

intermédiaire BLM-Fe(V)=O.^[27] De plus, Neese et al. montrent par calculs DFT que l'espèce BLM-Fe(V)=O est mieux décrite comme étant une espèce (BLM^o)-Fe(IV)=O.^[26]

3. Les Dioxygénases α -Kétoglutarates Dépendantes.

Les Dioxygénases α -Kétoglutarate Dépendantes constituent une large famille d'enzymes qui ont un site actif mononucléaire à fer non-hémique. Le centre métallique est lié à deux histidines et un carboxylate provenant d'un aspartate ou d'un glutamate. C'est ce qu'on appelle la triade 2-His-1-carboxylate. Ces enzymes catalysent un grand nombre de réactions.

Le centre métallique active le dioxygène et réalise une décarboxylation du co-facteur (α -KG) (Figure I-6) ainsi qu'une oxydation à deux électrons du substrat.

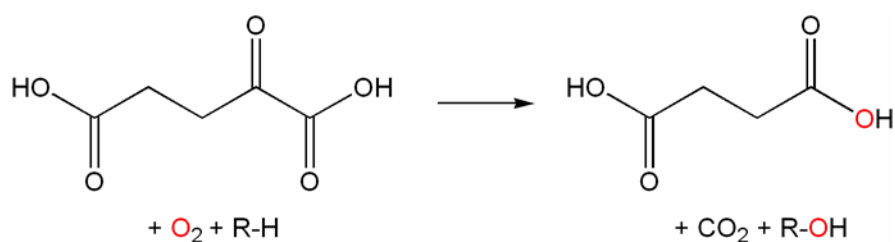


Figure I-6. Décarboxylation du co-facteur α -KG par les Dioxygénases α -Kétoglutarates Dépendantes.

Le mécanisme d'activation du dioxygène proposé par Bollinger et al.^[28,29] est présenté Figure I-7. L'activation du dioxygène met en jeu la formation d'un intermédiaire Fe^{IV}=O (S = 2) qui attaque le substrat.

La première étape du mécanisme a lieu par fixation chélatante du co-facteur α -KG à l'ion Fe(II). Ce composé est caractérisé par une bande d'absorption MLCT à 530 nm mettant en jeu le ligand α -KG.^[30] Il est haut spin et quasi-octaédrique. L'étape suivante est l'interaction du substrat proche de l'ion métallique, mais pas directement lié. Il s'ensuit un départ de la molécule d'eau de la sphère de coordination laissant un site vacant qui sera utilisé pour l'addition du dioxygène. Le dioxygène se lie alors en mode « end-on » pour former l'intermédiaire **I**. Solomon et al. proposent que cet intermédiaire soit décrit comme une espèce Fe(III)-superoxo.^[31] L'intermédiaire **I** réalise une attaque nucléophile sur le carbone de la