

Les corps à poids moléculaire élevé : et leurs relations avec les problèmes biologiques

Autor(en): **Meyer, Kurt H.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **19 (1937)**

PDF erstellt am: **11.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-741818>

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.

LES CORPS A POIDS MOLÉCULAIRE ÉLEVÉ

ET LEURS RELATIONS

AVEC LES PROBLÈMES BIOLOGIQUES ¹

PAR

Kurt H. MEYER

(avec 7 fig.) ²

En conformité à l'usage de notre Société, j'ouvre les séances de l'année par une conférence consacrée au domaine de mes travaux personnels. Je vous parlerai de la portée biologique de certaines recherches, consacrées à la chimie et à la physique des corps à poids moléculaire élevé, recherches auxquelles j'ai participé ces dernières années.

Les recherches des deux dernières décennies ont permis de compléter les formules stœchiométriques de la chimie par des modèles spatiaux. Aujourd'hui, nous connaissons exactement la structure du sel marin et nous pouvons préciser la grandeur et les distances réciproques des ions formant ce sel. De même, la structure de toute une série de substances organiques a été déterminée avec précision si bien que, non seulement la position des molécules dans les cristaux formés par ces substances a pu être définie exactement, mais qu'on a pu même faire des

¹ Conférence faite à la Société de physique et d'histoire naturelle de Genève dans sa séance du 21 janvier 1937.

² Les figures 2, 3, 4 et 5 ont été reproduites avec l'autorisation gracieuse de la rédaction des *Helvetica Chimica Acta*, Bâle, la figure 7 avec celle de la Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig.

constatations concernant la forme des molécules dont la réunion constitue le cristal; en d'autres termes, nous pouvons actuellement représenter par des modèles spatiaux même des corps organiques à formule compliquée. La figure 1 vous présente, à titre d'exemple, le modèle spatial du glucose.

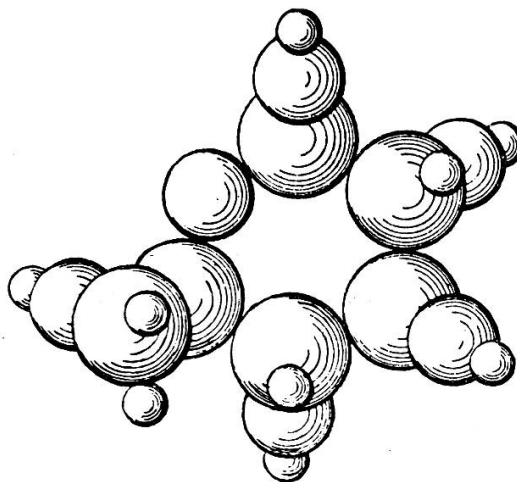


Fig. 1.

Modèle spatial du β glucose.

Les résultats de ces recherches nous ont encouragés à essayer de préciser les formules chimiques de combinaisons à longues chaînes, telles que la cellulose, à l'aide de notions spatiales. Après une tentative analogue de Sponsler, mais dont le modèle était en désaccord avec le comportement chimique, notre travail¹ a été couronné de succès, en particulier en ce qui concerne la cellulose; aujourd'hui, nous pouvons la représenter par un modèle spacial qui permet d'expliquer à la fois les interférences röntgenographiques que produit la fibre de la cellulose et les propriétés physiques et chimiques du fil de cellulose. La figure 2 représente le modèle de la cellulose que nous avons proposé il y a quelques années¹, la figure 3 celui d'un groupe cellobiosique (formé de deux restes de glucose). Vous constaterez que deux chaînes formées d'une succession de restes de glucose, orientées dans le même sens traversent

¹ MEYER et MARK: *Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe*. Leipzig, 1930.

