74e Année - N° 625 Publication mensuelle Juin 1980

Bulletin de l'Union des Physiciens

Association de professeurs de Physique et de Chimie

Acides aminés et liaison peptidique

Je me propose de rappeler quelques notions de biochimie concernant les acides aminés et la liaison peptidique qui ont enfin fait leur apparition dans les programmes de Premières et de Terminales.

I) GENERALITES.

La cellule vivante comprend, comme constituants caractéristiques, des macromolécules dites macromolécules informationnelles. Dans ce groupe, on trouve les protéines et parmi elles, les enzymes, et les acides nucléiques.

• Du point de vue chimique, auquel nous nous intéresserons plus particulièrement, les protéines sont des copolymères de vingt acides aminés naturels, reliés entre eux par des liaisons peptidiques.

• Du point de vue biologique, leur très grand nombre et leur variété en font des constituants indispensables de tous les organismes vivants (information catalytique, génétique... rôle protecteur, mécanique...).

II) LES ACIDES AMINES.

Ils possèdent au moins une fonction acide carboxylique et une fonction amine Les seuls qui soient importants, dans la matière vivante, sont les acides α-aminés de formule générale :

$$R-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH$$

1. Structure.

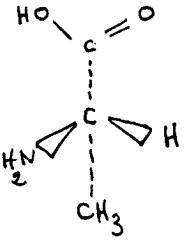
Les acides aminés ont deux caractères structuraux fondamentaux :

• LA CONFIGURATION DU CARBONE α :

A la seule exception de la glycine (symbole : gly) où R ≡ H, le carbone α est asymétrique et présente deux configurations.

Comme dans le cas des oses, la lettre D ou L indique l'appartenance à une série, sans préjuger du pouvoir rotatoire. En fait, les acides aminés isolés à partir des protéines ont la même configuration que L-glycéraldéhyde, donc ils sont de la série L.

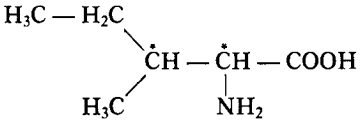
Exemple : Alanine (Ala).



(La L-alanine étant dextrogyre, on peut écrire L(+) alanine.)

Certains acides aminés possèdent un second carbone asymétrique.

Exemple : Isoleucine (Ileu).

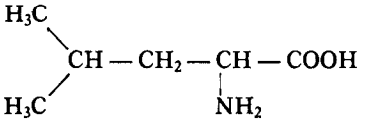


• LA NATURE DU RADICAL R :

En fonction de leurs interactions avec le solvant biologique le plus important — l'eau —, on peut distinguer trois groupes d'acides aminés :

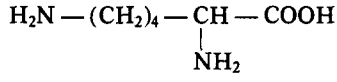
— Les acides aminés apolaires sont hydrophobes (ce caractère étant d'autant plus marqué que le nombre d'atomes de carbone est plus élevé).

Exemple : Leucine (Leu).



— Les acides aminés polaires ionisables, dont les radicaux sont protonés ou déprotonés selon leur environnement, sont hydrophiles.

Exemple : Lysine (Lys).

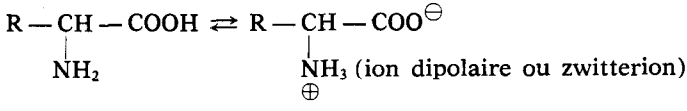


— Les acides aminés polaires neutres sont hydrophobes ou hydrophiles selon l'importance relative du squelette carboné et du groupe polaire.

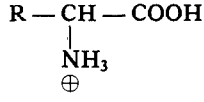
Le caractère hydrophobe ou hydrophile des aminoacides détermine la conformation des protéines (voir § III.3.).

2. Propriétés chimiques des acides aminés.

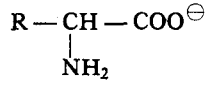
• Les acides aminés renfermant un groupe —COOH acide et un groupe $-NH_2$ basique, il y a équilibre entre les 2 formes neutres suivantes :



