

Point méthode – pHi des peptides

Quel est le pHi du peptide CHANCE ?

On commence par écrire tous les pKa et pKr du peptide pour avoir toutes les données dont on a besoin :

- Le C-term (à l'extrémité droite du peptide) a le pKa1 toujours et c'est un groupement COOH donc chargé –, négativement ;
- Le N-term (à l'extrémité gauche du peptide) a le pKa2 toujours et c'est un groupement NH₃⁺ donc chargé +, positivement.

Pour retenir : NC = N à gauche et C à droite.

Ensuite, on trouve les pKr qui correspondent aux groupements ionisables qui ne sont pas dans la chaîne principale mais dans la chaîne ramifiée (d'où le « r » de pKr).

Pour trouver le pKa1, le pKa2 et les pKr, on utilise le tableau des pK.

NDLR – Pour cet exemple, nous avons pris des valeurs approximatives mais pour vos exercices, il faudra prendre les valeurs exactes.

Pour retenir les acides aminés qui contiennent un groupement ionisable sur leur chaîne ramifiée, on peut apprendre :

DERCHKY
- - + - + + -

Les lettres correspondent chacune au code à une lettre d'un acide aminé. La charge qui se trouve sous la lettre est celle portée par sa chaîne ramifiée. Par exemple, le C correspond à la cystéine. Sous le C se trouve un -. Ainsi, la cystéine à un groupement ionisable – sur sa chaîne ramifiée.

On a donc :

- C → SH ionisable, soit – retrouvé deux fois ;
- H → NH₃⁺ ionisable, soit + ;
- E → COOH ionisable, soit –.

Rappel des valeurs de pK des 20 acides aminés courants pouvant être utilisées pour les questions suivantes

	pKa1	pKa2	pKaR
Gly	2,3	9,6	
Ala	2,3	9,7	
Val	2,3	9,6	
Leu	2,4	9,6	
Ileu	2,4	9,7	
Pro	2	9,6	
Phe	1,8	9,1	
Trp	2,4	9,4	
Asn	2	8,8	
Gln	2,2	9,1	
Tyr	2,2	9,1	10,1
Ser	2,2	9,2	
Thr	2,6	10,4	
Cys	1,7	10,8	8,3
Met	2,3	9,2	
Lys	2,2	9,2	10,5
Arg	2,2	9,2	12,5
His	1,8	9,2	6,0
Asp	2,1	9,8	3,9
Glu	2,2	9,7	4,3

Tableau des pK des AA.

Ils ont chacun des pKr respectifs qui sont systématiquement donnés dans l'énoncé. On peut noter ça comme ça pour que ce soit plus clair et rapide :

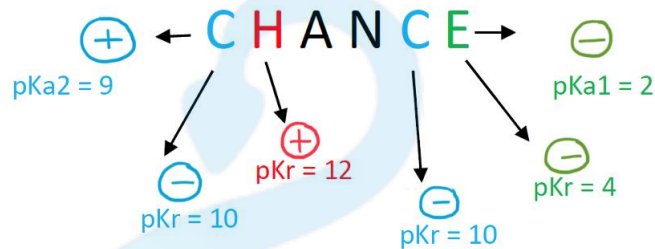


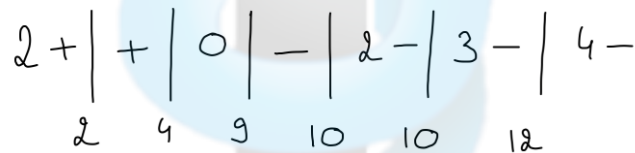
Schéma du peptide CHANCE et de ses différents pK.

Une fois qu'on a cela, on peut tracer une frise avec les charges. Dans notre peptide, on retrouve deux charges + et 4 charges -. On obtient :



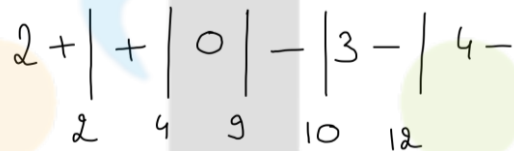
Frise des charges du peptide CHANCE.

On place ensuite nos différents pK dans l'ordre croissant :



Ordre croissant des différents pK du peptide CHANCE.

Cette frise peut aussi s'écrire comme ceci :



Ordre croissant des différents pK du peptide CHANCE.

⚠ Ici il y a 2 cystéines, elles ont donc le même pKr ($pK_r = 10$).

Quand le pH arrive à cette valeur, ce sont les 2 groupements qui perdent leur H en même temps.

Il faut donc bien faire attention à la charge globale du peptide, qui passe donc directement de -1 à -3 .

On peut calculer la charge du peptide à différents pH :

- Lorsque le pH est inférieur à 2, le peptide est chargé $2+$;
- À pH = 3, le peptide est chargé $+$;
- À pH = 5, le peptide est neutre, 0 ;
- Lorsque notre pH est compris entre 4 et 9, notre peptide est neutre ;
- À pH = 9.5, le peptide est chargé $-$;
- À pH = 11, le peptide est chargé $3-$;
- Lorsque le pH est supérieur à 12, le peptide est chargé $4-$;
- Etc.

Les pK placés sous la frise correspondent ainsi à des pH.

On peut donc calculer le pHi du peptide en prenant les valeurs de pK qui entourent le moment où la charge globale du peptide est égale à 0, c'est-à-dire quand le peptide est neutre. Ici, on obtient le résultat suivant :

$$pH_i = (4 + 9) / 2 = \underline{6,5}.$$