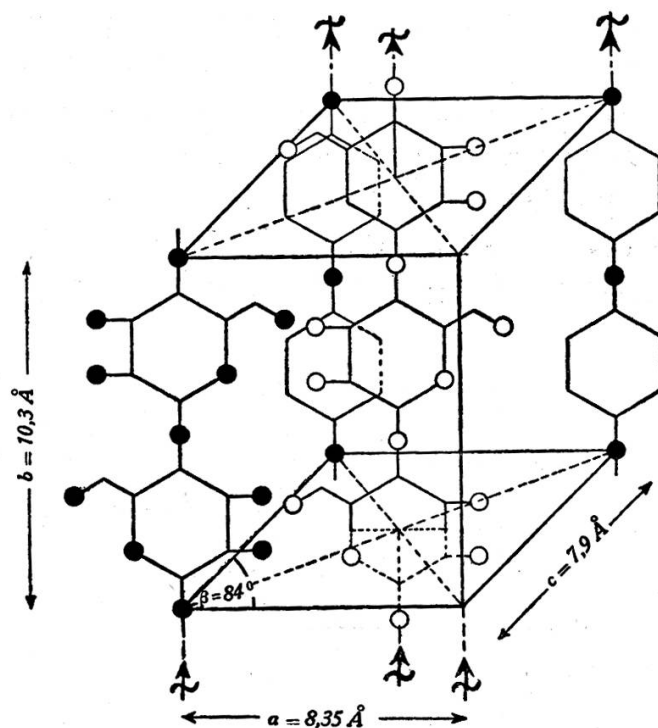


Fig. 2.

Cellule élémentaire de la cellulose native d'après Mark et Meyer.

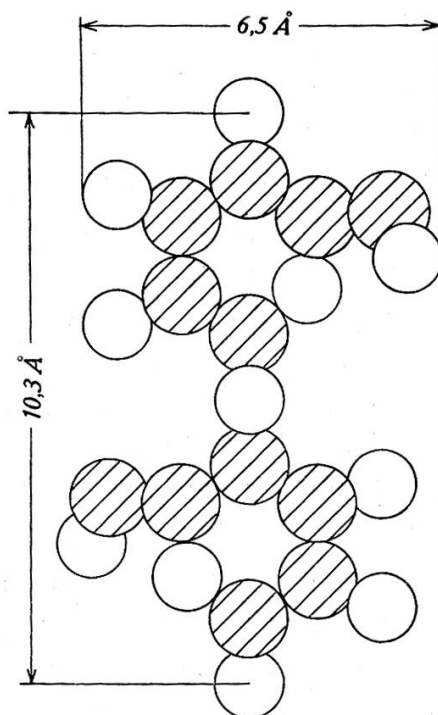


Fig. 3.

Modèle du reste de cellobiose.

la maille élémentaire du cristallite de cellulose. L'analyse aux rayons X n'avait pas permis de trancher la question de savoir si les deux chaînes étaient orientées *dans le même sens* ou *dans des sens opposés*. Comme le phénomène de la croissance est évidemment polaire, nous avons donné la préférence à la première de ces deux alternatives.