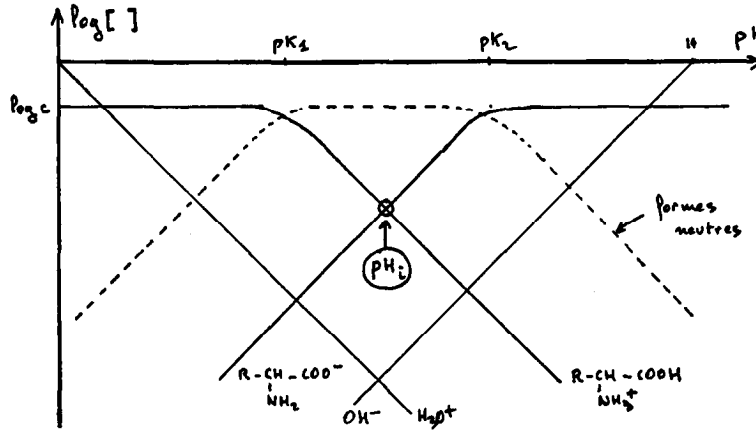
En milieu acide, prédomine la forme cationique. :



En milieu basique, prédomine la forme anionique :



Si l'on appelle pK_1 le pK de la forme cationique et pK_2 le pK de la forme neutre, le diagramme de répartition des espèces en fonction du pH a la forme suivante (diagramme classique d'un diacide).



On appelle pH isoélectrique, pH_i, la valeur du pH pour laquelle la somme des concentrations des formes ioniques est minimum. On a alors :

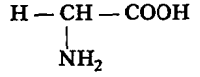
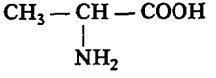
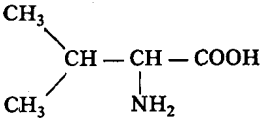
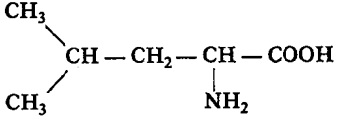
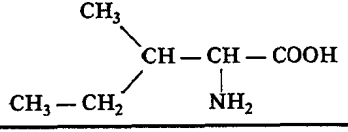
$$[R-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-COO^-] = [R-\underset{\displaystyle NH_3^+}{\underset{|}{CH}}-COOH] \ldots$$

$$\text{et} \qquad pH_i = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2).$$

Ce point correspond à un minimum de la conductivité électrique de la solution ainsi qu'à un minimum de la solubilité dans l'eau.

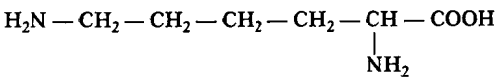
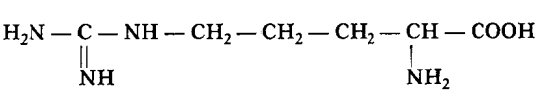
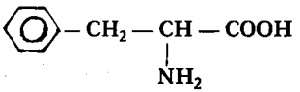
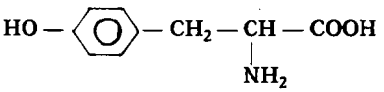
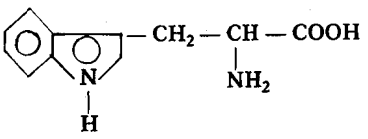
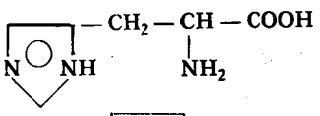
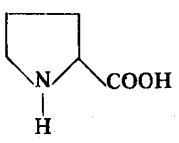
• Les groupes $-NH_2$ et $-COOH$ ont les propriétés usuelles respectives des groupes amine primaire et acide carboxylique. Mais les deux groupes interviennent simultanément lors de la réaction avec la ninhydrine, réaction utilisée pour identifier et doser les mélanges d'acides aminés obtenus par dégradation des protéines.

TABLEAU DES 20 PRINCIPAUX ACIDES AMINES

Nom	Abréviation	Formule	M°_{λ} (*)	pH_i
glycine	Gly			6,0
alanine	Ala		+ 1,6°	6,0
valine	Val		+ 6,6°	6,0
leucine	Leu		— 14,4°	6,0
isoleucine	Ileu		+ 16,3°	6,0

(*) M°_{λ} est le pouvoir rotatoire moléculaire de l'isomère L dans l'eau à 25°.

sérine	Ser	$CH_2OH-CH(NH_2)-COOH$	— 7,9°	5,7
thréonine	Thr	$CH_3-CHOH-CH(NH_2)-COOH$	— 33,9°	5,6
cystéine	CySH	$HS-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	— 20,0°	5,1
méthionine	Met	$CH_3-S-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	— 14,9°	5,7
acide aspartique	Asp	$HOOC-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	+ 6,7°	2,8
asparagine	$AspNH_2$	$H_2N-C(=O)-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	— 7,4°	5,4
acide glutamique	Glu	$HOOC-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	+ 17,7°	3,2
glutamine	Glu-NH_2	$H_2N-C(=O)-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	+ 9,2°	5,7

