Détermination de la courbe de distribution des longueurs de bâtonnets macromoléculaires en solution par absorption diélectrique : application à l'étude de la rigidité du poly-L--glutamate de benzyle en solution chloroformique

Autor(en): **Marchal, E. / Marchal, J.**

Objekttyp: **Article**

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

Band (Jahr): **14 (1961)**

Heft 10: **Colloque Ampère**

PDF erstellt am: **25.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-739595

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

Détermination de la courbe de distribution des longueurs des bâtonnets macromoléculaires en solution par absorption diélectrique. Application à l'étude de la rigidité du poly-L-γ-glutamate de benzyle en solution chloroformique

par E. Marchal et J. Marchal

Centre de Recherches sur les Macromolécules
6, rue Boussingault, Strasbourg (France).

Summary.

Poly-L-γ-benzyl glutamate macromolecules behave like rods in dilute chloroform solutions. Their rotation around a transverse axis is studied by means of dielectric absorption measurements. The length distribution curve of each sample is determined from the experimental absorption spectra in order to take account of the polydispersity of these samples in the calculation of l_0, the projection in the direction of the main axis of one monomer of the macromolecule. The value of l_0 rises when the degree of polymerization decreases, which seems to indicate a certain flexibility of the rod.

Nous avions montré, au précédent Colloque Ampèrc [1], que la courbe de distribution des temps de relaxation correspondant à un mécanisme d'absorption diélectrique peut être déterminée en utilisant les propriétés des produits de composition. Rappelons le principe de ce calcul.

Soit $\Delta\varepsilon_i'$ la contribution du constituant i à la variation $\Delta\varepsilon' = \varepsilon' - \varepsilon_\infty$ de la partie réelle du pouvoir inducteur spécifique dans le domaine d'absorption considéré. $\Delta\varepsilon_i'$ est une fonction du temps de relaxation τ_i du constituant i et de la pulsation ω du champ électrique:

$$\Delta\varepsilon_i' = \frac{A(\tau_i)\, d\tau}{1 + \omega^2\tau_i^2}$$

$A(\tau_i)$ désigne la contribution des constituants dont le temps de relaxation est compris entre τ_i et $\tau_i + d\tau$ à la constante diélectrique statique du milieu.

Si les pouvoirs inducteurs spécifiques sont additifs, en solution diluée par exemple,

$$\Delta\varepsilon' = \int_0^\infty \frac{A(\tau)\,d\tau}{1+\omega^2\tau^2}\,.$$

En posant $A(\tau)\,d\tau = \tau g(\tau)\,d\tau$

$$\omega = e^s$$
$$\tau = e^{-t}$$

on obtient l'expression:

$$\Delta\varepsilon'\omega = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{s-t}\,e^{-t}\,g(e^{-t})\,dt}{1+e^{2(s-t)}}$$

qui a la forme d'un produit de composition:

$$\varphi(s) = \Delta\varepsilon'\omega = \int h(s-t)\,p(t)\,dt$$

en écrivant

$$h(s-t) = \frac{e^{s-t}}{1+e^{2(s-t)}} \qquad \text{et} \qquad p(t) = e^{-t}\,g(e^{-t})\,.$$

Il existe une relation simple entre les transformées de Fourier

$\Phi(r)$, $H(r)$ et $P(r)$ de $\varphi(s)$, $h(s)$ et $p(t)$:

$$\Phi(r) = H(r)\,P(r)\,.$$

En effectuant la transformée de Fourier du quotient $\dfrac{\Phi(r)}{H(r)}$, on obtient la fonction $A(\tau)$ cherchée qui permet ensuite de calculer la fonction de distribution des τ si la relation entre $\Delta\varepsilon_0$ et τ est connue, c'est-à-dire la relation entre les paramètres et interactions moléculaires, la concentration et τ.

Nous avions développé cette méthode dans le cas des solutions diluées de macromolécules assimilables à des cylindres rigides de diamètre constant. Nous avions montré qu'elle permet de calculer facilement la courbe de distribution des longueurs des particules, qui est aussi celle de leurs masses moléculaires, lorsque ces longueurs sont suffisamment grandes et peu dispersées pour que, d'après Burgers [2], τ_i soit pratiquement proportionnel à l_i^3. Ce calcul est préférable à celui qui a été proposé par Wada [3] pour étudier ce problème. Il fournit en effet directement la courbe de dis-

tribution cherchée alors que la méthode de Wada consiste à vérifier la validité de courbes de distribution choisies à priori pour interpréter les résultats expérimentaux.