Des travaux récents exécutés par M^{lle} Misch¹ à l'Ecole de

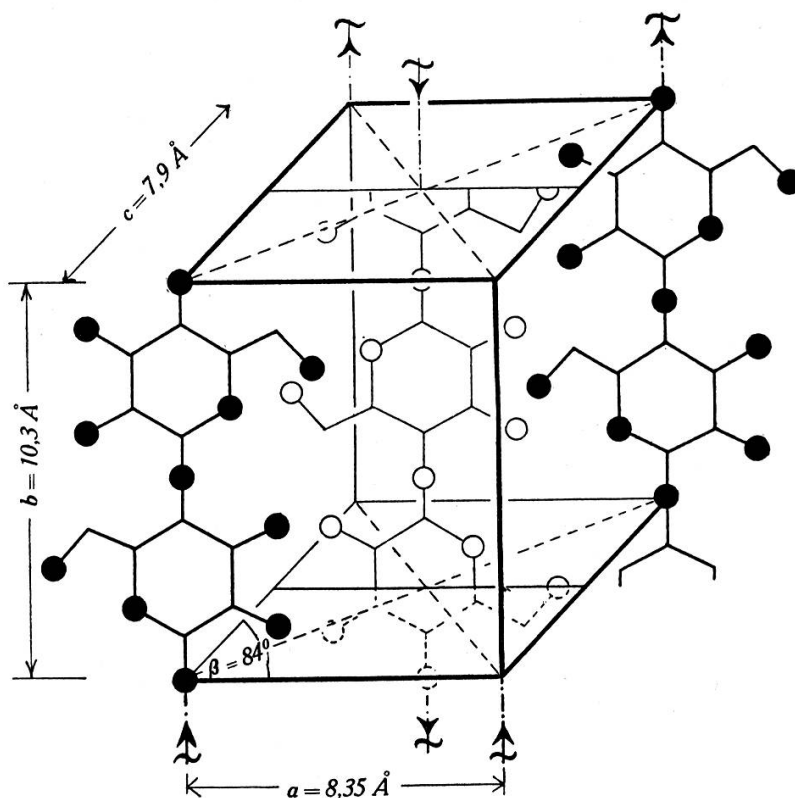


Fig. 4.

Cellule élémentaire de la cellulose d'après le nouveau modèle de Meyer et Misch.

Chimie de Genève ont montré cependant que l'ancien modèle devait être remplacé par un autre représenté dans la figure 4. C'est là un fait qui pourra intéresser plus tard peut-être le savant qui étudiera le phénomène de la croissance. Nous voyons que, dans la formation d'une fibre de cellulose, les restes de glucose ne sont pas tous agrégés dans la même orientation, mais en directions opposées.

¹ *Helv. Chim. Acta* **20**, 232 (1937).

Cette nouvelle constatation est le résultat de recherches röntgenographiques très précises. Ces recherches nous donnent encore d'autres renseignements sur la grandeur des unités submicroscopiques dont se compose la fibre macroscopique. En effet, les chaînes de cellulose forment des faisceaux allongés d'une épaisseur d'environ $\frac{1}{150} \mu$, faisceaux qu'on appelle des micelles. La longueur de ces micelles dépasse $\frac{1}{10} \mu$ et peut atteindre des dimensions macroscopiques. Les atomes de chaque micelle sont disposés en un réseau spatial déterminé, si bien que l'on désigne quelquefois ces micelles par le terme de cristallites. L'agrégation de ces micelles allongées, orientées parallèlement à la direction de la fibre, constitue la fibre macroscopique.

Un point sur lequel on était passablement dans le vague, c'est précisément cette agrégation des micelles en fibres. Nous pouvons admettre qu'il existe entre les micelles individuelles des lacunes dans lesquelles de l'eau ou des matières colorantes pourront s'accumuler, car nous savons que lorsqu'une micelle se colore ou lorsqu'elle s'imprègne d'humidité, sa structure interne n'est absolument pas modifiée malgré la pénétration de ces substances — eau ou matière colorante — à l'intérieur de la fibre. Une recherche récente de Frey-Wyssling¹ exécutée à Vienne vient de tirer ce point au clair. Ce savant a pu provoquer le dépôt d'or dans ces lacunes en immergeant une fibre dans des solutions de sel d'or, et il a pu mesurer, à l'aide des rayons X, la forme et la grandeur de ces dépôts d'or (diamètre de 50-100 Å). Les lacunes se trouvent être sous-microscopiques; elles sont fusiformes et sont orientées dans le sens de la fibre et forment un système capillaire dans la fibre.

On a pu ainsi développer un tableau morphologique complet de la fibre de la cellulose à toutes les échelles de grandeur à partir de l'atome jusqu'à la fibre visible au microscope. En étudiant un produit quelconque, le morphologiste s'arrête en général lorsque ses dimensions sont inférieures à $\frac{1}{10} \mu$ et renonce à vouloir décrire morphologiquement des détails

¹ *Naturwiss.* 25, 79 (1937).

inférieurs à cet ordre de grandeur. Dans le cas que je vous ai cité, on a pu combler pour la première fois la lacune entre ce que donne l'image microscopique d'une part et, d'autre part, l'atome dont nous connaissons parfaitement les dimensions. Nous pouvons maintenant donner une description morphologique de la chaîne de la cellulose, tout comme nous pouvons le faire pour la micelle ou pour les fibrilles formées de micelles ou la fibre cellulosique elle-même.

