

Recherche

Travaux réalisés par l'équipe Biocatalyse (Grenoble) dirigée par M. Fontecave

L'équipe, intitulée Biocatalyse, animée par Marc Fontecave, fait partie du Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux (UMR Université Joseph Fourier-CEA-CNRS n° 5249, Directeur Stéphane Ménage) localisé sur le Centre du CEA à Grenoble. Elle est constituée actuellement de 6 chercheurs et enseignant-chercheurs permanents (chercheur CEA : M. Atta; 2 enseignant-chercheurs : M. Fontecave, C. Gerez ; chercheurs CNRS : S. Ollagnier-de-Choudens, F. Pierrel, J. Willison). A partir du 1^{er} janvier 2016, M. Fontecave ne fera plus partie de cette équipe dont la direction sera assurée par S. Ollagnier de Choudens.

On peut résumer l'ensemble des activités de l'équipe au cours de l'année 2014-2015 selon les 2 axes de recherche suivants :

A. Protéines fer-soufre: fonctions et maturation (M. Fontecave, M. Atta, S. Ollagnier-de-Choudens, C. Gerez).

A.1 Enzymologie structurale et mécanistique des enzymes fer soufre. Nous nous intéressons aux enzymes fer-soufre impliquées dans des modifications complexes et sélectives de macromolécules biologiques¹. La caractérisation de ces systèmes est à la fois structurale et fonctionnelle et permet de mettre à jour des mécanismes enzymatiques originaux. Il s'agit par exemple de l'enzyme TTcA, qui catalyse une réaction de sulfuration d'ARNs de transfert².

Une autre protéine fer soufre à l'étude est HydF qui participe à la maturation des hydrogénases. Ce travail a conduit à des caractérisations spectroscopiques originales de la coordination de ligands azotés, comme l'histidine, au centre fer-soufre³.

A.2 Assemblage des centres fer-soufre. Les cellules disposent de machineries protéiques complexes pour la biosynthèse et l'assemblage des centres métalliques au sein de sites actifs d'enzymes. Certaines pathologies sont liées à des déficiences dans ces systèmes essentiels. L'étude de ces complexes protéiques et de leurs mécanismes d'action constituent un sujet prioritaire de l'équipe depuis plusieurs années.

Nous nous intéressons en particulier aux deux machineries protéiques de biosynthèse des clusters fer-soufre chez *E. coli* : ISC et SUF. Nous avons pu montrer, par

¹ J. Estellon, S. Ollagnier de Choudens, M. Smadja, M. Fontecave, Y. Vandenbrouck. *Metallomics*, 2014, **6**, 1913–1930

² D. Bouvier, N. Labessan, M. Clemancey, J-M Latour, J-L Ravanat, M. Fontecave, M. Atta. *Nucleic Acid Res.* 2014, **42**, 7960-70

³ G. Berggren, R. Garcia, X. Brazzolotto, M. Clemancey, S. Gambarelli, M. Atta, J.-M. Latour, H. L. Hernández, S. Subramanian, M. K. Johnson, M. Fontecave. *J. Biol. Inorg. Chem.* 2014, **19**, 75-84

des études biochimiques, que le second est beaucoup plus stable en conditions de stress (stress oxydant, carence en fer,...), en accord avec l'hypothèse du rôle de SUF dans des cellules sous stress pour assurer la maturation des protéines fer-soufre⁴.

B. Nouveaux (photo)électrocatalyseurs pour la production et l'oxydation de l'hydrogène (collaboration avec V Artero, M. Chavarot-Kerlidou)

Le développement de « l'économie à hydrogène » nécessite en particulier la mise au point de nouveaux catalyseurs pour la production d'hydrogène par réduction de l'eau (électrolyse) et pour l'oxydation de l'hydrogène en eau (pile à combustible). En effet le platine actuellement utilisé est coûteux et peu abondant. Les organismes vivants qui mettent en œuvre cette chimie utilisent des biocatalyseurs remarquablement efficaces, les hydrogénases, des métallo-enzymes à base de fer et de nickel. Le projet de recherche que nous développons depuis de nombreuses années consiste à inventer de nouveaux catalyseurs en nous inspirant des sites actifs de ces enzymes, à en évaluer les propriétés catalytiques pour l'électro-réduction des protons et à les utiliser dans des dispositifs pour des applications pratiques (nouvelles électrodes modifiées, nouvelles piles)⁵. La logique de cette approche bioinspirée a été récemment expliquée dans une série d'articles de revue⁶.

