

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 10 (1957)
Heft: 6: Colloque Ampère

Artikel: Résonance paramagnétique électronique des cristaux d'hémoglobine
Autor: Ingram, D.J.E.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-738757>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 30.03.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Résonance paramagnétique électronique des cristaux d'hémoglobine

par D. J. E. INGRAM

Université de Southampton

La molécule d'hémoglobine est si grande (elle contient environ 10.000 atomes) qu'aucune information détaillée sur sa structure ne peut être obtenue par les méthodes usuelles d'investigation, telles que rayons X cristallographie ou absorption infrarouge. Comme elle contient un atome de fer au centre de chaque plan porphine, on a pensé qu'une information détaillée concernant cette structure centrale pourrait être obtenue par résonance paramagnétique électronique. Le résultat des expériences faites jusqu'ici [1] a montré que cette méthode est en fait très fructueuse pour l'étude de tels complexes métallo-organiques, et le genre d'information ainsi obtenu peut être divisé en deux classes: (i) les détails concernant les orbitales formant la liaison chimique et qui entourent l'atome central de fer; ils peuvent être obtenus par les grandeurs des facteurs « g » observés; et (ii) la détermination du plan d'inclination des groupes porphine par la variation d'angle des facteurs « g ». Ces derniers résultats sont d'un intérêt particulier étant donné qu'ils peuvent être combinés avec les données tirées des rayons X [2] pour obtenir de plus amples détails sur la structure de la molécule qu'aucune technique ne pourrait donner par elle-même.

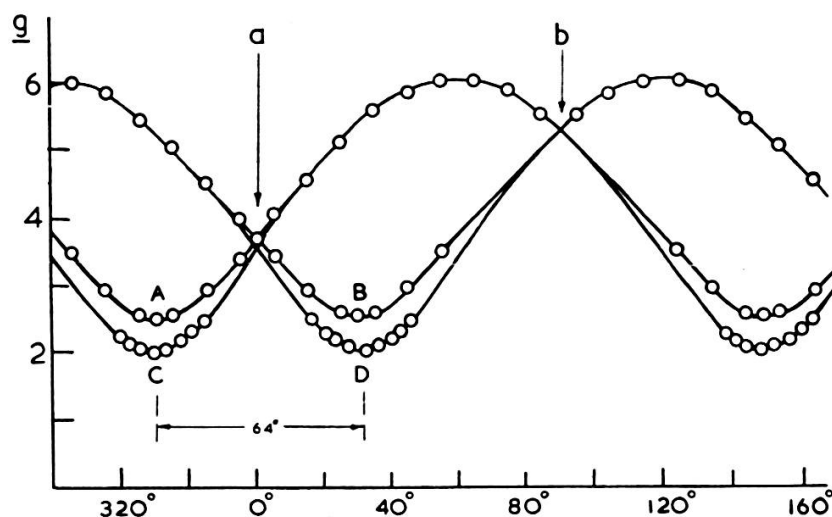
Comme les atomes de fer sont présents seulement en petite concentration et comme les cristaux ne peuvent être beaucoup grossis, toutes les expériences ont été faites avec des fréquences entre 25.000 et 50.000 Mc/s, et à la température de l'hydrogène liquide [3].

Le plan porphine de la molécule d'hémoglobine contient un atome de fer central entouré d'un carré de quatre nitrogènes, avec la protéine globine attachée en dessous, au cinquième point de coordination. Le sixième point de coordination en dessus est occupé par un groupe quelconque O_2 , CO_2 , CN , H_2O , etc. Dans sa forme la plus facilement cristallisable, la myoglobine a l'atome de fer dans l'état Fe^{+++} avec une molécule d'eau attachée au