Le nombre de cas où la morphologie sous-microscopique a pu être développée aussi complètement que pour la cellulose est

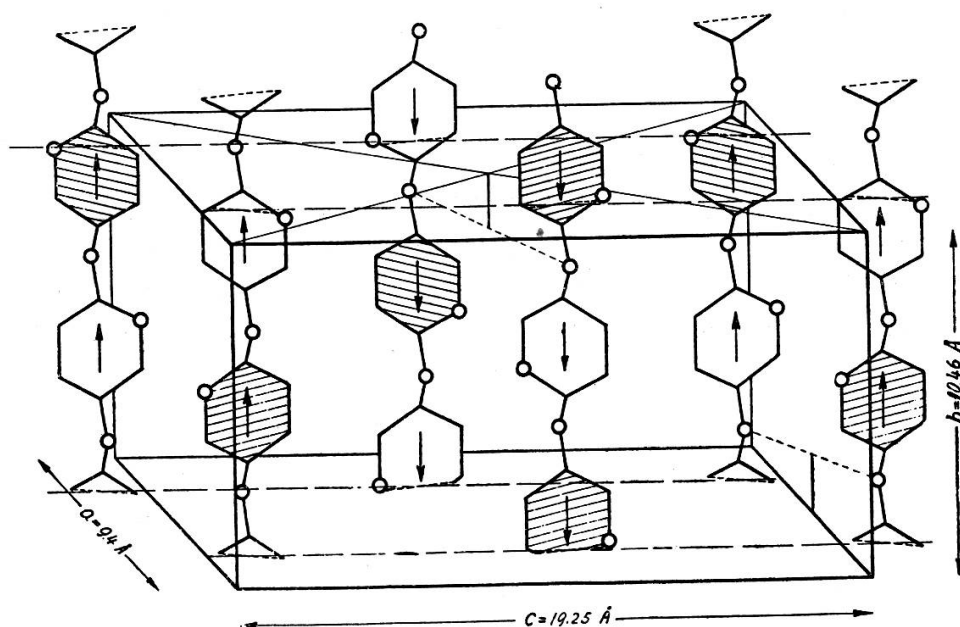


Fig. 5.

Arrangement des restes chitobiose dans la cellule élémentaire de la chitine, d'après K. H. Meyer et Pankow.

malheureusement très restreint. Nous savons seulement dans le cas de la chitine, par des recherches roentgenographiques, que cette substance a une structure tout à fait analogue à celle de la cellulose. Dans la figure 5, vous voyez l'arrangement des chaînes de chitine dans leur agrégation en micelles de chitine, qui forment à leur tour une fibre de chitine (tendon de langouste).

Il serait du plus haut intérêt pour la biologie si l'on pouvait obtenir des renseignements analogues, précis, sur la structure

sous-microscopique des matières protéiques, en particulier des fibres protéiques telles que les fibres tendineuses, musculaires, des fibres d'élastine. Malheureusement, il s'agit ici de cas beaucoup plus compliqués et il y a peut-être avantage à signaler ici d'abord des travaux de recherches dont a fait l'objet la soie naturelle, corps de constitution chimique assez bien connue. Dans la soie, on constate la présence de cristallites formés (voir figure 6) de chaînes de polypeptides orientées

