

---

# Transfert Electronique Intramoléculaire dans la Méthionine Enképhaline.

Jacqueline Bergès<sup>\*1</sup>, Aurélien De La Lande<sup>2</sup>, Julien Pilmé<sup>3</sup>, Eleonora Luppi<sup>4</sup>, and Chantal Houée-Levin<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de chimie théorique (LCT) – CNRS : UMR7616, Université Pierre et Marie Curie (UPMC) - Paris VI, Université Pierre et Marie Curie [UPMC] - Paris VI – Tour 12-13, 4ème étage, 4 place Jussieu, Case Courrier 137, 75252 PARIS, France

<sup>2</sup>Laboratoire de Chimie Physique D’Orsay (LCPO) – CNRS : UMR8000, Université Paris XI - Paris Sud – Bâtiments 349/350 avenue Georges CLEMENCEAU 91405 ORSAY CEDEX, France

<sup>3</sup>Laboratoire de Chimie Théorique, UPMC – Université Pierre et Marie Curie [UPMC] - Paris VI – France

<sup>4</sup>Laboratoire de chimie théorique (LCT) – CNRS : UMR7616, Université Pierre et Marie Curie (UPMC) - Paris VI, Université Pierre et Marie Curie [UPMC] - Paris VI – Tour 12-13, 4ème étage, 4 place Jussieu, Case Courrier 137, 75252 PARIS, France

<sup>5</sup>Labo. Chimie-physique – CNRS : UMR8000 – France

## Résumé

Les **enképhalines** sont des pentapeptides, produits par l’organisme lors de stress oxydants, ils ont alors un rôle important dans les processus anti-douleur. Dans la méthionine enképhaline (Met-enk), les acides aminés Méthionine (Met), Tyrosine (Tyr) et Phénylalanine (Phe), sont les cibles principales des radicaux  $\bullet\text{OH}$  générés lors de la radiolyse de l’eau.

Les premiers calculs en DFT des énergies libres ( $\Delta G$ ) de radicaux cations modèles de ces acides aminés isolés ont permis d’avoir une idée sur les mécanismes de compétition entre ces radicaux. Les calculs ont également confirmé que l’oxydation conduit à un radical cation  $\text{Met}\bullet+$ , dont la densité de spin est localisée sur l’atome de soufre alors que celle-ci est délocalisée sur les noyaux aromatiques pour Tyr et Phe.

L’étape suivante a été l’étude de l’oxydation de Met-enk pour des structures très différentes, à l’aide de calculs QM/MM et de DFT contrainte [1]. Etant donné la grande flexibilité du pentapeptide, certaines conformations sont plus ou moins étendues et d’autres très repliées, avec des distances entre Met et Tyr de l’ordre de 4 Å. Ce qui a une répercussion sur les potentiels redox de (Met/Met $\bullet+$ ) et de (Tyr/Tyr $\bullet+$ ).

Les possibilités de Transferts Intramoléculaires d’Electrons entre Tyr et le radical cation  $\text{Met}\bullet+$ , qui ont fait l’objet d’hypothèses expérimentales [2], ont alors été étudiés par des méthodes topologiques dépendant du temps telles que TD-RHO et TD-ELF associées à des calculs de chemins de transferts [3] et de densités de courant [4].

de la Lande A., Salahub D.N. Theochem **2010** 115, 943.

---

\*Intervenant

Mozziconacci O. et al. **2012**, J Phys Chem B 116:9352–9362

de la Lande A., et al. **2010**, Proc. Natl. Acad. Sci 107,11799-11804

Hayashi T, Stuchebrukhov AA **2010**, Proc Natl Acad Sci 107:19157–19162

**Mots-Clés:** DFT contrainte, QM/MM, solvation, potentiels redox, TD, RHO et TD, ELF, densité de courant