Plus récemment, nous avons démarré un projet consistant à mettre au point des hydrogénases artificielles⁷. Il s'agit ici de créer un système hybride qui est constitué d'une protéine et d'un catalyseur biomimétique de synthèse. Une première réalisation (Figure 1) a consisté en la préparation d'un tel système en combinant la myoglobine et une cobaloxime, la cobaloxime prenant la place de l'hème dans le site actif. Cet hybride est capable de catalyser la réduction et la photoréduction des protons en hydrogène, se comportant ainsi comme une hydrogénase⁸.

Nous avons construit d'autres systèmes protéiques hybrides en utilisant des complexes biomimétiques des hydrogénases à fer, c'est-à-dire des complexes organométalliques binucléaires de fer. De tels complexes ont pu être insérés dans la cavité protéique de la protéine HydF (Figure 1). Des résultats préliminaires montrent que cette

⁴ B. Blanc, M. Clemancey, J.-M. Latour, M. Fontecave, S. Ollagnier de Choudens. *Biochemistry* 2014, **53**, 7867-7869

⁵ P. D. Tran, A. Morozan, S. Archambault, J. Heidkamp, P. Chenevier, H. Dau, M. Fontecave, A. Martinet, B. Jusselme, V. Artero. *Chem. Sci.* 2015, **6**, 2050-2053

⁶ T. R. Simmons, G. Berggren, M. Bacchi, M. Fontecave, V. Artero. *Coord. Chem. Rev.* 2014, **270-271**, 127-150 ; P. D. Tran, M. Fontecave, V. Artero in "Bioinspired Catalysis: Metal-Sulfur Complexes" Wolfgang Weigand and Philippe Schollhammer, editors 2015, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany, pp 385-410; N. Kaefter, N. Queyriaux, M. Chavarot-Kerlidou, M. Fontecave, V. Artero. *L'Actualité Chimique* 2015, **397-398**, 63-68.

⁷ G. Caserta, S. Roy, M. Atta, V. Artero, M. Fontecave. *Curr. Op. Chem. Biol.* 2015, **25**, 36-47

⁸ M. Bacchi, G. Berggren, J. Niklas, E. Veinberg, M. W. Mara, M. L. Shelby, O. G. Poluektov, L. X. Chen, D. M. Tiede, C. Cavazza, M. J. Field, M. Fontecave, V. Artero. *Inorg. Chem.* 2014, **53**, 8071-8082

protéine hybride se comporte bien comme une hydrogénase et constitue une plate-forme idéale pour étudier l'effet de l'environnement protéique sur l'activité du site actif métallique⁹.

Ces complexes de synthèse peuvent être également incorporés dans le site actif des apo-hydrogénases elle-mêmes, conduisant à une activation de l'enzyme. Ceci constitue une méthodologie particulièrement pratique pour créer de nouvelles hydrogénases ou pour marquer sélectivement certains des atomes du site actif avec des isotopes adaptés à des études spectroscopiques ou structurales originales¹⁰.