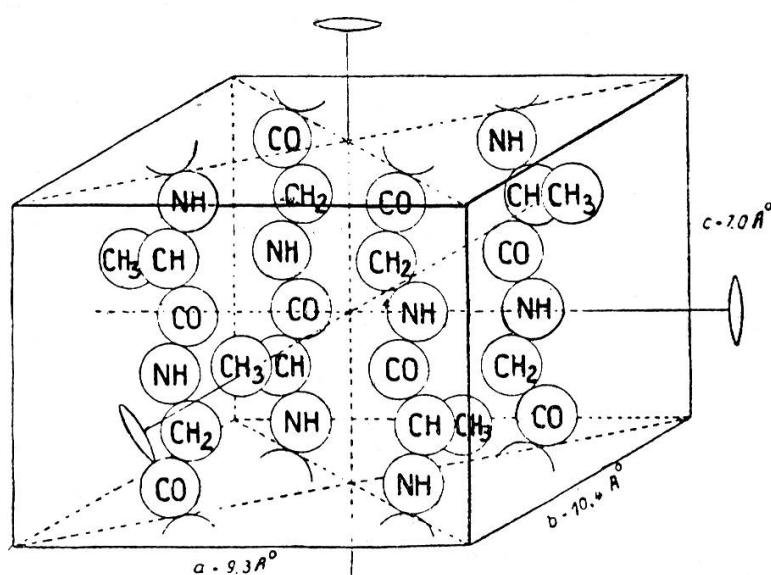


Fig. 6.

Cellule élémentaire de la soie.

dans le sens du fil de soie¹. Mais on ne peut pas, par exemple à l'aide de dissolvants, séparer dans la soie le constituant dont l'analyse aux rayons X révèle l'état cristallisé (cristallites formés uniquement de restes glycyliques et alanyliques), et la substance non cristallisée qui contient les restes des autres acides aminés. Nous en tirerons la conclusion que la micelle cristalline enrobée dans une substance amorphe est en liaison chimique avec cette substance amorphe. Cette conclusion peut aussi être exprimée de la façon suivante: les longues chaînes protéiques possèdent, sur une partie de leur trajet, la structure

¹ *Ber. der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **61** (1934), 1928.

régulière des polypeptides glycy-alaniniques. Dans ces parties, les atomes occupent des positions définies par un réseau régulier, tandis que les autres parties des chaînes forment des substances amorphes. Nous verrons plus loin que cette cristallisation partielle d'une chaîne n'est nullement un phénomène exceptionnel. Les tendons et les muscles auront une structure analogue; on y trouve des chaînes protéiques formant, sur une partie de leur trajet, des cristallites et agrégées en chaînes parallèles à la direction de la fibre. Ce principe général de structure se retrouve encore dans les poils et les plumes d'après des travaux d'Astbury ¹.

D'après sa nature même, l'analyse aux rayons X ne peut donner des résultats précis que lorsqu'on a affaire à des substances dans lesquelles les mêmes groupements se retrouvent répétés au moins cinq à six fois dans chacune des trois dimensions. Des arrangements moins réguliers, par exemple des chaînes parallèles mais non identiques entre elles, ne donneront pas d'effets roentgenographiques interprétables. Mais, dans ces cas, on peut pénétrer un peu en avant dans le mystère de la constitution de ces corps à l'aide de l'étude de la biréfringence. La plupart des objets à développement fibrillaire ou à développement en plans présentent une certaine biréfringence, c'est-à-dire que la réfraction dans une direction déterminée est différente de celle dans les deux autres. On peut constater par exemple que dans la gaine myéline des nerfs, la réfraction dans le plan normal à l'axe du nerf est plus grande que dans la direction de cet axe. Si nous connaissons tant soit peu la constitution chimique du corps en question, et si nous pouvons étudier sur un substratum approprié la relation entre la biréfringence et l'orientation des molécules pour cette substance, l'étude de la biréfringence, dans le cas du produit biologique, nous permettra souvent de préciser jusqu'à un certain point l'arrangement des atomes et des molécules dans ces produits. Dans des fils formés de substances lipoïdiques, c'est-à-dire de substances telles que celle qui forme la gaine myéline, on peut constater par les rayons X que les molécules sont orientées

¹ *Proc. Royal Society, A*, **871**, 150 (1935).

normalement à la direction du fil (Thiessen ¹). (Voir figure 7.) La réfraction dans le sens de l'axe des molécules, donc normalement à l'axe de fibre, est plus grande que dans l'axe de la fibre. Nous en pouvons tirer la conclusion que, dans la gaine myéline, les chaînes des matières grasses sont également orientées normalement à la direction du cylindre-axe ².