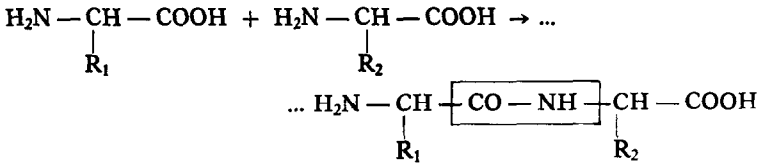
lysine	Lys		+ 19,7°	9,6
arginine	Arg		+ 21,8°	11,2
phénylalaline	Phe		— 57,0°	5,5
tyrosine	Tyr		— 18,0°	5,7
tryptophane	Try		— 68,8°	5,9
histidine	His		— 59,8°	7,5
proline	Pro		— 99,2°	6,3

III) STRUCTURE DES PROTEINES.

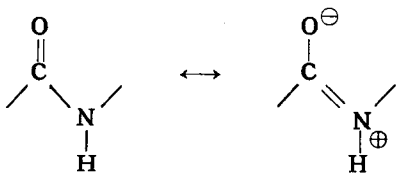
La complexité de la structure des protéines est inhérente à leur taille. On considère, en général, quatre niveaux d'organisation.

1. Structure primaire.

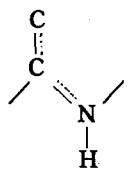
La succession (ou séquence) des acides aminés unis par des liaisons peptidiques constitue la structure primaire d'une protéine. La liaison peptidique résulte de la condensation de deux acides aminés (combinaison entre le carboxyle d'un acide aminé et l'amine d'un autre acide aminé avec élimination d'une molécule d'eau).



• Les quatre atomes — carbone, oxygène, azote, hydrogène — sont coplanaires en raison de la résonance s'établissant entre les 2 formes mésomères extrêmes :



Les deux carbones adjacents au groupe —CO—NH— se trouvent dans le même plan que le carbonyle et le groupe aminé secondaire.



La barrière d'énergie pour permettre une rotation autour de la liaison C = N est très élevée : 20 kcal. mole^{-1}.

• La configuration trans est plus stable que la configuration cis à cause de la répulsion des groupes portés par les carbones α.

• Les distances entre les atomes et les angles entre les liaisons ont été obtenus en utilisant la diffraction des rayons X

(voir fig. 1). Remarquons que la longueur de la liaison C — N est à peu près autant raccourcie lorsqu'on passe de la liaison σ à la liaison peptidique (1,47 Å — 1,32 Å = 0,15 Å) que la longueur de liaison C — O lorsqu'on passe de la liaison σ au carbonyle pepti-

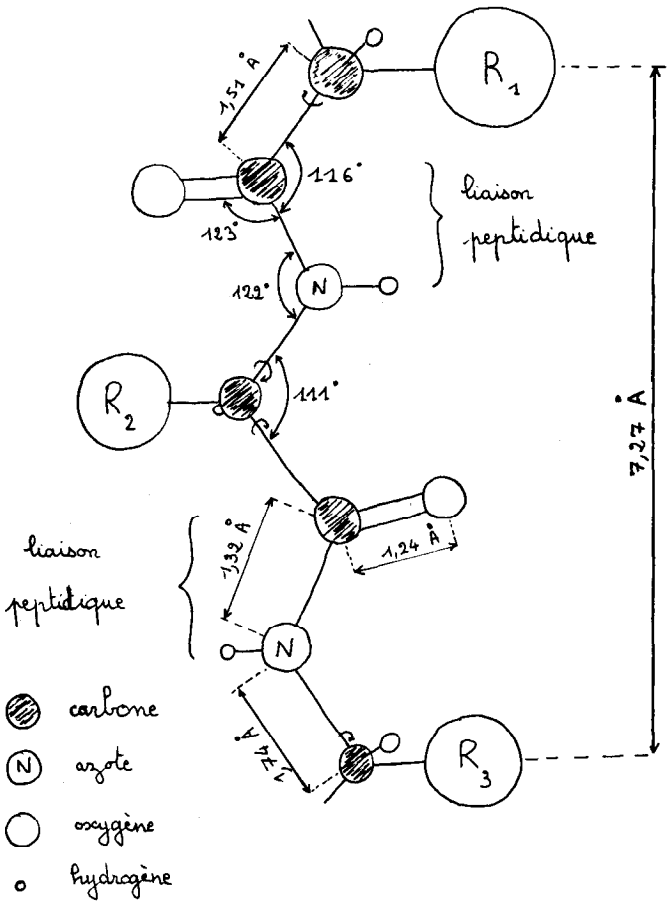


Fig. 1. — Chaîne polypeptidique.

dique (1,42 Å — 1,24 Å = 0,18 Å) corroborant ainsi le caractère de double liaison partielle de la liaison peptidique tel que la structure plane permettait de le proposer.

