

Relaxation diélectrique dans les solutions de polypeptides synthétiques

Autor(en): **Marchal, Eve / Marchal, Jean**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **12 (1959)**

Heft 8: **Colloque Ampère : Maxwell-Ampère conference**

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-739091>

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.

Relaxation diélectrique dans les solutions de polypeptides synthétiques

Eve MARCHAL et Jean MARCHAL

Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg

Les polypeptides peuvent avoir différentes structures qui dépendent de la nature et de la position du radical R porté par l'atome de carbone asymétrique du motif monomère $\text{—CO—C}^*\text{HR—NH—}$ et aussi des traitements physico-chimiques subis par les échantillons. On sait que ces structures sont classées en trois groupes principaux: les structures de type α où des liaisons H intramoléculaires réunissent les fonctions amides des macromolécules, les structures de type β où ces liaisons sont intermoléculaires et celles du type classique de la chaîne statistique quand ces liaisons n'existent pas. Dans ce travail nous exposerons les premiers résultats d'une étude de la relaxation diélectrique concernant la structure α des polypeptides synthétiques en solution dans des solvants organiques non conducteurs. Nous considérerons successivement le cas d'un polypeptide « L »: le poly-L-gamma-glutamate de benzyle et celui d'un polypeptide « DL »: la poly-DL-phénylalanine.

1. *Etude des solutions de poly-L-gamma-glutamate de benzyle dans le chloroforme + 0,5% de formamide.*

Il est intéressant de déterminer si la structure de type α du poly-L-gamma-glutamate de benzyle mise en évidence en solution dans les solvants organiques non conducteurs par l'étude de la spectrographie I.R. est identique à la structure de même type existant à l'état solide et qui est bien définie par le modèle en « hélice α » de L. Pauling et R. B. Corey [1]. P. Doty et ses collaborateurs [2] ont montré que les macromolécules de poly-L-gamma-glutamate de benzyle ont un comportement viscosimétrique de bâtonnet dans ces solvants.

Il semble bien que ce résultat confirme l'identité des deux structures α . On sait, en effet, que le modèle en hélice valable pour de nombreux polypeptides « L » étudiés à l'état solide par diffraction des rayons X, est caracté-

térisé par une configuration hélicoïdale des macromolécules maintenue rigide par des liaisons H régulièrement établies entre le groupe CO de chaque fonction amide et le groupe NH de la 3^e fonction qui suit dans les macromolécules.

Nous allons montrer que ce comportement est confirmé par l'étude de l'absorption diélectrique aux basses fréquences dans ces solutions. Dans ce but nous avons utilisé le comparateur d'admittances mis au point par A. Lebrun et R. Liebaert [3]. Cet appareil s'est révélé très pratique, car il permet de compenser la conductibilité non négligeable des solutions de polypeptides. Nous disposons de trois fractions de polymères dont les masses moléculaires étaient égales à 76.000, 135.000 et 250.000. Les mesures ont été effectuées à 25° C à des concentrations en volume voisines de 0,5, 1 et 2% dans le chloroforme contenant 0,5% de formamide pour éviter la formation d'agrégats [8]. Les résultats ont été représentés par les diagrammes de Cole et Cole: $\epsilon'' = f(\epsilon')$, les diagrammes linéaires: $\epsilon' = f(\omega\epsilon'')$ et linéaires inverses: $\epsilon' = f(\epsilon''/\omega)$ dans lesquels ϵ' et ϵ'' représentent la partie réelle et la partie imaginaire du pouvoir inducteur spécifique des solutions et ω la pulsation du champ électrique appliqué.

Il semble possible d'interpréter ces courbes en admettant pour chaque solution l'existence de deux fréquences critiques fc_1 et fc_2 qui correspondent à deux mécanismes d'absorption distincts, chacun d'eux pouvant être caractérisé par un temps de relaxation.