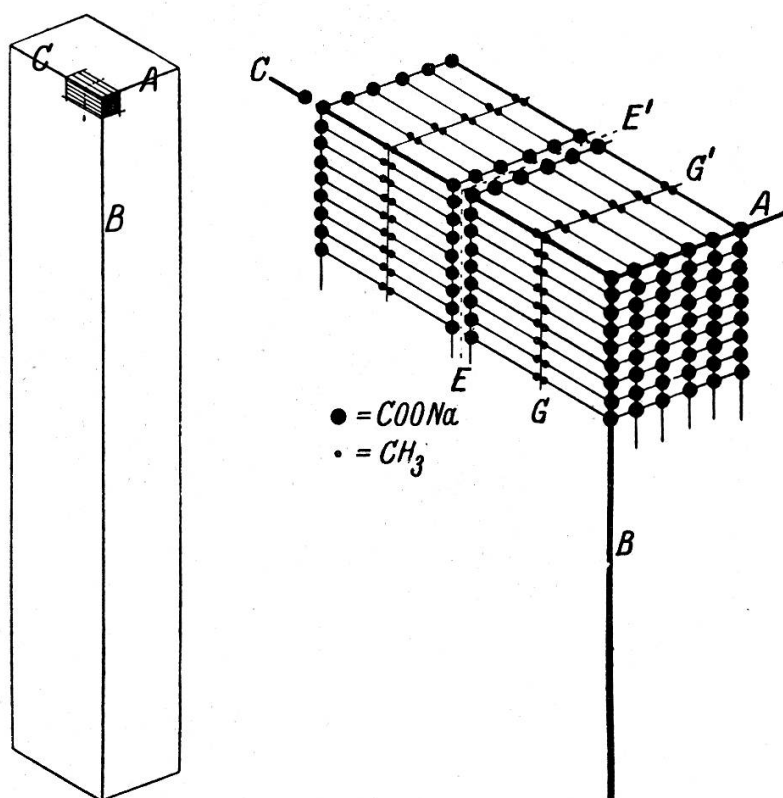


Fig. 7.

Arrangement des molécules d'oléate de soude par rapport à l'axe B d'un fil.

J'ai voulu vous montrer que, dans de nombreux cas, on a pu établir un lien entre la molécule bien définie au point de vue morphologique et les propriétés morphologiques d'un objet, telles que le microscope nous les révèle.

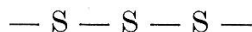
Après les morphologistes, je voudrais maintenant m'adresser aux physiologistes.

¹ *Z. Phys. Chem.*, A, **156**, 435 (1931).

² *Umschau*, 1932, n° 20.

Les fonctions physiologiques obéissent aux lois fondamentales de la physique et de la chimie. La force que peuvent développer nos membres obéit aux lois du levier; mais on n'aurait jamais pu découvrir les lois du levier par la seule étude de l'objet anatomique. Pour cette étude, au contraire, on a construit artificiellement des leviers. D'une manière analogue, je crois que nous sommes autorisés à étudier une matière artificielle lorsque nous voulons avoir, au moins provisoirement, une réponse à la question suivante: quelles sont les lois qui déterminent le comportement mécanique des tissus, par exemple de fibres élastiques, de tissus musculaires, etc. ? Nous connaissons fort bien les propriétés des solides, de même que celles des liquides, mais nous connaissons encore fort mal les propriétés de produits qui ne se trouvent ni à l'état solide et cristallisé, ni à l'état liquide. Nous avons donc étudié une substance qui possède de l'homogénéité chimique et dont la position intermédiaire entre les liquides et les solides rappelle la consistance particulière de tissus biologiques; c'est le caoutchouc ¹. Une déformabilité élastique très marquée, telle qu'elle est caractéristique du caoutchouc, se retrouve aussi dans d'autres substances représentant des corps très variés au point de vue chimique. Ce que toutes ces substances ont de commun, c'est la formation de leurs molécules de très longues chaînes. On peut subdiviser les substances à élasticité élevée en deux groupes. Le premier groupe est caractérisé par une structure parfaitement régulière. On y trouve notamment:

