Propriétés diélectriques à 1MHz : des solutions de poly-DL-phénylalanine et de poly-L-gamma-glutamate de benzyle

Autor(en): **Marchal, J. / Lapp, Ch. / Spach, G.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences [1948-1980]**

Band (Jahr): **11 (1958)**

Heft 7: **Colloque Ampère**

PDF erstellt am: **24.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-738860

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

Propriétés diélectriques à 1MHz des solutions de poly-DL-phénylalanine et de poly-L-gamma-glutamate de benzyle

par J. Marchal, Ch. Lapp, G. Spach
Centre de Recherches sur les macromolécules, Strasbourg

Le poly-L-gamma-glutamate de benzyle (PGB) et la poly-DL-phénylalanine (PPA) sont des polypeptides synthétiques qui sont solubles dans des solvants non polaires ou faiblement polaires si les groupes >C=O et >N—H des fonctions amides portées par les macromolécules sont réunis par des liaisons hydrogènes intramoléculaires. Ces liaisons créent une structure macromoléculaire rigide, structure voisine de celle des batonnets qui est mise en évidence par les propriétés hydrodynamiques des solutions [1, 2]. Le modèle en hélice de Pauling et Corey [3] rend bien compte des dimensions ainsi mesurées.

L'étude des propriétés diélectriques des solutions de PGB et de PPA en fonction de la fréquence du champ électrique appliqué dans cette catégorie de solvants doit permettre de confirmer ces résultats et de mettre en évidence les différences entre ces solutions et les solutions de chaînes souples que forment les polymères usuels. Cependant on sait que dans les solutions de polypeptides, il se forme fréquemment des agrégats qui rendent difficile l'interprétation des résultats des mesures. La formation de liaisons hydrogènes entre les extrémités des macromolécules est vraisemblablement l'une des causes possibles de cette formation d'agrégats car une faible addition de diméthylformamide (DMF) ou, de préférence de formamide (F), permet de les éviter parfois totalement. Des mesures hydrodynamiques et des mesures de masse moléculaire M par diffusion de la lumière ont été effectuées sur des solutions de PGB et de PPA dans le benzène, le dioxane, le chloroforme purs et dans ces solvants avec 0,5% à 1% de DMF ou de F. Elles montrent que les agrégats existent à des degrés variables sauf dans le mélange chloroforme+F où l'état de dispersion moléculaire semble bien réalisé [1, 2]. L'importance des agrégats va en décroissant quand on range les solvants dans l'ordre: benzène — dioxane — benzène+1% DMF —

dioxane+1% F — chloroforme — chloroforme+0,5 ou 1% F. Les deux premiers ne sont utilisables que pour des échantillons de PPA dont M est inférieure à 70.000.

Une étude préliminaire des propriétés diélectriques des solutions des deux polypeptides était rendue nécessaire pour tenter de mettre en évidence l'effet des agrégats sur les résultats des mesures avant d'étudier ces propriétés en fonction du champ électrique. Nous avons donc mesuré au préalable la variation de la constante diélectrique ε des solutions en fonction de la concentration dans chaque solvant. Nous avons répété les expériences sur des échantillons différents pour mettre éventuellement en évidence la variation de l'effet des agrégats avec la masse moléculaire. L'appareil de mesure que nous avons utilisé fonctionne à 1 MHz sur le principe du battement de fréquences et a été décrit par ailleurs [4]. Il est spécialement conçu pour mesurer les faibles variations de la constante diélectrique ε des solutions en fonction de la concentration w que nous exprimons en grammes de soluté/100 g de solution. Ch. Lapp et G. Spach ont préparé respectivement différents échantillons de PPA dont M est comprise entre 25.000 et 140.000 et de PGB de masse moléculaire plus grande comprise entre 75.000 et 350.000.

L'expérience montre que l'augmentation de la constante diélectrique ε des solutions est proportionnelle à la concentration malgré la présence d'agrégats dans le domaine étudié, c'est-à-dire quand w varie de $1^0/_{00}$ à $1^0/_0$. Ceci permet de représenter simplement les résultats en portant dans le tableau 1 les valeurs du rapport $d\varepsilon/dw$ qui sont calculées en fonction de M et du solvant pour chaque polypeptide.

TABLEAU 1.

Poly-L-gamma glutamate de benzyle.

