

Chimie des processus biologiques

M. Marc FONTECAVE, professeur

ENSEIGNEMENT

Cours : Chimie et défis énergétiques du XXI^e siècle : du soleil aux nouvelles énergies

Il ne fait pas de doute que la source d'énergie renouvelable la plus abondante, très largement supérieure aux contributions potentielles de l'énergie éolienne, géothermique ou hydroélectrique par exemple, est l'énergie solaire. Une façon d'exploiter cette énergie est de la transformer en énergie chimique, de la stocker sous la forme d'un carburant, par exemple l'hydrogène. Ce dernier est, on le sait, une alternative prometteuse à l'utilisation du pétrole, à la fois en raison de la grande quantité d'énergie qu'il restitue lors de son oxydation (piles à combustibles) et du fait que le seul sous-produit de cette oxydation est l'eau.

La conversion de l'énergie solaire en carburant est en fait admirablement réalisée par le monde vivant qui utilise en permanence le soleil pour transformer l'eau et le dioxyde de carbone en molécules à haute valeur énergétique que l'on retrouve dans la biomasse. Certains organismes vivants ont même la capacité de réaliser une simple photolyse de l'eau : ils utilisent l'énergie solaire pour transformer l'eau en oxygène et en hydrogène, un véritable tour de force quand on sait que l'eau n'absorbe pas les photons du soleil et que les processus mis en jeu dans cette photolyse sont des processus multiélectroniques très complexes. Pour ce faire, ces microorganismes ont élaboré des systèmes enzymatiques incroyablement sophistiqués et efficaces pour collecter les photons, traduire cette absorption de lumière en énergie chimique et pour catalyser les réactions de transfert d'électrons. Ce qui est remarquable, c'est que ces systèmes ont réussi à n'utiliser que des métaux très abondants alors que les dispositifs d'électrolyseurs ou de piles les plus efficaces mis au point par les chimistes et utilisés aujourd'hui nécessitent des métaux nobles comme le platine, très chers parce que peu abondants dans la croûte terrestre

(abondance terrestre du platine de l'ordre de 5 ppm, équivalente à celle de l'or). On oublie souvent de dire qu'il n'y a pas de futur pour une économie à hydrogène si on ne résout pas ces problèmes de catalyseurs. Par exemple, pour la réduction de l'eau en hydrogène ou pour la réaction inverse, les hydrogénases utilisent du nickel ou du fer. Ces enzymes constituent donc une source d'inspiration fascinante pour le chimiste qui rêve de « copier » le vivant et d'inventer de nouveaux catalyseurs reproduisant certaines propriétés structurales et fonctionnelles remarquables des sites actifs des enzymes. On parle de chimie bio-inspirée.

L'objectif du cours est de faire le point sur les récents développements dans le domaine de la catalyse, des photosensibilisateurs, et des matériaux d'électrodes qui permettent d'envisager, à court terme, la mise au point de dispositifs originaux et efficaces pour la photolyse de l'eau et la conversion de l'énergie solaire en carburants.

Introduction : hydrogène et autres carburants solaires ; de l'eau du soleil et des catalyseurs

Dans ce premier cours introductif, le contexte énergétique mondial est discuté, afin de montrer l'urgence qu'il y a à remplacer les énergies fossiles, pétrole, gaz et charbon. Les potentiels des différentes énergies renouvelables (géothermique, éolienne, solaire, courants et marées, hydroélectrique) sont évalués et comparés. Ceci permet de conclure que seule l'énergie solaire est quantitativement à même de répondre aux besoins énergétiques croissants de la planète (25 TW de puissance en 2050). L'exploitation de cette énergie, qui passe par sa conversion en électricité et/ou en carburants, requiert des investissements considérables dans les domaines du photovoltaïque (conversion de l'énergie solaire en électricité) et des batteries pour le stockage de l'électricité, de l'utilisation de la biomasse (carburants de 2^e et 3^e génération, biodiesels), enfin de l'hydrogène. Ce dernier constitue un carburant intéressant alimentant les piles à combustible et peut être utilisé comme une forme de stockage de l'énergie solaire dès lors que cette dernière est utilisée pour la réduction de l'eau (électrolyse couplée à un panneau photovoltaïque) ou pour la décomposition de l'eau (photolyse de l'eau en oxygène et hydrogène). La photolyse de l'eau est un processus qui se produit dans de nombreux organismes vivants (photosynthèse) qui savent exploiter des métaux non nobles comme le nickel, le fer et le manganèse comme catalyseurs. Un des enjeux majeurs dans le domaine de l'électrolyse et la photolyse de l'eau réside dans la découverte de nouveaux catalyseurs à base de métaux non nobles qui peut être aidée et stimulée par la compréhension de la structure et du fonctionnement des biocatalyseurs.