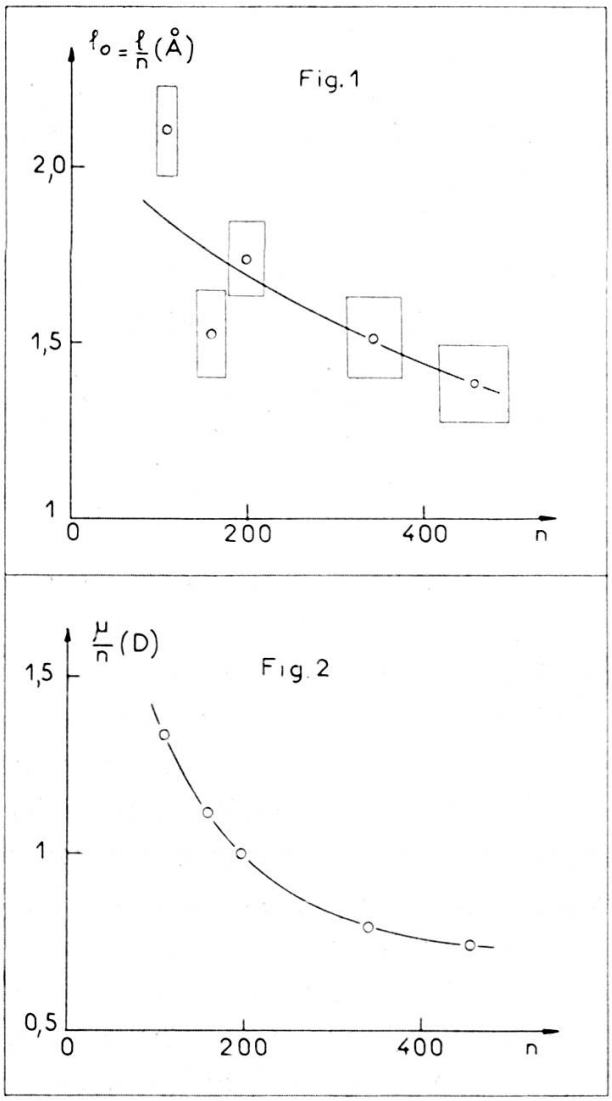
La courbe de distribution des longueurs est intéressante car elle permet de calculer n'importe quelle moyenne d'un paramètre moléculaire. Elle permet en particulier de calculer la valeur moyenne en poids de la longueur des macromolécules d'un échantillon de polymère. Le rapport de cette quantité au degré de polymérisation n obtenu par diffusion de la lumière qui est une moyenne en poids fournit, d'une manière rigoureuse, la valeur l_0 de la contribution d'une unité monomère à la longueur des bâtonnets; cette valeur est directement liée à la structure moléculaire.

Application à l'étude du poly-L-γ-glutamate de benzyle en solution chloroformique

Rappelons que dans le chloroforme, la spectrographie I.R. [4] met en évidence des liaisons H intramoléculaires entre les fonctions amides des macromolécules. Ce fait caractérise une structure polypeptidique du type hélicoïdal.

Dans le chloroforme et d'autres solvants, les mesures de la longueur des macromolécules par diffusion de la lumière et de leur viscosité intrinsèque [5], de l'absorption dipolaire que Wada et nous avons mise en évidence dans le domaine des basses fréquences du champ électrique [6], de l'effet Kerr [7], de la diffusion de la lumière dans un champ d'orientation [8], de la diffusion brownienne [9 et 5*c*], de la biréfringence d'écoulement [10] etc., et plus récemment les mesures de la diffusion centrale des rayons X [11] s'accordent toutes pour montrer que la structure héloïdale confère des propriétés de bâtonnets aux macromolécules de poly-L-γ-glutamate de benzyle. Il y a cependant désaccord au sujet de la valeur de l_0 (qui dépend du nombre d'unités monomères par tour d'hélice) puisque, par les rayons X, $l_0 \simeq 2$ Å et, par les autres techniques, $l_0 \simeq 1{,}5$ Å. On pourrait interpréter cette différence par le fait que les mesures de diffusion centrale des rayons X fournissent directement la masse d'un segment unitaire des bâtonnets sans faire appel, comme les autres méthodes, à la valeur de la masse moléculaire qui peut être faussée par d'éventuels agrégats en solution. La concordance entre les valeurs voisines de 1,5 Å trouvées par ces techniques dans différents solvants paraît cependant trop bonne pour que cette hypothèse puisse être retenue. Cette différence pourrait plutôt être due au fait que dans l'in-

terprétation des mesures de diffusion centrale des rayons X on n'a pas à tenir compte d'une éventuelle souplesse des bâtonnets. Si cette explication est correcte la valeur apparente de l_0 fournie par les autres méthodes devrait tendre vers 2 Å quand on opère sur des échantillons de degré de polymérisation suffisamment faible.



