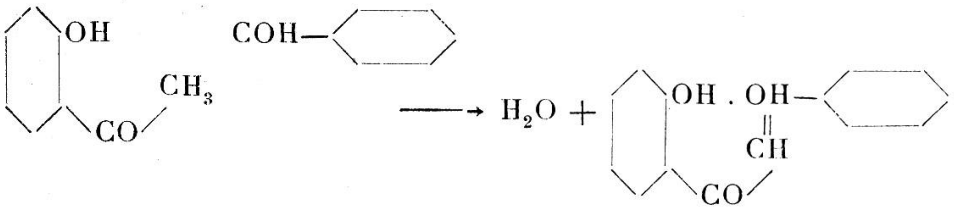
[1] ONSLOW, M. WHELDALE. *The nature of the peroxide naturally associated with certain direct oxidising Systems in plants.* Biochem. Journ. 13 (1919) 1-9.

O. Wheldale essaye de rendre plausible une nouvelle théorie de la formation des peroxydes qui dans la plante fonctionnent comme oxygénases. Par blessure ou autolyse un composé aromatique du type pyrocatéchine s'oxyderait sous l'influence de la peroxydase en formant le peroxyde correspondant. On n'avait, jusqu'à présent, pas reconnu à la peroxydase cette propriété de faciliter la formation de peroxydes. Selon la théorie des oxydations lentes (ENGLER, BACH, etc.) ces peroxydes seraient le résultat d'une autoxydation et le peroxyde formé serait un stade inévitable de toute oxydation lente.

Nous avons vérifié ces indications. Une solution de pyrocatéchine à 1 % (2 cc) additionnée d'une solution de peroxydase (de raifort) très active à 1 % (6 gtt) n'est pas accélérée dans son oxydation par l'addition du ferment. Lorsqu'il y a un léger rougissement de la solution de pyrocatéchine, cela provient d'impuretés qui accompagnent la solution. Cependant, même alors le produit d'oxydation, en présence de la peroxydase, est incapable de bleuir le gaïac alors que la plus faible trace d'eau oxygénée provoque le bleuissement immédiat de l'émulsion de gaïac demeurée inaltérée par l'addition du système précédent.

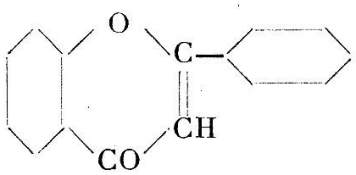
Les mêmes essais tentés avec le sel sodique de l'acide pyrocatéchique sont aussi négatifs. Onslow Wheldale avait traité les végétaux dans le but d'en extraire des corps du groupe de la pyrocatéchine de la manière suivante: Bouillir les organes avec de l'alcool à 96 %, puis distiller l'alcool dans le vide; précipiter la solution par l'acétate de plomb (précipité jaunâtre); élimination du Pb par l'hydrogène sulfuré. Après cela le corps obtenu fournit en présence de $FeCl_3$ une coloration verte qui passe au rouge par addition de $NaHCO_3$. L'auteur en conclut qu'il s'agit de corps aromatiques du groupe de la pyrocatéchine. Mais nous savons que d'autres substances, très habituellement présentes dans les végétaux, les flavones, fournissent les mêmes réactions.

Par les travaux de PERKIN et surtout de KOSTANECKI nous savons que les flavones peuvent être dérivés d'une « chalcone » par fermeture de chaîne. Cette chalcone est obtenue par condensation du benzaldéhyde avec l'acétophénone.



oxyacétophénone benzaldéhyde eau chalcone

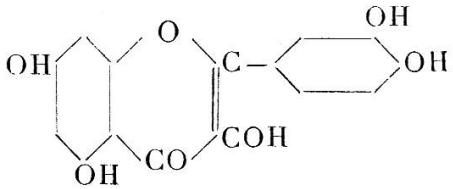
Les flavones dérivent du chalcone par fermeture de la chaîne.



flavone (dérivé d'un benzopyrone)

Les chimistes ont montré que ce mode de synthèse est probable pour divers colorants des végétaux.

Il y a aussi dans les plantes des oxyflavones nombreuses, en particulier la quercétine, un tétraoxyflavonol qui a été reconnu



quercétine ou tétraoxyflavonol

dans les plantes à l'état libre ou sous forme de divers glucosides: quercitrine, rutine, osyritine, etc. Ce corps est excessivement répandu dans les végétaux peu colorés.