Les hydrogénases : des biocatalyseurs pour la production et l'oxydation de l'hydrogène

Le platine est largement utilisé comme catalyseur pour la réduction de l'eau en hydrogène et pour la réaction inverse, l'oxydation de l'hydrogène en eau, car les processus multiélectroniques correspondants se produisent à sa surface sans surtension électrochimique. Cette propriété remarquable est partagée par une famille

d'enzymes, les hydrogénases, qui permettent à certains microorganismes (bactéries, organismes photosynthétiques) vivants d'utiliser le pouvoir réducteur de l'hydrogène pour leur métabolisme bioénergétique ou de se débarrasser des excès d'électrons. Les hydrogénases sont des métalloprotéines qui catalysent l'interconversion eau-hydrogène non seulement sans surtension mais avec des efficacités catalytiques impressionnantes. Ceci explique l'intérêt croissant pour ces systèmes enzymatiques comme catalyseurs potentiels dans des dispositifs de piles, d'électrolyseurs et de photolyseurs, malgré leur sensibilité importante à l'air. Il existe deux classes d'hydrogénases : celles qui possèdent un site actif comportant un atome de Ni et un atome de Fe et celles qui possèdent un site actif avec deux atomes de Fe. Ces sites actifs ont la caractéristique unique de comporter des ligands de type cyanure et monoxyde de carbone. Dans ce cours sont données des informations concernant : (i) le rôle physiologique des hydrogénases ; (ii) la structure tridimensionnelle des protéines, révélant des canaux de transfert de gazs, des chaînes de transfert d'électrons et des chaînes de transfert de protons ; (iii) les mécanismes enzymatiques (complexes métal-hydrogène, métal-hydrure) ; (iv) les premières biopiles à hydrogénases.

Nouveaux développements vers la (photo)réduction de l'eau en hydrogène

La mise au point d'une cellule photoélectrochimique passe par l'élaboration de photoanodes (oxydation de l'eau générant des électrons) et de photocathodes (qui récupèrent les électrons pour transformer l'eau en hydrogène). Ces électrodes doivent associer des activités de collecte de lumière, de séparation de charge et de catalyse, et constituent des objectifs technologiques d'une très grande complexité. Pour l'anode, l'énergie des photons du soleil est nécessaire car la réaction d'oxydation de l'eau est thermodynamiquement défavorable. Pour la cathode, les photons sont aussi nécessaires car les électrons n'ont pas un potentiel suffisamment réducteur pour réduire les protons. Cette double entrée de photons est retrouvée dans le processus naturel de la photosynthèse où l'oxydation de l'eau passe par la collecte des photons du soleil au niveau du photosystème II et où les électrons produits en bout de chaîne sont ré-énergisés par des photons au niveau du photosystème I afin de les rendre réactifs pour la réduction du NAD puis du CO₂ ou de l'eau. Dans ce cours sont discutés les systèmes moléculaires bioinspirés les plus récents pour la photoréduction des protons en hydrogène (matériaux actifs potentiels de photocathodes), le plus souvent assemblages d'une molécule photosensibilisatrice et d'un complexe métallique (métaux non nobles) pour la catalyse de réduction de l'eau. Les exemples suivants sont plus particulièrement développés : (i) cobaloximes ou complexes dinucléaires de fer (modèles du site actif des hydrogénases à fer) associés à des photosensibilisateurs de type Ru(diimine)₃, Ir(diimine), Re(phen)(CO)₃, colorants organiques (éosine, rose de Bengal), porphyrine de Zn ; (ii) systèmes enzymatiques purifiés combinant une hydrogénase pour la catalyse et le photosystème I ; (iii) les premières photocathodes solides à base de nanoparticules photosensibilisatrices (*quantum dots*) fonctionnalisées avec des catalyseurs de synthèse et fixées sur des électrodes d'or.