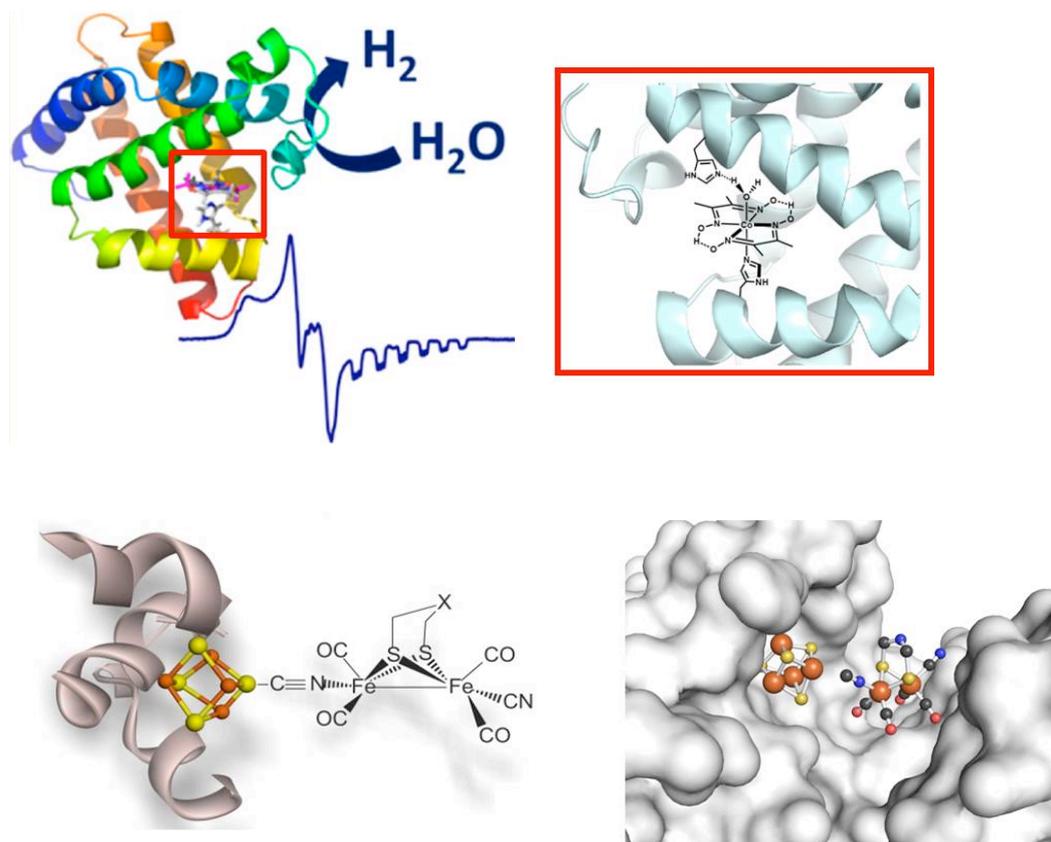


Figure 1 : Hydrogénases artificielles. En haut, l'assemblage myoglobine-cobaloxime. En bas le complexe entre une protéine fer-soufre (HydF) et un composé organométallique, mimant le site actif des hydrogénases à fer naturelles..

⁹ V. Artero, G. Berggren, M. Atta, G. Caserta, S. Roy, L. Pecqueur, M. Fontecave. *Accounts Chem Res.* 2015 (sous presse)

¹⁰ A. Adamska-Venkatesh, T. R. Simmons, J. Siebel, V. Artero, M. Fontecave, E. Reijerse, W. Lubitz *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015, **17**, 5421-5430; A. Adamska-Venkatesh, S. Roy, J. F. Siebel, T. R. Simmons, M. Fontecave, V. Artero, E. Reijerse, W.L. Lubitz. *J. Am. Chem. Soc.* 2015 (sous presse)

Travaux réalisés par le laboratoire de chimie des processus biologiques (Collège de France) dirigé par M. Fontecave

Le laboratoire, est devenu à partir du 1^{er} janvier 2014 l'UMR 8229, sous les tutelles conjointes du Collège de France, du CNRS et de l'Université P et M Curie. Il est constitué actuellement de 11 personnels permanents (1 enseignant-chercheur : M. Fontecave; 4 chercheurs CNRS : C. Mellot-Drazniek , B. Golinelli, M. Lombard, D. Hamdane ; 2 Ingénieurs de recherche CNRS : Y. Xu-Li, P. Simon ; 1 Ingénieur de recherches Collège de France : L. Pecqueur, 1 Ingénieur d'Etudes Collège de France : B. Faivre ; 1 administratif : M-P. Maisonnave ; 1 technicien : J. Tondeleir).

Etudiants en these: N. Elgrishi, JP Porcher, A. Ismail, L. Gonzales, G . Caserta, P. Hardouin, X. Wang.