M	$d\varepsilon/dw$		
	Dioxane + 1 % F	Chloroforme ($CHCL_3$)	Chloroforme + 0,5 % F
75.000	4,33	37,6	57,9
135.000	—	—	26,2
210.000	2,82	—	18,8
260.000	2,84	—	11,8
335.000	2,78	—	11,3
375.000	2,76	7,29	9,2

Poly-DL-phénalanine

M	$d\varepsilon/dw$				
	Benzène	Dioxane	Benzène + 1 % DMF	$CHCl^3$	$CHCl^3$ + 1 % F
26.000	1,13	1,30	—	20,2	—
42.000	1,08	1,35	1,93	17,9	40,3
46.000	0,90	1,09	1,65	16,5	33,3
56.000	0,7	—	1,22	14,7	26,8
73.000	—	—	—	14,0	20,0
110.000	—	—	—	—	16,0
140.000	—	—	—	10,5	13,0

Interprétation des résultats.

On remarque tout d'abord que pour un solvant donné la valeur de $d\varepsilon/dw$ décroît quand M augmente. On ne peut attribuer cette variation à l'effet des groupes polaires terminaux des macromolécules car le degré de polymérisation des échantillons est trop élevé, particulièrement dans le cas du PGB. Il faut donc admettre que cette décroissance indique que la fréquence 1 MHz est située à la limite d'un domaine d'absorption diélectrique. La valeur de ε que nous mesurons n'est alors que la partie réelle ε' du pouvoir inducteur spécifique.

L'expérience montre aussi qu'une limite pour la variation de $d\varepsilon/dw$ est atteinte dans les différents solvants pour des valeurs de M d'autant plus grandes que la dispersion moléculaire est mieux réalisée. Les agrégats semblent donc jouer un rôle dans le mécanisme d'absorption dont nous soupçonnons l'existence.

En principe, si notre schéma est exact, la valeur de la composante de la polarisation d'orientation de chaque polypeptide qui subsiste quand la valeur limite de $d\varepsilon/dw$ est atteinte doit être sensiblement la même dans les solvants que nous utilisons. Par conséquent, les valeurs correspondantes des moments électriques encore existants, valeurs qu'on peut mesurer, doivent être très voisines en tenant compte toutefois des écarts produits par les différentes polarités et polarisabilités des solvants. Pour essayer de vérifier ce schéma selon un processus expérimental que nous avons déjà employé [4], nous avons calculé pour tous les échantillons en solution dans les différents solvants la valeur du rapport $\overline{\mu^2_{app}}/n$ où $\overline{\mu^2_{app}}$ est la valeur appa-

rente du carré moyen du moment électrique restant déterminée en solution et n le degré de polymérisation des macromolécules. Nous avons utilisé la méthode de Guggenheim et Smith [5, 6] qui néglige la faible polarité des solvants. Elle permet de calculer les moments électriques à partir des valeurs de $d\varepsilon/dw$ et du rapport dn/dw où n est l'indice de réfraction de la solution de concentration en poids w. Les résultats des mesures d'indice de réfraction effectuées avec un réfractomètre Pulfrich et ceux du calcul

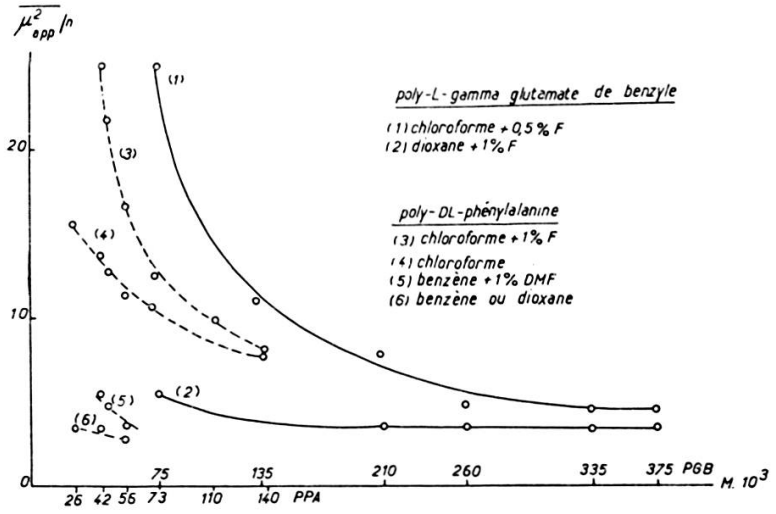

FIGURE - 1 -

de $\overline{\mu^2_{\text{app}}}/n$ exprimés en unités Debye sont groupés dans le tableau 2. Les valeurs des moments sont aussi représentées par les courbes de la figure 1.