Nouveaux développements vers la (photo)oxydation de l'eau en oxygène

Ce cours est le pendant du précédent en ce qu'il concerne la photoanode de la même cellule photoélectrochimique. Cependant, il n'existe pour l'instant que très peu de systèmes moléculaires bioinspirés (à base de métaux non nobles comme le manganèse) satisfaisants pour une photooxydation de l'eau. Les quelques exemples à base de polyoxométalate de cobalt ou de complexes tétranucléaires de manganèse (modèle chimique du site actif du photosystème II), associés à des photosensibilisateurs de type Ru(diimine)₃ sont présentés. Il en ressort que les matériaux à considérer pour l'élaboration d'une photoanode sont des matériaux solides à propriétés semi-conductrices. Le plus connu et développé est l'oxyde TiO₂ mais celui-ci n'absorbe que dans l'UV. Le spectre solaire imposant une absorption dans le visible, l'oxyde le plus étudié en ce moment est l'oxyde de fer Fe₂O₃. Ses propriétés peuvent être améliorées par : (i) dopage ; (ii) nanostructuration ; (iii) association avec un catalyseur pour optimiser l'utilisation des « trous » pour l'oxydation de l'eau. Même si l'oxyde d'iridium IrO₂ est un très bon catalyseur, celui-ci a l'inconvénient des métaux nobles (disponibilité et prix) et de nombreuses recherches portent actuellement sur les oxydes de cobalt ou les oxydes de manganèse.

Des catalyseurs moléculaires à des matériaux d'électrodes

L'exploitation de photosystèmes moléculaires et supramoléculaires bio-inspirés ou de biocatalyseurs purifiés (hydrogénases) nécessitent que ceux-ci puissent être intégrés de façon stable et durable à des surfaces d'électrode. Cela passe par des méthodes originales de fixation (de préférence covalente) des molécules sur des électrodes peu coûteuses (carbone, oxydes transparents de type ITO, etc.). Les différentes méthodes modernes de greffage, avec exemples, sont discutées : (i) ligands modifiés par des fonctions carboxylates, phosphonates, acétylacetonates, pour la fixation sur des oxydes ; (ii) réduction électrochimique de sels de diazonium ; (iii) électropolymérisation ; (iv) fonctionnalisation de nanotubes de carbone. Un bel exemple de réalisation d'électrode impliquant la mise au point d'un catalyseur original à base de métal non noble efficace et sa fixation sur une électrode est présenté en détail (*Science*, 2009). Ce résultat a été obtenu au laboratoire de Chimie et biologie des métaux (CEA-CNRS-université J. Fourier, au CEA de Grenoble), en collaboration avec une équipe du laboratoire de Chimie des surfaces et interfaces (CEA de Saclay) et une équipe du laboratoire d'Innovation pour les technologies des énergies nouvelles et les nanomatériaux (CEA de Grenoble). Nous avons pu élaborer, pour la première fois, un matériau capable, dans des dispositifs électrochimiques, de catalyser, comme le fait le platine, aussi bien la production d'hydrogène à partir de l'eau (pour une utilisation dans les électrolyseurs) que son oxydation (pour une utilisation dans les piles à combustible). Ce matériau original est constitué d'un petit complexe de nickel, qui reproduit certaines caractéristiques des hydrogénases, greffé sur des nanotubes de carbone choisis pour leur importante surface potentielle de liaison du catalyseur et pour leur grande conductivité électrique. Déposé sur une électrode, il se révèle extrêmement stable, résistant au CO, et capable de fonctionner, sans surtension, en

milieu très acide ce qui lui permet d'être compatible avec les membranes échangeuses de protons (comme le Nafion), utilisées de manière quasi-universelle dans les piles à combustible. Même si les densités de courant électrique obtenues sont encore faibles, la mise en œuvre de ce nouveau matériau pourrait lever un verrou scientifique majeur pour le développement à grande échelle de l'économie à hydrogène.