Post-Docs : M. Chambers, M. Gomes-Mingot

Stagiaires : T. Fogeron, G. Paille, O. Bimai

On peut résumer l'ensemble des activités de l'équipe au cours des années 2014-2015 selon les 3 axes de recherche suivants :

A. Etude des enzymes de modification des ARNs (D. Hamdane, B. Golinelli, M. Fontecave, L. Pecqueur)

Il s'agit de comprendre, à travers des études mécanistiques et la détermination de structures tridimensionnelles enzyme-substrat(ARNt), comment ces enzymes procèdent pour des transformations chimiques parfois fascinantes et accèdent à une très grande sélectivité. Par ailleurs, certaines de ces modifications jouent des rôles physiologiques importants et ces projets ont des implications dans le domaine de la santé. Par exemple, nous étudions une nouvelle classe d'enzymes de méthylation d'ARNt utilisant le méthylène-tétrahydrofolate comme donneur de méthylène et la flavine (FAD) comme agent réducteur. Des études mécanistiques très récentes du laboratoire sur l'enzyme TrmFO ont démontré une utilisation très originale, jamais observée auparavant, de la flavine dans le transfert de méthyle. Cette enzyme sert également pour étudier des aspects structuraux très généraux et très fondamentaux de la fixation et la réactivité des cofacteurs flaviniques¹¹.

B. Etude des enzymes de la biosynthèse de l'ubiquinone (M. Lombard, D. Hamdane, C. Mellot-Drazniek, M. Smadja, A. Ismael, L. Gonzales, L. Pecqueur)

¹¹ D. Hamdane, C. Bou-Nader, D. Cornu, G. Hui-Bon-Hoa, M. Fontecave. *Biochemistry* 2015 (sous presse)

L'étude de l'enzymologie de la biosynthèse de l'ubiquinone ou Coenzyme Q (Figure 2) en utilisant le modèle bactérien *Escherichia coli* ainsi qu'un modèle eucaryote, la levure, s'appuie sur une collaboration avec F. Barras (CNRS Marseille), microbiologiste, spécialiste de la génétique d'*E. coli*, et F. Pierrel, CR CNRS à Grenoble, qui développe des approches génétiques sur le modèle levure. Ceci est pertinent car il y a une très grande conservation de la biosynthèse du coenzyme Q (notamment entre la levure et l'homme, et en partie avec *E. coli*). De façon étonnante, on sait encore très peu de choses sur cette voie de biosynthèse, aussi bien chez les bactéries que chez les eucaryotes, notamment en ce qui concerne les enzymes impliquées dans les différentes étapes de la biosynthèse : réactions d'hydroxylation aromatique, de méthylation, de décarboxylation et de désamination sur le même noyau aromatique du 4-hydroxybenzoate (4-HB) ou du 4-aminobenzoate, les précurseurs. Un article de revue récent fait le point sur cette voie biosynthétique¹².

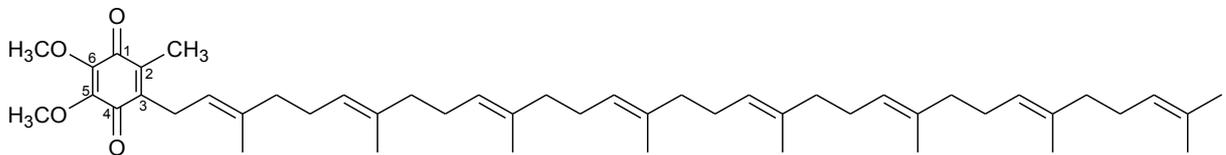


Figure 2 : Structure de l'ubiquinone.

Les résultats les plus récents concernent :

- La découverte et l'étude d'un nouveau gène important (appelé UbiJ) pour la biosynthèse de l'ubiquinone chez *E. coli*. La fonction de la protéine correspondante est encore inconnue mais son domaine C-terminal présentant une homologie avec LpxD, une N acyl transférase impliquée dans la biosynthèse du lipide A, elle pourrait être impliquée dans la liaison avec des intermédiaires lipidiques de la biosynthèse. Par ailleurs, il apparaît qu'UbiJ joue un rôle important dans la pathogénicité de bactéries comme *Salmonella*¹³. Ceci ouvre des perspectives nouvelles dans le domaine de la recherche de nouveaux antibiotiques puisque, par exemple, UbiJ, une cible potentielle, est absente chez l'homme. Plus généralement, nous avons démontré, pour la première fois, un lien entre pathogénicité bactérienne et biosynthèse de l'ubiquinone.
- Nous nous sommes récemment intéressés à Coq6, l'homologue fonctionnel de UbiJ chez la levure *S.cerevisiae*. UbiJ, dont nous avons résolu la structure tridimensionnelle et identifié la fonction (voir annuaires précédents), et Coq6 sont des monoxygénases à flavine qui participent à l'hydroxylation en C5 du noyau aromatique. Nous avons pu montrer que le cofacteur FAD de cette enzyme ne reçoit