L'expérience montre que fc_1 dépend de la concentration. Dans le tableau 1 sont rassemblées les valeurs de fc_1 extrapolées à concentration nulle que nous désignons par $f_0 c_1$ et les valeurs fc_2 qui sont indépendantes de la concentration aux erreurs d'expérience près.

poly-L-gamma-glutamate de benzyle				
M	DP	$f_0 c_1$ mesurée (kHz)	fc_1 calculée (kHz)	fc_2 (kHz)
76.000	347	42 ± 15	56 ± 20	250 ± 50
135.000	617	14 ± 3	11 ± 4	150 ± 50
250.000	1142	3,5 ± 1,5	2,1 ± 0,6	60 ± 30

La fréquence critique la plus basse fc_1 pourrait correspondre aux rotations autour d'un axe transverse des macromolécules assimilées à des

bâtonnets ou même à des ellipsoïdes allongés. Si nous utilisons soit la formule simplifiée de F. Perrin [4]

$$fc_1 = \frac{3KT}{16\pi^2\eta} \frac{2 \ln 2 \frac{a}{b} - 1}{a^3}$$

relative à un ellipsoïde d'allongement a/b placé dans un solvant de viscosité η à la température T, soit la formule de J. M. Burgers [5]

$$fc_1 = \frac{3KT}{16\pi^2\eta} \frac{2 \ln 2 \frac{a}{b} - 1,6}{a^3}$$

relative à un cylindre de révolution, nous pourrions comparer les valeurs théoriques fc_1 et les valeurs expérimentales des fréquences critiques si nous connaissons les dimensions des particules. Nous admettrons que les dimensions des macromolécules ayant une structure α en solution sont les mêmes que celles qu'on détermine sur des fibres ou des films orientés de ce polymère sous forme d'hélice α par la diffraction des rayons X, soit $2a$ égal au produit de $1,5 \text{ \AA}$ par le degré de polymérisation et $2b$ égal à 15 \AA [6]. Les deux formules donnent pratiquement le même résultat. Les valeurs théoriques que nous avons calculées figurent dans le tableau 1 à côté des résultats $f_0 c_1$ de l'extrapolation à concentration nulle des valeurs expérimentales fc_1 . Nous avons tenu compte dans ce calcul de l'imprécision de la valeur de $2a$ due à l'erreur voisine de $\pm 10\%$ commise sur la masse moléculaire déterminée par des mesures de la répartition angulaire de la lumière diffusée par les solutions. Nous avons calculé par conséquent les valeurs extrêmes de fc_1 pour chaque fraction. La confrontation de ces valeurs et des résultats expérimentaux $f_0 c_1$ montre que l'accord est satisfaisant, ce qui justifie notre interprétation [9].

Si l'interprétation des valeurs fc_1 est aisée, car la symétrie hélicoïdale de la structure α des macromolécules leur confère un moment électrique dirigé suivant l'axe de l'hélice, il n'est pas de même pour les valeurs fc_2 car cette même symétrie est incompatible avec l'existence d'un moment électrique dirigé dans une direction radiale privilégiée. Par conséquent, l'hypothèse selon laquelle le deuxième temps de relaxation serait dû à des rotations des macromolécules autour de leur grand axe semble devoir être rejetée. Il n'a pas été possible, aux erreurs d'expérience près, de mettre en évidence une variation de fc_2 avec la concentration ni une variation du

rapport $\epsilon''_{\max_1}/\epsilon''_{\max_2}$ des valeurs de ϵ'' aux fréquences critiques f_{c_1} et f_{c_2} mesurées sur chaque solution en fonction de la concentration et en fonction de la masse moléculaire du polymère. Si ces deux faits sont confirmés par des mesures plus précises, l'existence du deuxième temps de relaxation ne peut être expliquée ni par une formation d'agrégats dépendant de la concentration ni par l'existence aux extrémités des hélices d'un certain nombre de chaînons moins organisés dont le moment électrique n'est pas colinéaire à celui de l'hélice. L'hypothèse de la polydispersité des échantillons qui pourrait se traduire par la polydispersité des temps de relaxation du premier type ne peut pas être retenue car le phénomène est indépendant des résultats du fractionnement des échantillons.

On est donc conduit à envisager deux hypothèses pour expliquer ce deuxième temps de relaxation :

- 1° la cause du phénomène est un certain taux d'irrégularités de structure des bâtonnets qui entraîne le changement d'orientation de segments consécutifs et l'apparition d'une dissymétrie ;
- 2° les hélices sont suffisamment souples pour permettre des déformations des bâtonnets.

