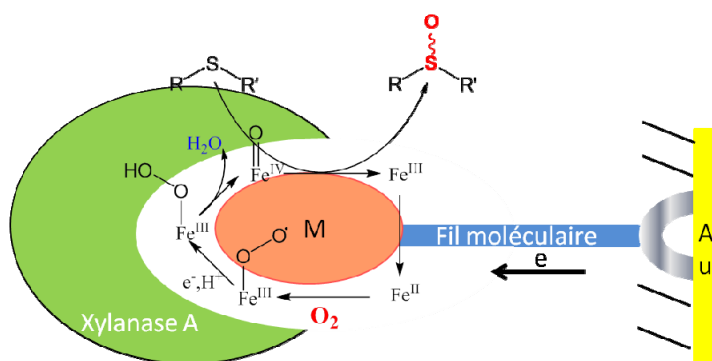




Thèse David Jung

Synthèse de cofacteurs métalliques pour l'élaboration de nouvelles enzymes artificielles. Catalyse d'oxydation en solution, homogène et construction de systèmes modèles immobilisés à la surface d'électrode d'or.

Résumé : La thèse s'est déroulée dans le contexte d'un projet ANR sur l'élaboration d'enzymes artificielles capables d'activer le dioxygène dans des réactions d'oxydation de molécules organiques. L'idée originale repose sur l'immobilisation de ces biocatalyseurs en liant d'une manière covalente le site catalytique à la surface d'une électrode afin de régénérer le catalyseur via un transfert d'électron directe. La première partie de la thèse traite la formation d'une enzyme artificielle basée sur l'interaction avidine-biotine pour catalyser énantiosélectivement des réactions de sulfoxydation. Selon la stratégie du « Cheval de Troie » basée sur la forte affinité entre les cofacteurs biotinylés et l'avidine, deux cofacteurs à base de porphyrine de fer ont été obtenus. Une très forte activité catalytique a été enregistrée mais sans aucune induction asymétrique significative. Ce résultat peut s'expliquer par un mauvais positionnement des porphyrines dans la cavité protéique, induisant une perte totale de l'environnement chiral. Dans une seconde partie, des complexes de porphyrine et de trispicen de fer ont été synthétisés pour servir de systèmes modèles pour l'électrocâblage d'enzymes. Tous les complexes possèdent un groupe soufré permettant l'ancrage à la surface de l'électrode d'or via la formation de monocouches autoassemblées. Ces deux familles de complexes ont été caractérisées et une étude approfondie de l'autoassemblage des complexes trispicen de fer a été menée. En perspective les propriétés électrocatalytiques de ces électrodes modifiées seront explorées. Dans un deuxième temps ces systèmes modèles pourront être utilisés dans l'élaboration d'un enzyme hybride à la surface de l'électrode.



Soutenance jeudi 19 décembre 2013, 14h00 - Université Paris Diderot, Bât. Lavoisier, 7^e Etage, Salle 774 - 15 rue J.-A. de Baïf, 75013 Paris