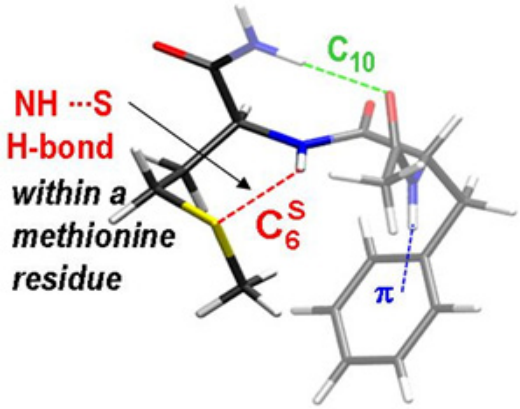
Institut Rayonnement Matière de Saclay
Brèves de l'IRAMIS
N° 211 - Juin 2012
iramis-i.cea.fr

La force des liaisons NH_{amide}---$S_{méthionine}$ révélée par la spectroscopie de petits peptides

Contact : Michel MONS, T : 01 69 08 20 01. Eric GLOAGUEN, T : 01 69 08 35 82

La description des interactions contrôlant la forme d'une protéine est cruciale dans la compréhension des mécanismes cellulaires, mais reste difficile à réaliser sur les systèmes biologiques en raison de leur complexité. Dans ce contexte, l'utilisation de molécules modèles rend accessible à l'expérience de nombreuses problématiques biologiques se situant au cœur des grands enjeux sociétaux actuels. La spectroscopie IR/UV en phase gazeuse de petits peptides en est un remarquable exemple. L'étude de peptides contenant le résidu méthionine a récemment montré que les liaisons hydrogène NH_{amide}---$S_{méthionine}$ sont particulièrement fortes. Elles sont, par exemple, aussi fortes que les liaisons hydrogène "classiques" NH_{amide}---OC_{amide} qui gouvernent la structure secondaire des protéines. L'analyse des structures de protéines répertoriées à ce jour révèle que le type de liaison NH_{amide}---$S_{méthionine}$ observé expérimentalement se produit sur 12% des méthionines. La comparaison des paramètres définissant la liaison NH_{amide}---$S_{méthionine}$ montre que les liaisons formées en phase gazeuse reproduisent fidèlement celles observées dans les protéines. Ceci suggère fortement que les propriétés des liaisons NH_{amide}---$S_{méthionine}$ mises en évidence en phase gazeuse, leur force en particulier, sont identiques à celles se formant naturellement dans les protéines. L'étude des contraintes imposées au squelette peptique par ces liaisons NH_{amide}---$S_{méthionine}$ montre qu'elles réduisent le domaine des valeurs autorisées pour les angles de Ramachandran (angles qui caractérisent l'enchaînement des plans peptidiques). Ce phénomène commun aux peptides en phase gazeuse et aux protéines possédant ces liaisons NH_{amide}---$S_{méthionine}$ illustre ainsi l'effet que ces liaisons peuvent avoir sur la rigidité du squelette peptidique. Ces résultats permettent déjà d'ouvrir des pistes intéressantes dans la compréhension des mécanismes d'action d'antitumoraux.

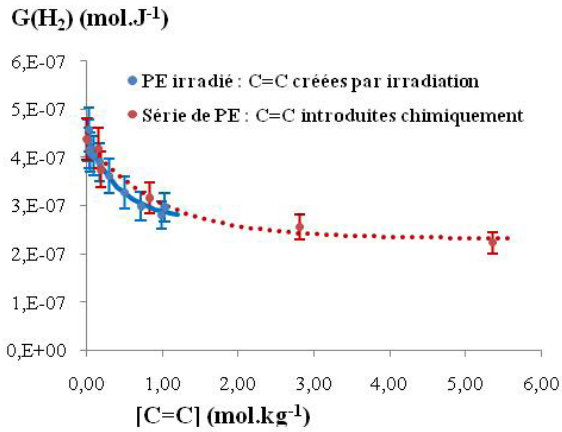


Liaison N_{Hamide}---$S_{méthionine}$ mise en évidence dans un dipeptide

Polymères sous rayonnements ionisants : étude des transferts d'énergie vers les défauts d'irradiation

Contact : Aude VENTURA, T : 02 31 45 44 23, ventura@ganil.fr

L'émission de dihydrogène (H_2) par des polymères soumis à des rayonnements ionisants peut induire des situations potentiellement dangereuses, notamment dans le cas des colis de déchets contaminés par des radionucléides. Il est donc nécessaire de déterminer la quantité de gaz susceptibles d'être émis pendant la durée de vie du colis. Le rendement radiochimique d'émission de H_2, $G(H_2)$, diminuant avec la dose, il est important de comprendre les mécanismes impliqués dans cette diminution. L'hypothèse actuellement admise est celle des transferts d'énergie vers les défauts radio-induits, qui se comporteraient donc en radio-protecteurs. Pour pouvoir bâtir une approche prédictive de $G(H_2)$ en fonction de la dose, nous avons décidé de spécifier et quantifier l'apport des défauts majoritaires dans la radio-stabilisation du polymère. Toutefois, du fait de la grande variabilité des défauts et de la simultanéité de leur création, il est nécessaire d'isoler et de quantifier l'action de chaque type de défaut. Ceci est obtenu en introduisant, par synthèse chimique, un seul type de défaut, à des taux variables et contrôlés. Les défauts majoritaires dans le polyéthylène irradié sous vide sont les réticulations et les C=C de type trans-vinylène. En collaboration avec l'UCCS à Lille, nous avons sélectivement introduit ces derniers, à des taux variables, dans le PE. Les courbes représentant l'évolution de $G_0(H_2)$ en fonction de la concentration en C=C insérés chimiquement dans le PE d'une part, et l'évolution de $G(H_2)$ en fonction de la concentration en C=C radio-induits d'autre part, sont presque superposées. Tout se passe comme si l'action des groupements C=C était prédominante, vis-à-vis des autres défauts radio-induits, dans le processus de radio-stabilisation.



Evolution de $G(H_2)$ en fonction de la concentration en défauts de type C=C trans-vinylène : en bleu le rendement en fonction de la concentration en C=C induite par l'irradiation (Dose maximale 8 MGy) du PE ; en rouge le rendement initial $G_0(H_2)$ en fonction de [C=C] introduite chimiquement.

Ce travail se poursuit dans le cadre de la thèse de Aude Ventura.