

Chimie bio-inspirée de complexes à liaison métal-thiol. Structure, propriétés spectroscopiques et redox : une étude expérimentale et théorique

Dr. Carole DUBOC, D.R. CNRS

Équipe *Chimie Inorganique REdox (CIRE)*, Département de Chimie Moléculaire
UMR 5250 CNRS, Université Joseph Fourier, Grenoble

Les métalloenzymes sont des enzymes dont le site actif contient un complexe métallique. Parmi celle-ci, il en existe une catégorie pour laquelle le site actif possède au moins une liaison Métal-Soufre via un thiol aliphatique d'un résidu cystéine. Or, cette liaison entraîne des propriétés spectroscopiques particulières ainsi que des réactivités originales. Citons l'activation du radical anion superoxyde par des complexes du Ni, la méthylation de la fonction thiol par des complexes du Zn ou des transferts d'électrons extrêmement efficaces et contrôlés par des enzymes à Cu. Toutes ses réactivités sont intimement liées à la structure électronique des complexes via cette liaison Métal-Thiol. Or, si l'on veut comprendre le mécanisme d'action de ces systèmes biologiques, il est essentiel de caractériser précisément la structure des différents intermédiaires mis en jeu au cours du cycle catalytique mais aussi leurs propriétés électroniques. Ces études sont rendues difficiles car les signatures spectroscopiques de complexes métalliques à liaison thiolates nécessitent des systèmes de référence pour être analysées. Par ailleurs, la chimie quantique requiert des modèles de tailles réduites par rapport à l'enzyme, pour la réalisation de calculs précis.

Dans ce contexte, nous avons utilisé le concept du biomimétisme pour concevoir et étudier des modèles spectroscopiques de ces sites actifs. Plus particulièrement, nous nous sommes intéressés à des complexes de Ni, Cu et Zn synthétisés avec un ligand présentant une sphère de coordination de type N₂S₂. Leur structure a été résolue par diffraction des rayons X, leurs propriétés électroniques par différentes techniques spectroscopiques (spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE), d'absorption UV-visible et d'absorption X (XAS)) combinées à des calculs de chimie quantique et leur propriétés redox par les techniques usuelles d'électrochimie.