Ce n'est qu'une étude plus complète à des concentrations plus faibles, en fonction de la masse moléculaire, du solvant, et aussi de la nature du polypeptide étudié, qui permettra de préciser les hypothèses que nous avons faites.

2. *Etude des solutions de poly-DL-phénylalanine dans le chloroforme + 0,5% de formamide.*

La structure α des polypeptides « DL » à l'état solide, caractérisée par la spectrographie I.R., est moins bien connue que celle des polypeptides « L » car les clichés de diffraction des rayons X sont différents. Bamford et ses collaborateurs [7] ont admis cependant l'existence de la structure en hélice α pour certains polypeptides DL dont les clichés de diffraction des rayons X permettent de retrouver les dimensions caractéristiques de cette structure. La différence des clichés serait due au caractère de copolymère des polypeptides DL et aux positions différentes des groupements latéraux par rapport à l'axe de l'hélice.

Pour confirmer l'hypothèse de Bamford, il suffirait de montrer qu'un polypeptide DL peut avoir dans certains solvants le même comportement

que le poly-L-gamma-glutamate de benzyle. Nous avons entrepris cette étude sur les solutions de poly-DL-phénylalanine dans le chloroforme où la spectrographie IR met en évidence la structure de type α du polymère.

Un premier travail a montré que la poly-DL-phénylalanine a effectivement un comportement viscosimétrique de bâtonnet tout à fait comparable à celui du poly-L-gamma-glutamate de benzyle dans ce solvant auquel il faut aussi ajouter 0,5% de formamide environ pour éviter la formation d'agrégats [10].

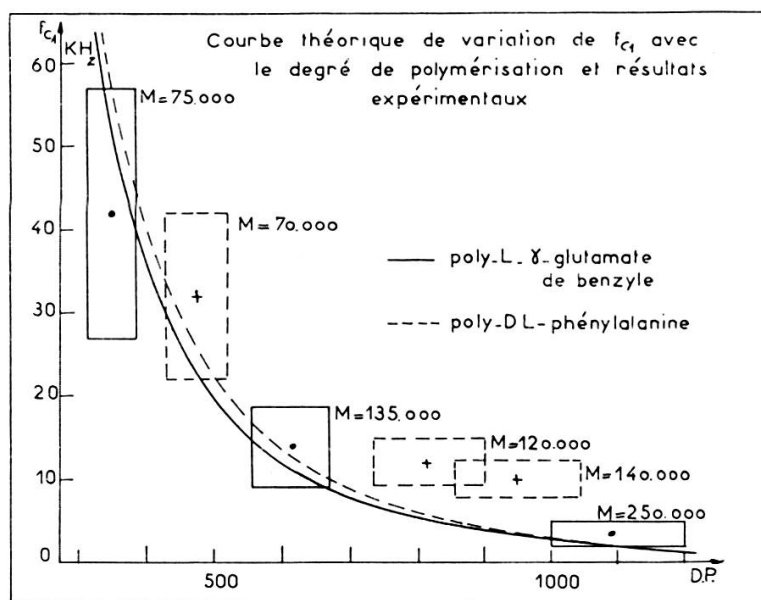
Nous allons montrer que l'étude de l'absorption diélectrique, qui fournit des renseignements plus précis sur les dimensions des bâtonnets, justifie le choix du modèle en hélice α pour représenter la structure de ce polypeptide DL. Une série de mesures a été réalisée dans le chloroforme + 0,5% de formamide sur des fractions de masses moléculaires égales à 70.000, 120.000 et 140.000. Les résultats expérimentaux peuvent être interprétés comme ceux de l'étude du poly-L-gamma-glutamate de benzyle par l'existence de deux domaines d'absorption. Ils ne permettent pas de déceler de variation de fc_1 avec la concentration. Ceci peut être dû à la précision moindre des mesures diélectriques, car la polarisation d'orientation est environ cinq fois plus faible et au fait que la variation de la viscosité des solutions est aussi plus petite.