¹² F. Barras, L. Aussel, F. Pierrel, L. Loiseau, M. Lombard, M. Fontecave *Biochim. Biophys. Acta, Bioenergetics* 2014, **1837**, 1004-1011

¹³ L. Aussel, L. Loiseau, M.H. Chehade, B. Pocachard, M. Fontecave, F. Pierrel, F. Barras. *J. Bacteriol.* 2014, **196**, 70-79

pas ses électrons directement du NADPH mais d'une chaîne de transfert d'électrons composée d'une NADPH : ferrédoxine réductase (Arh1p) et d'une ferrédoxine (Yah1) (résultats non publiés). Nous avons également obtenu des cristaux de Coq6 possédant un tag MBP à l'extrémité N-terminale (résolution 5 Å), et nous essayons actuellement d'avoir des cristaux de meilleure qualité afin de résoudre la structure de Coq6. En absence de structure, l'élaboration d'un modèle moléculaire (Figure 3) a permis d'identifier les sites de fixation et le canal d'entrée du substrat¹⁴. Enfin, nous avons découvert que Coq6 est responsable d'une seconde réaction enzymatique, à savoir la désamination du noyau aromatique quand l'ubiquinone dérive du second précurseur naturel, l'acide para-amino benzoïque¹⁵.

- Nous avons également résolu la structure d'UbiX d'*E.coli*, l'une des deux enzymes impliquées dans une réaction de décarboxylation aromatique de la voie de biosynthèse de CoQ et pour laquelle le mécanisme catalytique est encore inconnu à ce jour (résultats non publiés).

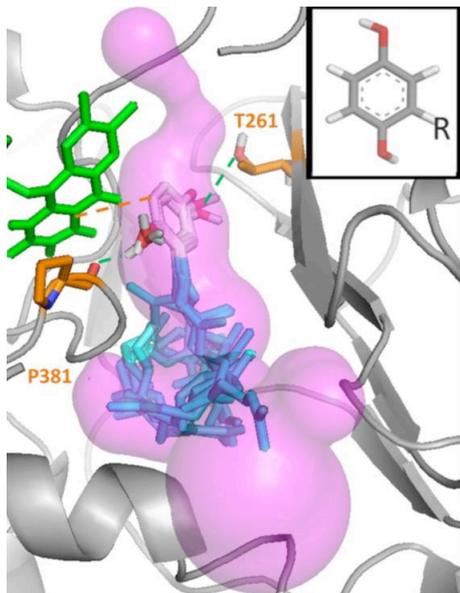


Figure 3 : site de fixation du substrat de Coq6. Une cavité est adaptée à la fixation de la chaîne polyisoprénoïde et met le noyau aromatique à proximité du cofacteur flavinique pour l'hydroxylation.

C. Photosynthèse artificielle : étude de catalyseurs moléculaires et matériaux catalytiques pour la décomposition de l'eau et la réduction du CO₂. (Y. Xu-Li, P. Simon, N. Elgrishi, JP Porcher, M. Chambers, T. Fogeron, M. Gomez-Mingot).

¹⁴ A. Ismail, V. Leroux, M. Smaja, L. Gonzalez, M. Lombard, F. Pierrel, C. Mellot-Draznieks, M. Fontecave . *PLOS Computational Biology* 2015 (soumis)

¹⁵ M. Ozeir, L. Pelosi, A. Ismail, C. Mellot-Draznieks, M. Fontecave, F. Pierrel.. *J. Biol. Chem.* 2015 (soumis)