sixième point de coordination. On a donc pensé que cinq transitions électroniques, centrées sur $g = 2,0$, seraient obtenues de l'ion ferrique, comme dans le cas de tous les autres sels ioniques ferriques étudiés. Cependant on a découvert que seule une transition électronique était observable et que celle-ci avait une valeur « g » très anisotrope variant de 6,0 à 2,0. Cela ne peut être expliqué que si l'on suppose qu'un très fort champ cristallin non cubique agit sur l'atome de fer, de telle manière qu'une large séparation champ-zéro des niveaux de l'état inférieur 6S se produise, $S_z = \pm \frac{1}{2}$ étant au moins à 10 cm^{-1} au-dessous du doublet le plus voisin. Une valeur de $g = 6,0$ est alors obtenue si le champ magnétique est appliqué dans n'importe quelle direction dans le plan porphyrine, et de $g = 2,0$ s'il est appliqué suivant la normale du plan. La valeur g est ensuite donnée dans n'importe quel angle intermédiaire par $g^2 = 4(1 + 8 \sin^2 \theta)$.

Cette très grande variation de la valeur g peut ensuite être utilisée comme méthode pour déterminer l'orientation du plan porphyrine en se référant aux axes cristallins extérieurs, et par là, l'aspect extérieur de la molécule [2] et la direction des chaînes polypeptides [4], chacune d'entre elle pouvant être déduite des expériences avec les rayons X. Une telle détermination pour la méthémoglobine de cheval [5] est illustrée dans les figures 1 et 2. Dans la figure 1 les variations de la valeur « g » pour les quatre

FIGURE 1



atomes de fer par molécule sont tracées suivant la rotation du cristal dans le plan « ab ». On peut voir que deux d'entre elles atteignent le minimum absolu de 2,0 dans ce plan à $\pm 32^\circ$ de l'axe « a », et ceci donc détermine

immédiatement la direction de la normale à chaque plan. Le minimum 2,5 de la valeur « g » associée aux deux autres montre que leurs normales doivent être à 13° du plan ab , et l'orientation des quatre plans porphines est donc comme la figure 2 le montre.

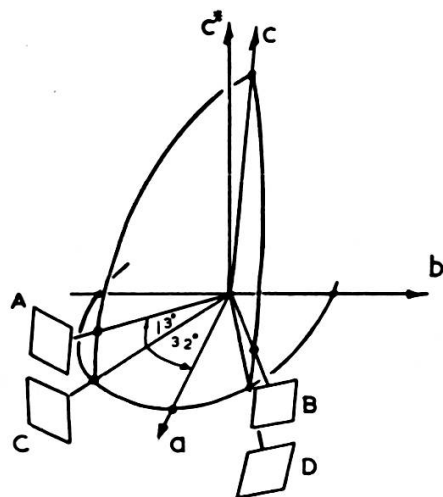


FIGURE 2

L'autre genre d'information qui puisse être obtenu provient d'une étude d'autres dérivés chimiques. Ainsi le dérivé azide a une transition avec une valeur de « g » variant de 1,7 à 2,8 en passant par la valeur du spin-libre, correspondant à une liaison covalente $d^2 sp^3$ avec hybridation orbitale considérable. Le dérivé OH donne également une variation semblable de la valeur « g », avec une autre transition d'une variation beaucoup plus grande quand $\text{pH} > 10$. On espère qu'une étude soignée de ces effets et d'autres dérivés donnera des informations détaillées sur la liaison chimique effective de l'atome de fer dans la molécule d'hémoglobine.

1. BENNETT, J. E. and D. J. E. INGRAM, *Nature*, 177, 275 (1956).
2. BRAGG, Sir Lawrence, and M. F. PERUTZ, *Proc. Roy. Soc.*, A 225, 315 (1954).
3. INGRAM, D. J. E., *Spectroscopy at Radio and Microwave Frequencies*, Ch. 4, Butterworths, 1955.
4. KENDREW, J. C., *Progr. in Biophysics and Biophysical Chem.*, 4, 244 (1954).
5. INGRAM, D. J. E., J. F. GIBSON and M. F. PERUTZ, *Nature*, 178, 906 (1956).