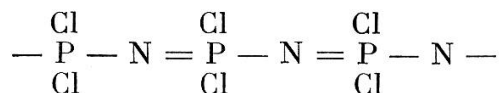
le soufre ²:



le sélénium:



le chlorure de polyphosphorenitrile ³:



¹ *Kolloidzeitschr.*, **59**, 208 (1932); *Helv. Chim. Acta*, **18**, 570 (1935).

² *Helv. Chim. Acta*, **17**, 1081 (1934).

³ *Helv. Chim. Acta*, **19**, 930 (1936).

la gutta percha,
 l'alcool polyvinylique ¹,
 le disulfure d'éthylène polymérisé (thiokol du commerce).

Dans le deuxième groupe, on trouve des substances de structure moins régulière, par exemple les caoutchoucs synthétiques et les fibres élastiques. Les propriétés de ces substances se distinguent d'une manière tellement marquée de celles des liquides et des corps solides, et l'on peut si bien les interpréter, qu'il nous semble indiqué de parler d'un état d'agrégation particulier, l'état *gommoïdal*. Nous pouvons nous orienter sur cet état à l'aide de l'analyse thermodynamique du travail fourni par la contraction d'un fil de caoutchouc tendu. On sait que l'énergie libre F , égale par définition au travail, peut être décomposée en deux termes, un terme d'énergie et un terme d'entropie $F = E - T.S$.

Les données nécessaires pour l'analyse de cette équation peuvent être déterminées le plus facilement par la mesure de la relation entre la force K exercée par du caoutchouc étiré, en équilibre avec la force qui l'étire, et la température T . Nous avons alors les relations suivantes:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T = K = \left(\frac{\partial E}{\partial l}\right)_T + T \left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_l$$

$$\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_l = - \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T$$

(l = longueur, E = énergie interne, S = entropie).

Ces équations font voir que lorsque la force est proportionnelle à la température absolue, la dérivée partielle $\frac{\partial E}{\partial l}$ s'annule, c'est-à-dire que le changement de longueur ne s'accompagne d'aucune variation de l'énergie. Cela signifie que l'ensemble de l'énergie libre est fournie par le terme d'entropie et que lorsque cette énergie fournit du travail, l'équivalent de ce travail est puisé sous forme de chaleur dans l'entourage. Or, de la relation entre l'entropie et la probabilité d'un arrangement ordonné,

¹ HALLE, *Naturwiss.*, **23**, 45 (1935).

il découle que la contraction s'accompagne de la transformation d'une orientation de degré supérieur des atomes ou des parties de molécules en une orientation de degré inférieur. Une *dés-orientation* provoque une contraction. Si cette désorientation ne peut se faire que lors d'une contraction, cela signifie que les particules subissant la désorientation sont liées les unes aux autres par des liaisons fixes dans le sens de la direction de l'étirage; s'il en était autrement, ces particules pourraient se désorienter sans effet mécanique intercurrent, tout comme les dipôles d'un liquide qui ont été orientés par l'action d'un champ électrique.

Une deuxième conclusion s'impose encore: les parties de molécules qui changent d'orientation et qui appartiennent à des chaînes voisines doivent pouvoir glisser les unes sur les autres. Nous pouvons maintenant définir l'état d'agrégation du caoutchouc et des corps analogues, que nous appellerons état «gommoïdal», de la façon suivante: il s'agit d'atomes ou de groupes d'atomes qui, dans une dimension, sont liés aux atomes ou groupes d'atomes voisins par des liaisons de même nature que celles qui existent dans les solides. Dans les deux autres dimensions, par contre, les atomes ou groupes d'atomes ne sont liés à leurs voisins que par des liaisons telles qu'elles se trouvent dans les liquides dont ils conditionnent le faible frottement intérieur.