Dans nos essais nous nous sommes servis de la quercitrine (*quercus tinctoria*, *q. digitata* ($C_{21}H_{22}O_{12} + 2H_2O$) thé, etc. que nous avons extraite de la manière habituelle. Or les flavones absorbent énergiquement l'oxygène de l'air en solution alcaline. Leurs solutions deviennent jaune foncé puis brunes. Cette oxydation prolongée peut amener même à la rupture de la chaîne.

Pour faire nos essais nous avons préparé 24 heures à l'avance une solution de 0,1 gr de quercitrine dans 50 cc d'eau bouillante, et après refroidissement nous avons alcalinisé avec 0,1 gr de

carbonate de magnésie. Cette flavone ainsi oxydée donne en présence de peroxydase les réactions suivantes:

Sol. de pyrocatéchine à 1 %	2 cc	
Sol. de peroxydase 1 %	10 gouttes	
flavone	5 gouttes	coloration jaune, puis orangé, puis rouge sale.

Sol. de pyrogallol 1 %	2 cc	
Sol. de peroxydase 1 %	10 gouttes	
Sol. de flavones	5 gouttes	coloration brune, puis dépôt du purpurogalline.

Sol. hydroalcoolique d'aloès Barbados	2 cc.	
Sol. de peroxydase 1 %	6 gouttes	
Sol. de flavones	5 gouttes	rapide coloration rouge intense.

Sol. légèrement acidifiée (HCl) d'amidon ioduré	2 cc	
Sol. de peroxydase 1 %	10 gouttes	bleu intense
Sol. de flavones	10 gouttes	

Sol. de benzidine légèrement acidifiée (HCl)	2 cc	
Sol. de peroxydase 1 %	10 gouttes	
Sol. de flavones	6 gouttes	bleu.

Emulsion de gaïac	2 cc	
Sol. de peroxydase 1 %	10 gouttes	
Sol. de flavones	10 gouttes	bleu.

Il est à remarquer que naturellement ni la peroxydase seule, ni la solution de quercitrine oxydée seule ne donnent ces réactions.

Les flavones peroxydées donnent dès lors, en combinaison avec la peroxydase (du raifort), les réactions caractéristiques des oxydases du type laccase.

A l'occasion de cette constatation nous nous sommes demandé si le peroxyde formé était du type hydroperoxyde ou du type éthyl hydroperoxyde

$$\left(R\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix} \quad \text{ou} \quad CH_3 - CH_2O - OH \right).$$

Pour résoudre cette question nous nous sommes servis du ferment catalase qui décompose si énergiquement l'eau oxygénée.

Nous avons vu que le système flavone peroxydée-peroxydase bleuit rapidement la solution légèrement acidifiée d'amidon ioduré. Mais si l'on fait agir sur ces flavones peroxydées 0,005 de catalase (en solution neutre) on voit la coloration de ce produit peroxydé diminuer et son action sur l'acide iodhydrique disparaître rapidement.

Amidon ioduré + flavone peroxydée + peroxydase:			coloration bleue.
»	+ catalase	1′	violet.
»	»	2′	violet faible.
»	»	3′	violacé léger.
»	»	5′	absence de coloration.

Même essai avec l'aloès de Barbados comme réactif.

a. Sans catalase			rouge intense.
b. Avec catalase, au bout de		1′	rose foncé.
»	»	2′	rose.
»	»	3′	rose pâle.
»	»	6′	rien.

De même avec le pyrogallol l'action peroxydante de la flavone peroxydée est fortement diminuée et retardée.

La catalase bouillie, dans ces mêmes essais n'a aucune action.

On sait depuis les travaux de Chodat et Bach que cette même catalase qui décompose si facilement l'eau oxygénée et dont nous venons de constater l'activité sur le peroxyde-flavone est sans action sur l'éthylhydroperoxyde. On pouvait se demander si cette inactivité provenait d'une absence d'affinité de la catalase pour l'éthylhydroperoxyde ou si ce dernier corps avait une action nocive sur le ferment. A cet effet nous avons comparé l'action de la flavone peroxydée et celle de l'éthylhydroperoxyde sur la catalase.