- Le projet porte sur la mise au point de systèmes de stockage des énergies renouvelables (solaire en particulier). Cela passe par le développement de catalyseurs moléculaires ou solides pour la réduction de l'eau ou du CO₂ et de dispositifs de photosynthèse artificielle¹⁶. Plusieurs directions sont mises en œuvre :
- Nous étudions, à l'aide de méthodes électrochimiques et photochimiques ainsi que par des approches théoriques (calculs DFT) les propriétés catalytiques de complexes moléculaires bioinspirés originaux pour l'électroréduction et la photoréduction des protons et du CO₂. Il s'agit plus particulièrement de complexes dithiolènes du molybdène et du tungstène (Figure 4), qui miment le site actif des formiate-déshydrogénases¹⁷.
- Nous étudions également des complexes de cobalt et de nickel, plus simples, utilisant des ligands polypyridiniques. Dans le cas du ligand terpyridine (Figure 4), on obtient des complexes qui possèdent des activités catalytiques intéressantes pour l'électroréduction du CO₂. Le complexe de nickel est très sélectif pour la production de CO. A l'inverse, des mélanges CO et H₂ sont obtenus avec le complexe de cobalt. Ce comportement est intéressant car il offre la possibilité d'étudier les paramètres qui contrôlent le rapport CO:H₂, une question centrale pour la réduction du CO₂. Plus spécifiquement, nous avons montré que ce contrôle pouvait être assuré par le potentiel appliqué pendant l'électrolyse¹⁸ ou par des modifications électroniques et stériques du ligand terpyridine¹⁹.
- La question de l'hétérogénéisation des catalyseurs moléculaires pour produire des matériaux d'électrodes implantables dans des dispositifs pratiques est centrale. Par exemple les terpyridines peuvent être gréffées sur des électrodes de carbone qui sont ensuite métallées pour donner des matériaux d'électrodes actifs notamment pour la réduction des protons en hydrogène²⁰. Un autre exemple est l'utilisation de MOFs (Metal-organic Frameworks) solides pour fixer des catalyseurs de réduction du CO₂. La preuve du concept a été apportée avec un complexe de Rhodium qui est un bon catalyseur de photoréduction du CO₂. Le matériau obtenu (Figure 5) a l'avantage non seulement d'être actif mais également stable et recyclable²¹. Enfin, des catalyseurs solides peuvent être électrodéposés sur des électrodes. C'est ce que

¹⁶ M. Fontecave. *Angew. Chem. Int Ed.* 2015, **54**, 6946-6947; N. Kaeffer, N. Queyriaux, M. Chavarot-Kerlidou, M. Fontecave, V. Artero. *L'Actualité Chimique* 2015, **397-398**, 63-68.

¹⁷ M. Gomez-Mingot, J.-P. Porcher, T. K. Todorova, T. Fogeron, C. Mellot-Draznieks, Y. Xu-Li, M. Fontecave. *J. Phys. Chem. B* (sous presse) ; J.-P. Porcher, T. Fogeron, M. Gomez-Mingot, E. Derat, L.-M. Chamoreau, Y. Li, M. Fontecave. *Angewandte Chemistry* 2015 (soumis)

¹⁸ N. Elgrishi, M.B. Chambers, V. Artero, M. Fontecave *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, **16**, 13635-44

¹⁹ N. Elgrishi, M. B. Chambers, M. Fontecave. *Chem. Sci.* 2015, **6**, 2522 – 2531

²⁰ N. Elgrishi, S. Griveau, M. B. Chambers, Fethi Bedioui, M. Fontecave. *Chem. Commun.* 2015, **51**, 2995 – 2998

²¹ M. B. Chambers, X. Wang, N. Elgrishi, C. H. Hendon, A. Walsh, J. Bonnefoy, J. Canivet, E. A. Quadrelli, D. Farrusseng, C. Mellot-Draznieks, M. Fontecave. *ChemSusChem* 2015, **8**, 603-608

nous avons fait pour la première fois avec des complexes simples de cuivre. De telles électrodes s'avèrent très efficaces et très sélectives pour la transformation du CO₂ en acide formique²².