Nous pouvons finalement tirer la conclusion que toutes les fois que nous rencontrerons dans un substratum, même s'il n'est pas bien défini au point de vue chimique, les propriétés thermo-élastiques d'un corps gommoïdal, nous devons nécessairement conclure à la présence de ces longues chaînes moléculaires.

Les recherches faites par M. Ferri¹ sur les propriétés thermoélastiques de ligaments élastiques ont permis de constater que leurs éléments constitutifs doivent se trouver à l'état gommoïdal. En d'autres termes, un ligament élastique doit présenter de longues chaînes non orientées (chaînes protéiques), qui s'orientent sous l'influence de l'étirage. Une

¹ *Pflügers Archiv*, **238**, 78 (1936).

recherche récente, faite par M. Picken¹, a montré que, dans le muscle à l'état de repos, on trouve un arrangement analogue pour les éléments de structure qui conditionnent les propriétés de solidité mécanique du muscle sur toute sa longueur.

Les recherches faites sur des représentants des corps gommoïdaux du premier groupe ont montré que ces substances, étirées, présentent des interférences cristallines (Katz²). Cette cristallisation s'accompagne d'un dégagement de chaleur latente de fusion (Hock³). On peut faire une analyse de ces corps gommoïdaux partiellement cristallisés, non seulement au moyen des rayons X, mais encore par l'étude de leurs propriétés thermo-élastiques. Cette dernière étude montre que la contraction s'accompagne d'un accroissement de l'énergie interne. La tendance des particules orientées à passer dans un état désorienté est tellement marquée que, non seulement il n'y a pas production de travail extérieur, mais qu'il y a même absorption de chaleur prise de l'entourage, c'est-à-dire absorption de la chaleur latente de fusion, puisque au cours de la contraction les domaines cristallisés disparaissent. Cette cristallisation d'une nature particulière ne résulte pas de la formation de cristallites à surfaces définies; elle résulte au contraire de la juxtaposition de portions de chaînes, qui crée ainsi des domaines à orientation réticulaire. Une constatation qui me semble présenter un intérêt considérable pour la physiologie est la suivante: dans le muscle au repos, on trouve également des domaines cristallins dont l'étendue par rapport aux domaines amorphes varie en fonction de la température et du degré d'étirage. Signalons finalement que l'étude du muscle contracté montre que son état d'agrégation a changé. Son comportement thermo-élastique n'est plus celui d'un gommoïde, mais bien celui d'un corps solide. Lors de l'étirage, certains atomes quittent leurs positions d'équilibre (« creux de potentiel ») pour y retourner lorsque la force extérieure disparaît. De la sorte, l'étirage produit une augmentation de

¹ Kurt H. MEYER, L. E. R. PICKEN, *Proc. Royal Society*, B **124**, 29 (1937).

² *Naturwiss.*, **13**, 411 (1925).

³ *Kolloidzeitschr.*, **35**, 40 (1924).

l'énergie interne, comme pour n'importe quel corps solide obtenu, tandis que nous avons vu plus haut que l'étirage des corps gommoïdaux laisse ou bien l'énergie interne constante, ou produit même sa diminution, alors qu'il s'agit d'un corps capable de cristalliser. Nous voyons donc qu'à l'état contracté le muscle se trouve dans un état différent de celui qu'il présente à l'état de repos; les liaisons lâches entre les parties des diverses chaînes, qui sont du genre des liaisons qui interviennent entre les molécules d'un liquide, sont remplacées par des liaisons plus stables. Il faut donc que les chaînes aient subi des modifications chimiques qui expliqueraient la modification des valences secondaires qui a dû intervenir.

J'espère avoir pu vous montrer que l'étude des corps de poids moléculaire élevé éclaire d'un jour nouveau un certain nombre de problèmes de la physiologie; mais dans ce domaine, seule la collaboration des biologistes, des chimistes et des physiciens permettra d'avancer. C'est là précisément la raison qui m'a poussé à exposer les résultats de ces recherches dans un milieu dans lequel des savants représentant les disciplines les plus diverses se trouvent réunis.