Chaque courbe de la figure 1 correspond à un solvant donné et montre la variation de $\overline{\mu^2_{\text{app}}}/n$ de l'un des polypeptides en fonction de n. Les valeurs limites de $\overline{\mu^2_{\text{app}}}/n$ du PGB dans les différents solvants sont effectivement du même ordre conformément à nos prévisions. Les résultats obtenus avec la PPA sont moins nets car les valeurs des masses moléculaires sont trop faibles et trop voisines pour qu'ils puissent être extrapolés avec précision, compte tenu de l'erreur commise sur M déterminée par diffusion de la lumière. Cependant leur allure est comparable à celle des précédents. L'expérience montre qu'à degré de polymérisation égal, la valeur de $\overline{\mu^2_{\text{app}}}/n$ du PGB est systématiquement plus grande que celle de la PPA dans un même solvant. Ceci s'explique par la présence de groupements latéraux polaires dans le cas du PGB.

En conclusion, cette étude qui n'est qu'une étude préliminaire, montre que le PGB et la PPA possèdent en solution des propriétés diélectriques

TABLEAU 2.

Poly-L-gamma glutamate de benzyle.

M	Dioxane + 1 % F	Chloroforme	Chloroforme + 0,5 % F
		dn/dw	
	0,119	0,160	0,160
		$\overline{\mu^2_{app}}/n$	
75.000	5,54	17,5	24,90
135.000	—	—	10,90
210.000	3,37	—	7,69
260.000	3,41	—	4,62
335.000	3,32	—	4,36
375.000	3,29	2,90	3,44

Poly-DL-phénylalanine.

M	Benzène	Dioxane	Benzène + 1 % DMF	$CHCl^3$	$CHCl^3$ + 1 % F
			dn/dw		
26.000	0,100	0,150	—	0,140	—
42.000	0,086	0,150	0,08	0,100	0,100
46.000	0,080	0,140	0,07	0,096	0,096
56.000	0,080	—	id.	id.	id.
73.000	—	—	—	id.	id.
110.000	—	—	—	—	id.
140.000	—	—	—	id.	id.
			$\overline{\mu^2_{app}}/n$		
26.000	3,25	3,12	—	15,4	—
42.000	3,16	3,20	5,27	13,7	25,0
46.000	2,61	2,54	4,46	12,7	20,6
56.000	1,98	—	3,32	11,2	16,5
73.000	—	—	—	10,65	12,3
110.000	—	—	—	—	9,8
140.000	—	—	—	7,9	7,95

semblables. Elle confirme la grande analogie de structure de ces polypeptides qui a été mise en évidence par d'autres méthodes dans les mêmes solvants. Elle s'interprète si l'on admet la présence d'une bande d'absorption voisine de 1 MHz malgré la grande dilution des solutions et montre de ce fait l'existence d'un comportement très différent de celui des polymères en chaîne. Ce travail fragmentaire sera prochainement complété par les résultats d'une étude en fonction de la fréquence du champ électrique qui est actuellement en cours.

Nous remercions MM. les professeurs H. Benoit et Ch. Sadron pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à notre travail.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Doty, P., A. M. Holtzer, J. H. Bradbury, E. R. Blout, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1954, *76*, 4493.
   Doty, P., J. H. Bradbury, A. M. Holtzer, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1956, *78*, 947.
2. Lapp, Ch. J. Marchal, *C. R. Ac. des Sci.*, à paraître.
3. Pauling, L., R. B. Corey, *Proc. Nat. Acad. Sci. Wash.*, 1951, *37*, 241.
4. Marchal, J., H. Benoit, *Journ. Chim. Phys.*, 1955, *52*, 818.
5. Guggenheim, E. A., *Trans. Far. Soc.*, 1949, *45*, 714; 1951, *47*, 573.
6. Smith, J. W., *Trans. Far. Soc.*, 1950, *46*, 394.