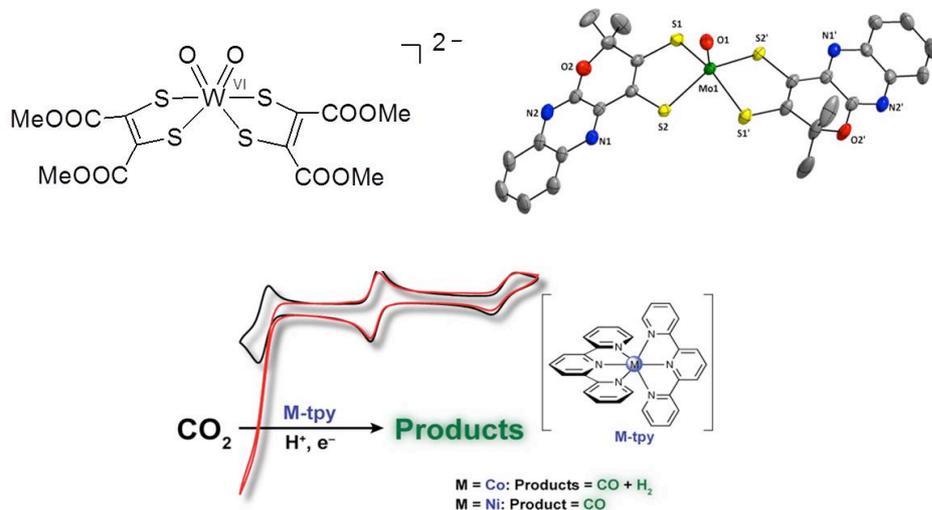


Figure 4 : Catalyzeurs bioinspirés (M= W, Mo, en haut) pour la réduction des protons en hydrogène et catalyzeurs terpyridiniques (M= Ni, Co) pour l'électroréduction du CO₂ en CO.

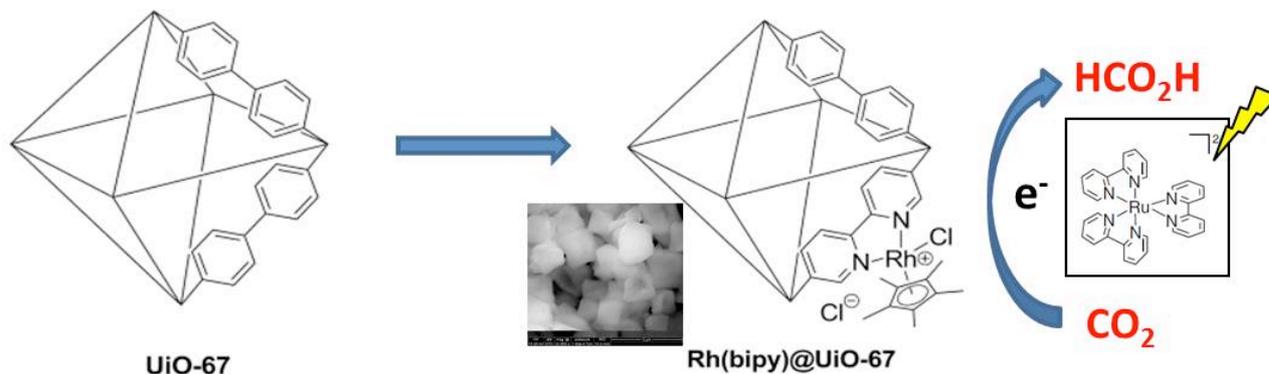


Figure 5 : Fixation d'un complexe moléculaire à base de Rh dans un MOF (UiO-67) produisant un catalyseur solide pour la photoréduction du CO₂

²² Tran Ngoc Huan, E. S. Andreiadis, J. Heidkamp, P. Simon, E. Derat, S. Cobo, G. Royal, H. Dau, V. Artero, M. Fontecave. *J. Mat. Chem. A* 2015, **3**, 3901-3907

Annexe : activités propres de collaborateurs.

B. Golinelli et D. Hamdane

Dynamique de la modification d'ARN par une ARNt méthyltransférase multi-site-spécifique.

La formation de la modification 1-méthyl-adénosine en position 58 des ARNt (m1A58), conservée dans la plupart des organismes, est catalysée par l'enzyme site-spécifique TrmI qui utilise la S-adénosyl-L-méthionine (SAM) comme donneur de méthyle. Chez les archées, TrmI méthyle aussi l'adénine adjacente en position 57, m1A57 étant un intermédiaire obligatoire dans la synthèse de la 1-méthyl-inosine57. Pour étudier cette multi-site spécificité, nous avons utilisé trois substrats oligoribonucléotides de TrmI de l'archée *Pyrococcus abyssi* (PabTrmI) contenant une 2-aminopurine (2-AP) fluorescente aux deux positions cibles et suivi les cinétiques de liaison de l'ARN et de réaction de méthylation par stopped-flow et spectrométrie de masse. PabTrmI ne modifie pas la 2-AP mais méthyle l'adénine cible adjacente. La 2-AP diminue sérieusement la méthylation de A57 mais pas de A58, confirmant que PabTrmI méthyle efficacement la première adénine d'une séquence A57A58A59. La liaison de PabTrmI provoque une rapide augmentation de fluorescence attribuée au désempliment des bases dans l'environnement de 2-AP. Puis, une lente décroissance est observée seulement avec 2-AP en position 57 et la SAM, suggérant que la formation de m1A58 entraîne le relargage de l'ARN. Un modèle structural du complexe protéine-ARNt montre que les deux adénines cibles sont à proximité de la SAM et souligne qu'aucun changement de conformation majeur de l'ARNt n'a lieu lors de la réaction, en dehors du retournement de base. L'accessibilité au solvant de la poche de liaison de la SAM n'est pas affectée par l'ARNt, permettant ainsi à la S-adénosyl-L-homocystéine formée lors de la première méthylation d'être remplacée par une nouvelle molécule de SAM sans relargage préalable de l'ARNt monométhylé.