CO₂, une source de carbone abondante : activation et réduction

Une autre façon de stocker l'énergie solaire est d'utiliser les électrons extraits de l'eau, au cours de la photooxydation (photoanode), non pas pour la réduction des protons mais pour la réduction du CO₂. Ceci conduit potentiellement à la production de formes plus réduites du carbone, CO, formiate, méthanol, méthane. Ces réactions multiélectroniques nécessitent des catalyseurs qui restent à découvrir. La réduction du CO₂ en molécules organiques à haut contenu énergétique est une étape clé du processus complexe de la photosynthèse. Une enzyme fascinante de ce métabolisme, discutée dans ce cours, est la ribulose1,5-biphosphate carboxylase (RuBisCo) qui permet la fixation du CO₂ sur le ribulose1,5-biphosphate et la formation de deux molécules de phosphoglycérate. Une autre classe d'enzymes qui pourrait avoir des développements technologiques est la formiate déshydrogénase. Son site actif peut contenir du tungstène ou du molybdène. Déposée sur une électrode de carbone, elle peut agir comme un électrocatalyseur pour la réduction du CO₂ en formiate avec d'excellents rendements et de faibles surtensions. Enfin une photoréduction du CO₂ en CO a pu être mise en œuvre en utilisant un photosensibilisateur de type Ru(diimine)₃ et la CO-déshydrogénase, une enzyme à Ni et Fe, tous les deux fixés sur des nanoparticules de TiO₂ facilitant la séparation de charges et le transfert d'électrons fournis par un réducteur sacrificiel. Dans ce cours sont également discutées la réduction électrochimique du CO₂ utilisant des catalyseurs moléculaires de type cyclames de Ni et Co, porphyrines de fer, phosphines de palladium, complexes azotés de cuivre, ainsi que la photoréduction du CO₂ par des assemblages de complexes du Re avec des photosensibilisateurs à base de Ru.

SÉMINAIRES

Produire des biocarburants à partir de micro-algues : quels enjeux pour la recherche ? (7 avril 2010)

Intervenant : Gilles Peltier, directeur de recherches, CEA, Cadarache

Le monde des micro-algues et des cyanobactéries constitue un formidable réservoir de biodiversité à peine exploré (30 000 espèces décrites, 1 million estimées). Il existe un potentiel considérable, et quasi inexploité, de production de bioénergies par l'action de micro-organismes photosynthétiques. Certaines micro-algues ont en effet développé des capacités métaboliques originales, comme celle de produire de l'hydrogène ou d'accumuler des réserves lipidiques (jusqu'à 60 % du contenu cellulaire) en utilisant l'eau, le CO₂ et l'énergie solaire comme ressources principales,

permettant d'envisager la mise au point de procédés propres et durables de production de biocarburants *via* leur culture à grande échelle. Toutefois, les applications dans ce domaine se heurtent à des verrous de nature biologique et technologique. Dans le domaine du bio-hydrogène, une limitation biologique majeure est liée la sensibilité des enzymes productrices d'hydrogène (les hydrogénases) à l'oxygène moléculaire. On montrera en quoi des stratégies de recherche alliant l'exploration de la biodiversité et l'ingénierie génétique permettent de lever ce type d'obstacle. Dans le domaine de la production de lipides (qui constituent une source de biodiesel), une limitation majeure est due au fait que l'accumulation de composés à fort contenu énergétique (composés de réserve comme l'amidon ou les lipides) intervient en réponse à des conditions de culture défavorables (lors d'une carence en nutriments par exemple), pénalisant fortement la productivité du système. On discutera en quoi la compréhension des mécanismes biologiques et de leurs régulations, alliée aux avancées récentes en génomique et en biologie des systèmes, nous apportent aujourd'hui les outils et les concepts nécessaires en vue d'une domestication des micro-organismes photosynthétiques pour la production d'énergie.

**Des électrodes pour étudier et utiliser les hydrogénases :
du mécanisme catalytique à la biopile** (14 avril 2010)

Intervenant : Christophe Léger, directeur de recherches au CNRS, laboratoire de Bioénergétique et ingénierie des protéines, Marseille ; christophe.leger@ifr88.cnrs-mrs.fr

On sait depuis le milieu des années 90 que les enzymes rédox, et en particulier les hydrogénases, peuvent échanger des électrons avec certaines électrodes tout en conservant les propriétés catalytiques qui fascinent les biologistes et les chimistes. Ceci peut être exploité de deux façons différentes, que nous abordons au cours du séminaire.

Il est tout d'abord possible d'utiliser la configuration dans laquelle l'enzyme est adsorbée sur une électrode pour mesurer son activité (le nombre de molécules de dihydrogène oxydées par seconde) *via* un courant électrique. Cette méthode offre beaucoup d'avantages par rapport aux mesures d'activités traditionnelles et permet d'aborder certains aspects du mécanisme qui sont très difficiles à étudier par des techniques classiques. Nous mettons en œuvre cette approche nouvelle en cinétique enzymatique dans un contexte pluridisciplinaire, qui inclut aussi les apports de la mutagenèse dirigée et l'utilisation de spectroscopies magnétiques. Nous illustrons en présentant quelques résultats récents qui concernent le mécanisme catalytique de diverses hydrogénases, et aussi les raisons pour lesquelles elles cessent de fonctionner en présence de dioxygène.