Dans une première expérience nous avons déterminé l'action de 0,1 gr de catalase sur 10 cc d'eau oxygénée et dans une seconde expérience l'action de 0,1 gr de catalase après contact d'une heure avec une solution de quercitrine peroxydée:

Temps de réaction	Catalase	Catalase avec flavone peroxydée
5 minutes	4,2 cc d'O dégagé	4,2 cc d'O dégagé
10 »	9,2 »	9,2 »
20 »	13 »	12,8 »
30 »	15,4 »	15,2 »
45 »	17,6 »	17,4 »
une heure	19,2 »	19,1 »

Il en résulte indubitablement que les flavones n'ont pas d'action nocive sur la catalase.

Mais si au lieu de prendre, dans l'expérience précédente, de la quercitrine peroxydée, on fait agir pendant une heure, puis pendant 24 heures, une solution d'éthylhydroperoxyde sur la catalase, on obtient des résultats bien différents.

Action de l'éthylhydroperoxyde ($CH_3 . CH_2O . OH$) sur la catalase:

0,005 de catalase traitée par 0,5 d'une solution d'éthylhydroperoxyde à 2,2 % (calculé en H_2O_2) pendant 1 heure ou 24 h, puis mis en contact, comme précédemment, avec une solution d'eau oxygénée à 1 %.

Temps	Catalase : inaltérée	Après 1 h	Après 24 h
10′	3,6	2	0,2
20′	5,2	3,2	0,6
30′	5,8	3,2	0,8
66′	6,6	3,2	1,2

oxygène dégagé après 10′, 20′, etc. en cc.

Ces expériences montrent que si la catalase n'est pas capable de décomposer l'éthylhydroperoxyde en dégageant de l'oxygène moléculaire, ce peroxyde a cependant une action sur le ferment qu'il altère plus ou moins.

Comme Chodat et Bach [1] l'ont démontré la peroxydase active aussi bien les peroxydes du type eau oxygénée que ceux du type éthylhydroperoxyde. La catalase au contraire ne dégage de l'oxygène moléculaire que de l'hydroperoxyde. Il semble donc,

[1] Bach, A. u. Chodat, R. *Untersuchungen über die Rolle der Peroxyde in der Chemie der lebenden Zelle.* IV. *Ueber Peroxydase*, Ber. d. d. Chem. Ges. Vol. 36, p. 600 (1903).

Chodat, R. et Bach, A. *Recherches sur les ferments oxydants*, Arch. des Sc. phys. et nat., IVe période, 17 (1904) 477-510.

puisque les flavones peroxydées sont décomposées par la catalase, sans que ces mêmes flavones aient une action nocive sur ce ferment, qu'on se trouve amené à considérer les flavones peroxydées (oxygénase) comme analogues au peroxyde d'hydrogène.

E. Joukowsky et H. Lagotala. — *Une vallée préwurmienne aux environs de la Sarraz.*

Si l'on suit la nouvelle route de Pompaples à Croy, on trouve plusieurs indices de l'existence d'une vallée préwurmienne plus profonde que la vallée actuelle et dont le fond est rempli par des dépôts glaciaires ou fluvio-glaciaires, reposant en partie sur la molasse aquitanienne, dont on voit cinq affleurements, d'une façon très nette, dans les tranchées de la route. Ces affleurements ont 80, 40, 40, 26 et 30 m de long soit au total 216 m. La distance des points extrêmes est, en ligne droite, de 880 m et l'altitude de la route varie, dans cet intervalle, entre 542 et 556 m. Au droit des points extrêmes les cotes du cours d'eau sont 510 et 525 m. Cette longue bande de molasse est donc près du fond de la vallée, tandis que les parois hauteriviennes qui en dominent les versants ont leur point culminant à 620 m d'altitude. Les couches qui forment ces parois (hauterivien calcaire) plongent, avec de très légères ondulations, de 2 à 4° vers le SE.

Nous avons constaté, dans la molasse, deux plongements différents (d'ailleurs difficiles à mesurer avec précision), l'un de 18° vers le N 17° E, l'autre de 21° vers le N 104° E, dans un affleurement situé en amont du précédent. Cette disposition des couches n'a aucun rapport avec l'allure tranquille de la pierre jaune des versants escarpés de la vallée. Nulle part, malheureusement, on ne voit le contact entre la molasse et son support.

Avant d'avoir examiné les choses de plus près, nous avions pensé nous trouver en présence d'une vallée pré-aquitanienne comblée par des dépôts molassiques; mais cette hypothèse ne serait compatible avec la tectonique de la région que si les marnes et les grès aquitaniens étaient horizontaux ou à peu près.