2. Structure secondaire.

La chaîne peptidique n'est pas plane. L'emploi des rayons X prouve que la plupart des protéines se présentent sous l'une ou l'autre des deux conformations α ou β.

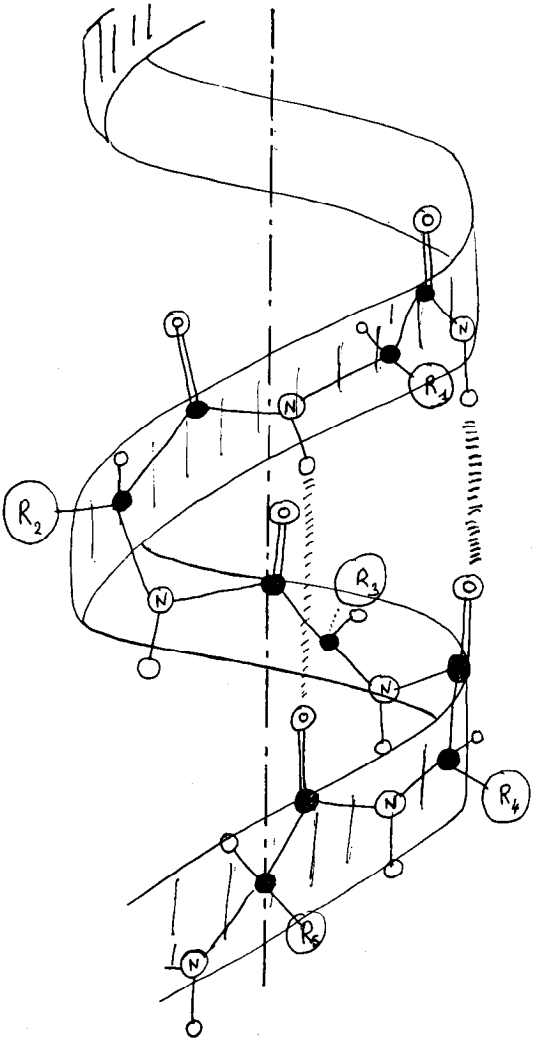


Fig. 2. — Hélice α.

• On observe très fréquemment (protéines globulaires) un arrangement de la chaîne polypeptidique tel que le squelette

$$-\mathrm{CH}(\mathrm{R})-\mathrm{NH}-\mathrm{CO}-$$

s'enroule de façon hélicoïdale autour d'un axe, les groupes R de la chaîne latérale pointant vers l'extérieur. Le pas de l'hélice, dite hélice α, est de 5,4 Å et contient 3,6 acides aminés. L'hélice s'enroule vers la droite avec les acides aminés naturels de configuration L (plus stable thermodynamiquement). Cette structure doit sa stabilité à de nombreuses liaisons hydrogène entre les groupements CO et NH des liaisons peptidiques (voir fig. 2).

• D'autres protéines (protéines fibreuses) présentent une conformation β qui est une structure en feuillets plissés (chacun étant constitué par le plan d'une liaison peptidique). Les molécules sont liées les unes aux autres par des liaisons hydrogène entre groupe CO d'une chaîne et groupe NH de la chaîne voisine. Les groupements R se trouvent au-dessus ou en dessous du plan en zig-zag des feuillets plissés (voir fig. 3).