Un deuxième aspect, plus appliqué, est que l'on peut envisager d'utiliser ces enzymes adsorbées pour remplacer les catalyseurs supportés à base de métaux précieux, présents dans les dispositifs bio-technologiques qui permettent soit la production de dihydrogène, soit son oxydation pour produire de l'électricité. La sensibilité des hydrogénases à l'oxygène est l'un des obstacles qu'il faudra surmonter.

Les études électrochimiques permettent de sélectionner les enzymes les plus adaptées à ces applications et d'envisager leur optimisation raisonnée par des techniques d'ingénierie génétique.

Informations complémentaires, bibliographie et documents pédagogiques : <http://bip.cnrs-mrs.fr/bip06/index.fr.htm>

Une exploration bioinspirée de la chimie des hydrogénases (5 mai 2010)

Intervenant : Frédéric Gloaguen, chargé de recherches 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 difer dithiolate, 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 intéressons 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 sont notamment précisés. Nous abordons 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.

**Quand les cellules photovoltaïques imitent les plantes :
production d'électricité par sensibilisation d'oxydes métalliques
semi-conducteurs** (12 mai 2010)

Intervenant : Fabrice Odobel, directeur de recherches au CNRS, Nantes

Depuis la prise de conscience du besoin impératif de réduire nos dépendances vis-à-vis des énergies fossiles, nous assistons à un engouement sans précédent de la communauté scientifique vers la conception de cellules photovoltaïques. En effet, la possibilité d'utiliser à large échelle la lumière du soleil comme source majeure d'énergie primaire pourrait devenir réalité au cours de ce siècle. À la différence des cellules conventionnelles à base de silicium, le principe de fonctionnement des cellules à colorant s'inspire du processus naturel de la photosynthèse ; c'est-à-dire que les processus d'absorption de la lumière et de séparation des charges sont différenciés et réalisés par des matériaux distincts. Chaque composant moléculaire n'effectue qu'une seule fonction pour laquelle il est optimisé. Un autre intérêt de ces cellules réside dans leur faible coût car elles reposent sur des matériaux bon marché et sur une technologie peu onéreuse.

Dans cet exposé sont présentés les principes qui régissent le fonctionnement des cellules photovoltaïques fondées sur la sensibilisation d'un oxyde minéral semi-conducteur à large bande interdite. La première partie porte sur les cellules dites de « type Grätzel », c'est-à-dire dont le mécanisme est fondé sur l'injection d'électrons dans la bande de conduction d'un semi-conducteur de type n (typiquement TiO_2 ou ZnO). La deuxième partie concerne une nouvelle technologie photovoltaïque reposant sur l'utilisation de semi-conducteurs de type p (SC-p) et dont le principe de fonctionnement est inversé, puisque le colorant photo-excité injecte une lacune dans la bande de valence du SC-p. Les contributions majeures et les perspectives dans ce domaine sont présentées.

Chimie et conversion photovoltaïque de l'énergie solaire (19 mai 2010)

Intervenant : Daniel Lincot, directeur de recherches au CNRS, Institut de recherche et développement sur l'énergie photovoltaïque (IRDEP), EDF R&D, 6 Quai Watier, 78401 Chatou ; daniel-lincot@chimie-paristech.fr

Le domaine de la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire connaît depuis quelques années un développement spectaculaire. De pratiquement négligeable il y a moins de 10 ans, et à raison de taux de croissance de près 40 % par an, la production de modules photovoltaïques commence à apparaître dans l'approvisionnement énergétique. Elle pourrait atteindre entre 4 % et 12 % de la production d'électricité en Europe en 2020, et poursuivre encore sa progression au cours des décennies suivantes, en en faisant une des sources principales d'énergie renouvelable. Pour cela, une mobilisation sans précédent des acteurs du domaine, allant des chercheurs aux industriels, sans oublier la puissance publique et la population, a commencé et doit encore s'amplifier. Parmi les acteurs de la recherche, on pense d'abord aux physiciens, aux spécialistes des dispositifs électroniques, mais on oublie souvent une catégorie de

chercheurs qui jouent aussi un rôle clé dans le développement du photovoltaïque : les chimistes. En effet, le domaine est par nature fortement interdisciplinaire et les progrès sont liés aux synergies créées entre ces différentes spécialités. En négliger une conduit à se priver d'une source de progrès dans les connaissances et les performances des dispositifs. L'exposé a donc pour objectif de montrer la place des chimistes et de la chimie dans les développements passés et à venir du photovoltaïque.