Dynamics of RNA modification by a multi-site-specific tRNA methyltransferase.

D. Hamdane, A. Guelorget, V. Guérineau, B. Golinelli-Pimpaneau

Nucleic Acids Res. 2014, 42, 11697-706.

C. Mellot-Draznieks

Les solides à charpente hybride organique-inorganique de type ZIFs (Zeolitic Imidazolate Frameworks) sont constituées de cations en coordinance tétraédrique reliés par des imidazolates. Ils sont bien connus pour leur stabilité chimique et thermique exceptionnelle, leurs propriétés d'adsorption/séparation de gaz (CO₂/CH₄) ainsi que pour leur grande variété structurale, réminiscente de celle caractérisant la grande famille des zéolithes. Néanmoins, les facteurs qui déterminent quelles sont les structures accessibles des ZIFs (parmi le grand nombre de structures possibles, denses comme poreuses) en synthèse hydrothermale sont mal connues, ce qui de fait limite une synthèse rationnelle et contrôlée. Il est empiriquement admis que les substituants de l'imidazolate jouent un rôle essentiel dans la nature de la structure obtenue. A des fins de rationalisation, nous utilisons une approche de chimie *in silico*, i.e. de modélisation moléculaire et simulation numérique, pour explorer le polymorphisme complexe des ZIFs.[1] La combinaison de calculs DFT (Density Functional theory), QSPR (Quantitative Structure Properties relationships) et NCI (Non Covalent Interactions) a récemment permis d'élucider et quantifier le coût thermodynamique associées à la formation de certaines topologies particulièrement peu denses (donc très poreuses), très recherchées en synthèse.[2] Ces calculs ont permis de rationaliser et prédire l'impact déterminant de la position et du nombre de substituants de l'imidazolate sur la nature de la structure obtenue, conférant ainsi au linker organique un rôle d'agent structurant. Il est ainsi montré que les substituants de l'imidazolate introduisent une discrimination énergétique

entre des topologies de ZIFS qui seraient, sans eux, isoénergétiques. Les ZIFs sont également sujettes à des transitions structurales, sous l'effet de la température, de la pression ou de l'adsorption de gaz. La structure de ZIF-4, poreuse à température ambiante, devient dense à basse température (140K), avec une contraction de la maille très importante (23%). Des calculs DFT ont établi, en accord avec des mesures calorimétriques, la stabilisation enthalpique relative de la phase dense à basse température, confirmées par des mesures calorimétriques.[3]

[1] Computational Approaches of Metal-Organic Frameworks: examples of advances in crystal structure and electronic structure predictions.

C. Mellot-Draznieks

Mol. Simulation 2015, 10.1080/08927022.2015.1048511. (sous presse)

[2] Exploring the interplay between ligand and topology in zeolitic imidazolate frameworks with computational chemistry.

C. Mellot-Draznieks, B. Kerkeni.

Mol. Simulation 2014, 40, 25-32.

[3] Extreme Flexibility in a Zeolitic Imidazolate Framework: Porous to Dense Phase Transition in Desolvated ZIF 4.

M.T. Wharmby, S. Henke, T.D. Bennett, S.R. Bajpe, I. Schwedler, S.P. Thompson, F. Gozzo, P. Simoncic, C. Mellot-Draznieks, H. Tao, Y. Yue, A.K. Cheetham.

Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 6447-6451.