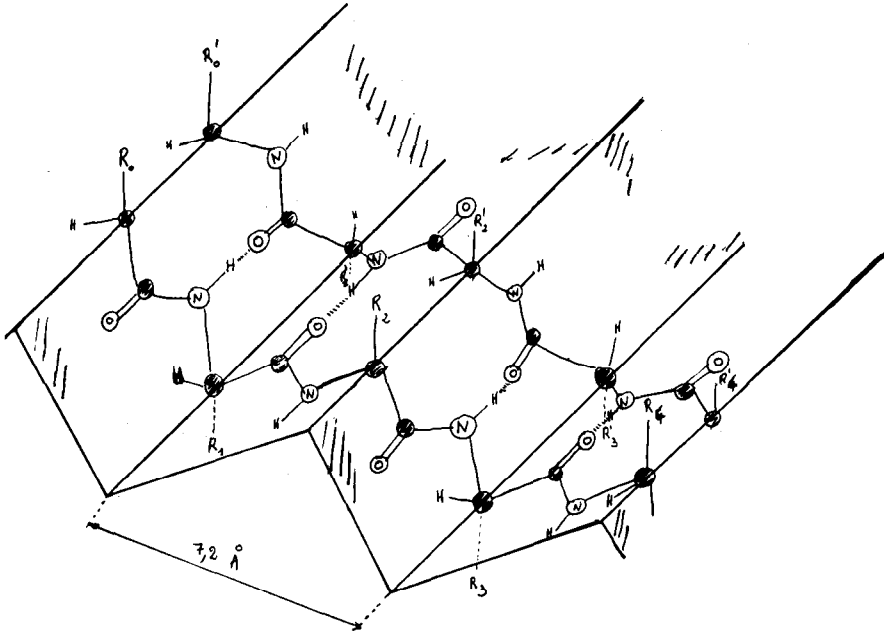


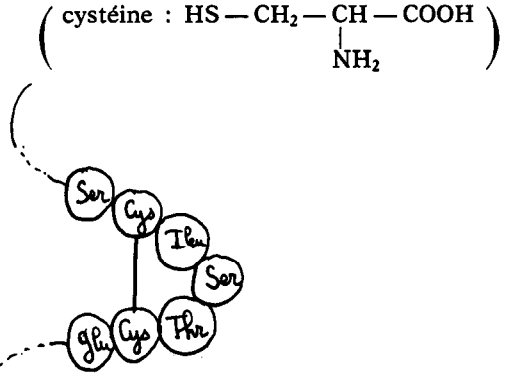
Fig. 3. — Conformation β en feuillets plissés.

3. Structure tertiaire.

En fait, la structure hélicoïdale n'explique pas, à elle seule, la structure compacte des protéines globulaires. Les repliements de l'hélice sur elle-même (myoglobine et hémoglobine de forme sphérique) qui correspondent à la structure tertiaire traduisent l'existence d'un certain nombre de liaisons intramoléculaires :

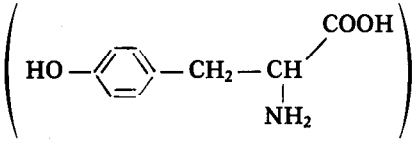
- liaisons covalentes : formées par des ponts disulfure entre résidus cystéine (Cys) souvent éloignés l'un de l'autre dans la séquence ;

exemple : insuline de l'homme



- liaisons ioniques entre bases (arginine, lysine, histidine) et acides (acides glutamiques et aspartique) ;
- liaisons hydrogène :

exemple : entre l'hydrogène du groupe OH de la tyrosine :



et l'oxygène d'un groupe carbonyle d'une liaison peptidique dans la chaîne principale de l'hémoglobine ;

- liaisons hydrophobes : des radicaux non polaires hydrophobes (par exemple groupe phényle) sont rapprochés entre eux de par leur exclusion par l'eau.

4. Structure quaternaire.

De nombreuses protéines sont formées de sous-unités identiques ou non, constituées chacune d'une seule chaîne polypepti-

dique, réunies le plus souvent par des liaisons faibles (enzymes allostériques, hémoglobine), conférant à la molécule son activité biologique.

H. BAROUX,
(*C.P.R. - Lyon*).

BIBLIOGRAPHIE

AUBERT. — *Introduction à la biochimie.* Mc Graw Hill.

F. CHAPEVILLE et H. CLAUSER. — *Biochimie.* Enseignement des sciences. Hermann.

Albert L. LEHNINGER. — *Biochimie* (2me édition). Flammarion sciences - médecine.

BARUY et BARUY. — *Eléments de biochimie structurale.* Masson et Cie.

R. FOLLIOT. — *Les bases chimiques de la biologie cellulaire.* Collection Sup. - P.U.F.

J. KRUH. — *Biochimie,* tome 1. Herman, Collection Méthodes.

J. LEVISALLES et M. JOZEFOWICZ. — *Chimie organique,* tome 3. Flammarion sciences.