

Séminaire du 5 Mai

Une exploration bioinspirée de la chimie des hydrogénases

Frédéric GLOAGUEN

Chargé de Recherche au CNRS, Université de Bretagne Occidentale, Brest

Certains microorganismes possèdent un métabolisme leur permettant de consommer ou de produire de l'hydrogène moléculaire grâce à des enzymes appelées *hydrogénases*. La caractérisation cristallographique des [NiFe]-hydrogénases en 1995 et des [FeFe]-hydrogénases quatre ans plus tard a révélé la présence inhabituelle de centres *fer-carbonyle-cyanure*, alors que ces deux types d'hydrogénases n'ont aucune relation phylogénétique. Les chimistes se sont emparés de ce résultat et ont cherché à mieux cerner le mode de fonctionnement des hydrogénases en synthétisant des *modèles structuraux* des sites catalytiques. Cette approche a été facilitée dans le cas des [FeFe]-hydrogénases par le fait que leur structure est très proche de celle de complexes diféridithiolate, dont la synthèse est connue depuis plus de 70 ans. Depuis peu, certains de ces modèles commencent à fournir des informations pertinentes sur la catalyse de la production d'hydrogène, mais de nombreuses différences de *réactivité* subsistent. En particulier, les hydrogénases opèrent à un potentiel proche de la limite thermodynamique alors qu'elles utilisent des métaux de la première série de transition dont l'affinité pour l'hydrogène est faible. Bien qu'il n'existe que peu d'exemples de catalyseurs homogènes de la production d'hydrogène, la chimie de coordination de l'hydrogène a été largement étudiée et ses apports sont directement transposables au processus biologique. L'hydrogène ne possède en propre ni réactivité acide/base ni réactivité rédox, mais ses complexes de coordination possèdent les deux. Cela signifie que les dérivés métal-hydrogène peuvent être acides et que les dérivés métal-hydrure peuvent être oxydés. Il n'y a donc rien d'étonnant à ce que les sites catalytiques des hydrogénases contiennent des métaux de transition.

Au cours de ce séminaire, nous nous intéresserons tout particulièrement à la réactivité de modèles chimiques du site catalytique des [FeFe]-hydrogénases. Les facteurs thermodynamiques et cinétiques qui contrôlent les réactions de protonation et de transferts d'électrons seront notamment précisés. Nous aborderons également, à travers l'étude de composés de valence mixte, la coordination de l'hydrogène et du monoxyde de carbone qui est un inhibiteur commun aux hydrogénases. Les implications de ces travaux dans le domaine de la production d'hydrogène par couplage avec un système de photooxydation de l'eau seront discutées en guise de conclusion.