Les valeurs de fc_1 et de fc_2 sont rassemblées dans le tableau 2.

poly-DL-phénylalanine				
M	DP	fc_1 mesurée (KHz)	fc_1 calculée (KHz)	fc_2 (KHz)
70.000	475	32 ± 10	26 ± 9	320 ± 50
120.000	815	12 ± 3	$5,8 \pm 2$	200 ± 50
140.000	950	10 ± 3	$3,7 \pm 1,2$	180 ± 50

Nous avons calculé théoriquement fc_1 en admettant la structure en hélice α . Les dimensions de l'hélice sont données par l'interprétation des clichés de diffraction des rayons X réalisés sur des films du polymère sous forme α [11]. La longueur $2a$ des bâtonnets est toujours égale au produit de 1,5 Å par le degré de polymérisation. Leur diamètre $2b$, égal à 11 Å, est plus petit que dans le cas du poly-L-gamma-glutamate de benzyle car l'encombrement des radicaux latéraux est moindre. Les valeurs théoriques de

f_{c_1} sont rassemblées dans le tableau 2. Leur comparaison aux résultats expérimentaux montre que le modèle de l'hélice α paraît justifié, bien que les résultats expérimentaux soient un peu moins satisfaisants que dans le cas du poly-L-gamma-glutamate de benzyle.



Notons que la détermination de la masse moléculaire par l'étude de la répartition angulaire de la lumière diffusée par les solutions de polymère est particulièrement sensible à la présence d'agréats. Si l'addition de formamide au chloroforme ne les élimine pas totalement, les valeurs des masses moléculaires fournies par cette méthode seront plus fortes que les valeurs réelles. Cette cause d'erreurs dont il est difficile de tenir compte peut expliquer l'écart entre les valeurs théoriques et expérimentales de f_{c_1} .

Pour résumer notre travail, nous avons porté sur la même figure les courbes théoriques de la variation de f_{c_1} en fonction du degré de polymérisation de chaque polypeptide en solution dans le chloroforme + 0,5% de formamide et les résultats expérimentaux correspondants. Cette représentation fait apparaître clairement l'étroite analogie des comportements des deux polymères. Les travaux en cours devraient préciser ces résultats et expliquer l'existence de f_{c_2} . Ils seront orientés vers la comparaison des propriétés des polypeptides homologues D et DL solubles dans un même solvant. L'étude des moments électriques dipolaires paraît très intéressante à ce point de vue.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. PAULING, L. et R. B. COREY, *Proc. Nat. Acad. Sc. Wash.*, 1951, 37, 241.
 2. DOTY, P., A. M. HOLTZER, J. H. BRADBURY et E. R. BLOUT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, 76, 4493.
—, J. H. BRADBURY et A. M. HOLTZER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, 78, 947.
 3. LEBRUN, A. et R. LIEBAERT, 7^e Colloque Ampère, Paris, juillet 1958, *Archives des Sciences*, 1958, 11, fasc. spéc., 14.
 4. PERRIN, F., *J. Phys.*, 1934, 5, 497.
 5. BURGERS, J. M., *Verband der Kon. Nederl. Akad. v. Wetensch. Afd. Natuurk (Eerste Sectie)*, DI, 16, n^o 4, chap. III, p. 15.
 6. BAMFORD, C. H., W. E. HANBY et F. HAPPEY, *Proc. Roy. Soc.*, 1951, A 205, 30.
 7. —, W. E. HANBY et F. HAPPEY, *Proc. Roy. Soc.*, 1951, A 206, 407.
 8. MARCHAL, J., Ch. LAPP, G. SPACH, 7^e Colloque Ampère, Paris, juillet 1958, *Archives des Sciences*, 1958, 11, fasc. spéc., 96.
 9. MARCHAL, E. et J. MARCHAL, *C. R. Ac. Sc.*, 1959, 248, 100.
 10. LAPP, Ch. et J. MARCHAL, *C. R. Ac. Sc.*, 1958, 247, 86.
 11. HORN, P., J. MARCHAL et Ch. LAPP, *C. R. Ac. Sc.*, 1959, 248, 233.
-