

PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la forme et les dimensions de l'acide chondroïtine-sulfurique en solution.* Note (*) de M. **GEORGES BERNARDI**, présentée par M. Jacques Duclaux.

A partir des mesures de viscosité et biréfringence d'écoulement, on a proposé pour ce polysaccharide une configuration en pelote analogue à celle des chaînes macromoléculaires vinyliques.

Nous montrons que cette interprétation n'est pas la seule possible et qu'une configuration en bâtonnet permet d'interpréter aussi bien les résultats expérimentaux.

Dans une récente série de travaux, M. B. Mathews et A. Dorfman ⁽¹⁾ et M. B. Mathews ⁽²⁾, ⁽³⁾ ont présenté une étude physicochimique détaillée de l'acide chondroïtine-sulfurique (CSA); ils ont traité le CSA comme un polyélectrolyte linéaire et ont attribué à cette macromolécule une configuration en pelote. Dans cette Note nous exposerons quelques objections à l'interprétation proposée par ces auteurs. Les remarques que nous présentons sont aussi valables pour d'autres polyélectrolytes biologiques, les acides nucléiques notamment.

Les mucopolysaccharides acides, dont le CSA est un représentant, ont été envisagés jusqu'à présent comme des polyélectrolytes du type du polyacrylate. Mais on a toujours négligé le fait que ces polyélectrolytes biologiques présentent, en plus des groupements acides caractéristiques, les groupements basiques des acides aminés. Ces derniers sont liés à la molécule probablement par des liaisons covalentes et constituent des « impuretés » qu'aucune méthode n'a réussi à éliminer complètement.

M. B. Mathews et A. Dorfman ⁽¹⁾ ont trouvé que la biréfringence d'écoulement d'une solution à 0,4 % en tampon phosphate 0,067 M, pH 7, de leur préparation CS3 ($M_n = 43\ 300$ $M_p = 150\ 000$; après traitement protéolytique $M_n = 37\ 000-40\ 000$, $M_p = 50\ 000-55\ 000$) était négligeable ($An\ 10^{-8}$) dans un domaine de gradient de vitesse compris entre 4 000 et 26 000 s^{-1} .

Dans l'eau pure, par contre, l'échantillon présentait une biréfringence nette mais faible. Leur interprétation est la suivante : la pelote constituée par la molécule du CSA dans l'eau pure se contracte en solution saline probablement jusqu'à devenir équivalente du point de vue hydrodynamique à une particule sphérique ou presque sphérique.

Montrons d'abord que cette expérience ne permet pas de tirer de conclusions sur la forme des molécules considérées. En effet, si nous supposons par exemple que les molécules du CSA sont étirées en forme de bâtonnets, même dans les conditions expérimentales très favorables employées par ces auteurs, il sera impossible d'obtenir une biréfringence mesurable. En admettant, d'après Blix et Snellman (*), qu'à un CSA de masse 43 000 correspond une longueur de 720 Å et en utilisant le diamètre $b = 12$ Å donné dans ce travail (*), on obtient un rapport d'axe $a/b = 60$. Ces valeurs permettent de calculer la constante de diffusion de rotation D pour ce modèle. En utilisant les formules classiques et les tables de valeurs numériques données par Ch. Sadron (°) on trouve, tous calculs faits, $D \simeq 37\ 000\ \text{s}^{-1}$. Or l'orientation de particules allongées suspendues dans un liquide qui s'écoule n'est observable que si le rapport du gradient de vitesse à la constante D est supérieur à l'unité (°). Dans les expériences de Mathews et Dorfman $\alpha = G/D \leq 0,7$; même si les particules sont en forme de bâtonnets il est normal qu'on n'observe pas de biréfringence d'écoulement en solution saline. Il faut sans doute attribuer la faible biréfringence observée dans l'eau pure aux interactions intenses qui existent quand la force ionique est faible, c'est-à-dire quand les molécules du soluté sont fortement ionisées. Les interactions intéressent vraisemblablement des groupements basiques des acides aminés liés à d'autres molécules de CSA. Pour éliminer ces interactions et arriver à un résultat définitif, il aurait fallu extrapoler les résultats des mesures de biréfringence à concentration nulle. La même critique s'applique aux mesures de viscosité dans l'eau pure. Même si la viscosité à concentration finie augmente considérablement avec la dilution, cela ne veut pas dire qu'après extrapolation on ne retrouvera pas une valeur indépendante de la force ionique. On peut rappeler à ce propos le cas du ADN dont la viscosité et la biréfringence d'écoulement dépendent fortement de la teneur en sel mais en sont indépendants après extrapolation à concentration nulle (°).

Enfin la configuration en bâtonnet est confirmée par la valeur de la viscosité intrinsèque obtenue par Mathews et Dorfman. En effet, si l'on calcule à partir de leur valeur de la viscosité intrinsèque (125 ml/g) et du volume spécifique partiel du CSA (0,50 ml/g) le rapport d'axe a/b du soluté par application de la formule de Simha modifiée par Sadron (°) on obtient $a/b \simeq 60$, ce qui est en parfait accord avec le modèle que nous avons utilisé.

En conclusion, il nous semble que le modèle du bâtonnet est au moins aussi vraisemblable que celui de la pelote statistique proposée par Mathews et Dorfman.

- (*) Séance du 25 mars 1957.
(¹) *Arch. Biochem. Biophys.*, 42, 1953, p. 41.
(²) *Arch. Biochem. Biophys.*, 43, 1953, p. 180.
(³) *Arch. Biochem. Biophys.*, 61, 1956, p. 367.
(⁴) G. BLIX et O. SNELLMAN, *Arch. Kemi. Mineral. Geol.*, 19 A, 1945, p. 32.
(⁵) *Progr. in Biophys.*, 3, 1953, p. 237.
(⁶) P. BOEDER, *Z. Phys.*, 75, 1932, p. 258.
(⁷) J. POUYET, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 152; H. SCHWANDER et R. SIGNER, *Helv. Chem. Acta*, 34, 1951, p. 1344.

(Extrait des *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*,
t. 244, p. 1918-1920, séance du 1^{er} avril 1957.)