Nous avons réalisé cette expérience par absorption diélectrique sur cinq échantillons de poly-L-γ-glutamate de benzyle de masse moléculaire moyenne en poids comprise entre 24.000 et 100.000 en solution dans le chloroforme contenant 0,5% de formamide pour détruire d'éventuels agrégats. Les concentrations en poids comprises entre 3.10^{-4} et 12.10^{-4} étaient suffisamment faibles pour que les interactions macromoléculaires

soient négligeables. Les résultats obtenus sont représentés par les deux courbes ci-contre.

On voit, sur la figure 1, que la valeur apparente de l_0 augmente effectivement quand le degré de polymérisation décroît et qu'elle tend vers une limite, difficile à préciser, qui pourrait être 2 *Å*. La variation parallèle de μ/n portée sur la figure 2 est compatible avec celle de l_0. Toutefois, nous pensons que des mesures ultérieures sur d'autres échantillons et l'étude similaire dans d'autres solvants sont encore nécessaires avant qu'il nous soit possible d'affirmer que la structure hélicoïdale du poly-L-γ-glutamate de benzyle est effectivement douée d'une certaine souplesse en solution qui permettrait d'expliquer le désaccord entre les résultats de la diffusion centrale des rayons X et les méthodes hydrodynamiques.

RÉFÉRENCES

1. Marchal, E. et J. Marchal, Colloque Ampère, Pise, *Arch. Sc.*, Genève, 1960, fasc. spécial, p. 82.
2. Burgers, J. M., *Verband der Kon. Nederl. Akad. v. Wetensch. Afd. Natuurk.* (Eerste Sectie) Dl, 16, nº 4, chap. 3, p. 15.
3. Wada, A., *J. Chem. Phys.*, *31* (1959), p. 495.
4. Ambrose, E. J. and A. Elliott, *Proc. Roy. Soc.*, A *205* (1951), 47.
5. a) Doty, P., J. H. Bradbury and A. M. Holtzer (1956), *J. Am. Chem. Soc.*, *78*, 947;
   b) Yang, J. T., *J. Am. Chem. Soc.*, *80* (1958), 1783;
   c) Spach, G., Thèse, Strasbourg (1960).
6. Wada, A., *J. Chem. Phys.*, *29*, (1958) 674; *30* (1959), 328; *30* (1959), 329.
   Marchal, E. et J. Marchal, *C. R. Ac. Sci.*, *248* (1958), 100.
   Colloque Ampère, Londres, *Arch. Sc.* Genève, 1959, fasc. special, *12*, p. 24.
7. Tinoco, I., *J. Am. Chem. Soc.*, *79* (1957), 4336.
   Boeckel, G., Diplôme d'Etudes Supérieures, Strasbourg (1960).
8. Wallach, M. et H. Benoit, Colloque IUPAC, Montréal (1961).
9. Freund, L., Thèse, Strasbourg (1961).
10. Yang, J. T., *J. Am. Chem. Soc.*, *80*, (1958) 5139.
11. Luzzati, V., M. Cesari, G. Spach, F. Masson et J. M. Vincent, *J. Mol. Biology.* (sous presse).

DISCUSSION

M. Kästner: Wie ich Ihrer Arbeit entnehmen konnte, haben Sie zur Deutung Ihrer sehr schönen dielektrischen Untersuchungen die Theorie von Perrin bzw. Burgers herangezogen, wobei das Makromolekül durch ein Ellipsoid dargestellt wird, dessen Längsachse dem Polymerisationsgrad proportional ist. Ich möchte

Sie nun fragen, haben Sie Ihre Messergebnisse schon einmal mit der Theorie von Zimm (*J. chem. Phys. 24* (1956), 269) verglichen? Diese Theorie gestattet zwar nicht die Absolutbestimmung von l_0, da in ihr als Parameter die Zahl der monomeren Einheiten, die ein Segment bilden, eingeht. Die von Ihnen experimentell gefundene Abhängigkeit der Relaxationsfrequenz und des Dipolmoments vom Polymerisationsgrad scheint sich nach meiner Ansicht jedoch durch diese Theorie besser beschreiben zu lassen.

J. et E. Marchal: On sait que ces polypeptides ont une configuration helicoïdale stabilisée par des liaisons hydrogène intramoléculaires. Cette configuration donne une grande rigidité aux macromolécules qui se comportent pratiquement en solution dans le chloroforme et quelques autres solvants comme des cylindres.

Les nombreuses mesures hydrodynamiques citées dans le texte prouvent ce comportement. Le modèle de la chaîne souple utilisé par Zimm n'est donc pas applicable à de tels polymères.