



## SEMINAIRE ISMO

**Aurélien DE LA LANDE**

*Laboratoire de chimie physique, Université Paris Sud, CNRS UMR 8000*

### **STRUCTURE, DYNAMIQUE ET REACTIVITE DES PORPHYRINES METALLEES *de la phase gazeuse à l'environnement protéique***

L'hème est un cofacteur biologique présent au sein de protéines impliquées dans divers processus du milieu biologique tels que le transport du dioxygène (hémoglobine), la catalyse enzymatique (par ex. le cytochrome P450), ou dans les chaînes de transport d'électrons. Structuellement, l'hème consiste en un cation fer (II/III) complexé par une porphyrine. En fonction des protéines des ligands supplémentaires (par ex. O<sub>2</sub>, NO), des résidus histidines ou méthionine viennent compléter la sphère de coordination du cation métallique. Dans certains systèmes le fer peut être remplacé par d'autres éléments chimiques comme Mg (dans les antennes photosynthétiques) ou Co (cobalamine). La réactivité chimique des metalloporphyrines dépend ainsi des caractéristiques chimiques intrinsèques de ces complexes, mais également de la structure et de la dynamique des protéines dans lesquelles ils sont insérés.

Dans la première partie de ce séminaire, je présenterai les résultats d'études portant sur des modèles de porphyrines à cobalt et à ruthénium en phase gazeuse. Ce travail théorique s'appuyant sur des calculs en théorie de la fonctionnelle de la densité, est réalisé dans le cadre d'une collaboration expérimentale avec l'ISMO et vise à mieux comprendre la liaison métal ligand par les techniques de photodissociation de ligands. Dans ces études, nous nous affranchissons explicitement de l'environnement naturel des complexes.

Dans un second temps, je présenterai des travaux visant à mieux comprendre les propriétés redox de l'hème lorsque celui-ci est inséré dans une protéine. Je prendrai l'exemple de la flavohémoglobine (FHB). La FHB est une enzyme capable de catalyser la réaction de dioxygénation de NO° dans les levures, les champignons et les bactéries. La réaction est catalysée par l'hème à condition que celui-ci soit préalablement réduit à l'état ferreux. Notre objectif est de mieux comprendre comment la protéine, de par sa structure et sa dynamique contrôle cette étape de réduction. Nous employons pour cela des approches de dynamiques moléculaire classique et hybrides QM/MM. Des profils en enthalpie libre obtenus dans le cadre de la théorie de Marcus permettent d'apporter des réponses sur le rôle crucial de la matrice protéique.

**Mardi 2 décembre 2014 à 11h**  
**Bât 351 – 2<sup>ème</sup> étage (Bibliothèque)**  
**Université Paris-Sud, 91405 ORSAY Cedex**