Après une présentation générale du domaine du photovoltaïque, montrant les différentes filières actuelles, en commençant par la filière silicium, puis les filières couches minces (Si, CdTe, CIS), nous examinons en quoi la chimie a apporté des contributions décisives, qu'il s'agisse de la purification du silicium, de la synthèse des couches minces, de la compréhension des matériaux et des interfaces. Nous considérons également son apport dans la conception de nouveaux procédés d'élaboration moins coûteux, relevant par exemple de méthodes chimiques adaptées aux traitements de grandes surfaces, sans nécessiter de vide poussé comme dans les technologies classiques des semi-conducteurs, utilisant les dépôts sous pression atmosphérique par électrolyse, la sérigraphie, le sol-gel, ou l'obtention de matériaux de qualité met en œuvre des processus physico-chimiques complexes qui doivent être maîtrisés. Nous analysons ensuite la place croissante de la chimie dans l'émergence de nouveaux concepts photovoltaïques, avec en premier lieu les progrès dans le domaine des cellules nanostructurées à colorant, qui associent une matrice d'oxyde nanoporeuse (TiO_2/ZnO) à des molécules de colorants greffées à sa surface et communiquant de l'autre côté avec une phase d'imprégnation électrolytique. Il s'agit d'un champ en émergence à l'interface entre le photovoltaïque et la biologie (photosynthèse). Cette évolution se poursuit avec les recherches dans le domaine des cellules tout organique. Ainsi la chimie pourrait évoluer dans les prochaines années de son positionnement classique (même s'il est méconnu) dans l'élaboration des matériaux et des procédés, à celui d'une source d'innovation et d'inspiration majeure pour les nouveaux concepts photovoltaïques.

Des enzymes complexes pour des réactions simples : le métabolisme des gaz et l'origine de la vie (26 mai 2010)

Intervenant : Juan C. Fontecilla-Camps, directeur des recherches au commissariat à l'Énergie atomique et aux énergies alternatives.

On estime que la Terre a 4,5 milliards d'années et que les premiers microorganismes sont apparus environ un milliard d'années plus tard. À cette époque, la composition de l'atmosphère était très différente de celle d'aujourd'hui. En effet, le CO_2 et le N_2 étaient en concentration très importante avec une quantité significative d' H_2 . Par contre, elle manquait totalement d' O_2 . Ce gaz est devenu un composant majeur de l'atmosphère uniquement après des éons d'activité photosynthétique par des cyanobactéries. En effet, l'oxygène est un produit secondaire du clivage de l'eau qui a lieu pendant la photosynthèse. Les premiers organismes vivants ont donc évolué dans un milieu anoxique.

Le processus vital dépend principalement de la synthèse de composés carbonés réduits et de leur utilisation pour générer l'énergie nécessaire à la vie. Il y a deux façons de concevoir la génération prébiotique de ces composés : soit ils ont été synthétisés dans l'espace (ou sur terre par des phénomènes électriques), soit ils ont été synthétisés, entre autre, à partir de la réduction du CO_2 couplée à l'oxydation de l'hydrogène. Ces deux alternatives s'appellent respectivement la théorie « hétérotrophe » et la théorie « autotrophe » de l'origine de la vie sur terre.

Au laboratoire, nous avons déterminé la structure tridimensionnelle de plusieurs enzymes à fer-soufre, purifiées à partir de microorganismes anaérobies, qui catalysent des réactions « primordiales » telles que l'oxydation de l' H_2 ou la réduction du CO_2 . Nos travaux favorisent la théorie « autotrophe » et sont aussi en accord avec l'idée que ces réactions ont eu lieu sur des sulfures telles que la pyrite (FeS_2) ou la pyrrhotite (FeS). Ces différents points sont abordés au cours du séminaire.

RECHERCHE

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 Marc Fontecave) localisé sur le centre du CEA à Grenoble. Elle est constituée actuellement de 8 chercheurs et enseignants-chercheurs permanents (chercheurs CEA : V. Artero, M. Atta ; enseignants-chercheurs : M. Fontecave, C. Gerez ; chercheurs CNRS : E. Mulliez, S. Ollagnier-de-Choudens, F. Pierrel, M. Chavarot-Kerlidou) et 3 personnels ITA (N. Atta, J. Fize, N. Labessan).

Étudiants en thèse : M. Bacchi, S. Arragain, M. Ozeir

Post-doc : S. Wollers, P. Tran Dinh, C. Tron, V. Fourmont

