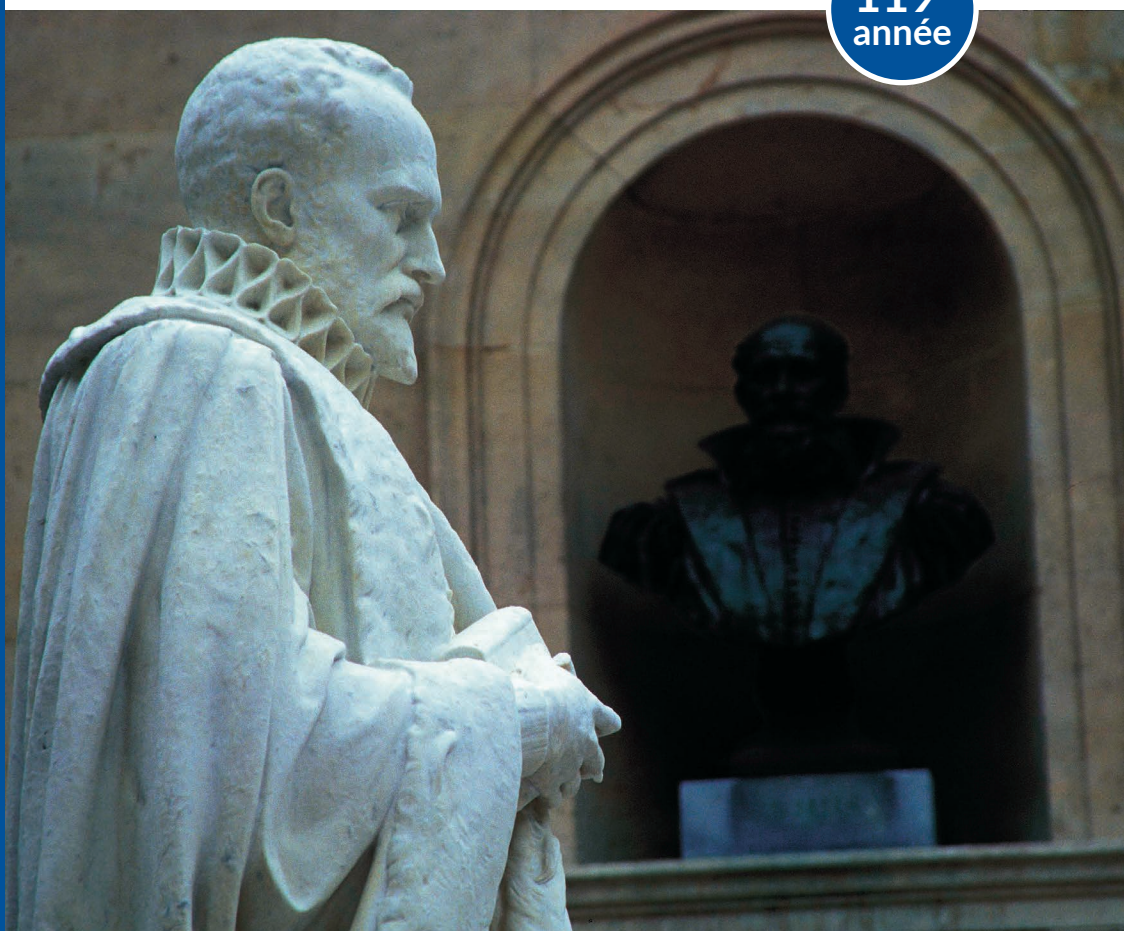


ANNUAIRE du **COLLÈGE DE FRANCE** 2018 - 2019

Résumé des cours et travaux

119^e
année



COLLÈGE
DE FRANCE
—1530—

CHIMIE DES PROCESSUS BIOLOGIQUES

Marc FONTECAVE

Membre de l'Institut (Académie des sciences),
professeur au Collège de France

Mots-clés : chimie biologique, catalyse, biocatalyse, molécule

La série de cours et séminaires « Catalyse hétérogène et activation de petites molécules (II) » est disponible en audio et vidéo, sur le site internet du Collège de France (<https://www.college-de-france.fr/site/marc-fontecave/course-2018-2019.htm>).

ENSEIGNEMENT

COURS – CATALYSE HÉTÉROGÈNE ET ACTIVATION DE PETITES MOLÉCULES (II)

Introduction

L'eau, l'oxygène, l'azote, le dioxyde de carbone, etc. sont de petites molécules très abondantes à la surface de la planète et peuvent constituer des sources d'atomes presque infinies pour l'industrie chimique et nos sociétés. D'ailleurs, ce sont elles que les organismes vivants utilisent depuis des milliards d'années pour leurs biosynthèses et métabolismes. Cependant, leur valorisation constitue un véritable défi scientifique et technologique en raison de leur très grande stabilité qui explique leur accumulation sur la terre et dans l'atmosphère. Pour les activer, il faut des catalyseurs (dans les cellules vivantes il s'agit d'enzymes). Le cours porte spécifiquement sur la chimie de ces molécules et sur leur activation par une classe spécifique de catalyseurs : les catalyseurs hétérogènes, solides, qui sont probablement ceux qui sont considérés comme les plus prometteurs du point de vue des applications potentielles, du fait de leur plus grande stabilité et de leur recyclabilité. Cependant,

un angle particulier est pris pour faire le lien entre cette classe de catalyseurs et les catalyseurs moléculaires homogènes (dont les enzymes naturelles font partie), à travers la description de différentes approches hybrides : hétérogénéisation des catalyseurs moléculaires, utilisation de petites molécules pour la modification des surfaces des catalyseurs solides, élaboration de matériaux à sites métalliques isolés, mise au point de catalyseurs hétérogènes bioinspirés.

Cours 1 – Catalyse hétérogène : activation moléculaire des surfaces

Dans ce cours sont présentés des exemples récents de modification de l'activité et de la sélectivité de catalyseurs solides (métalliques) pour la réduction du dioxyde de carbone par ajout d'un composé organique. Il peut s'agir d'une petite molécule ou d'un polymère qui s'adsorbe à la surface du solide ou encore d'une molécule présente dans le solvant, comme par exemple un liquide ionique, actuellement très étudié comme co-solvant pour la transformation du CO₂. La discussion porte sur les effets de cet additif organique sur la structure du catalyseur et sur les mécanismes de réaction. En effet, cet additif peut agir sur la morphologie du catalyseur, sur les propriétés hydrophiles/hydrophobes de la surface, sur l'activation du substrat ou de certains intermédiaires réactionnels, sur l'activation (ou l'inactivation) de certains sites métalliques de surface, etc.

Cours 2 – Catalyseurs hétérogènes bioinspirés

Dans ce cours est discutée la stratégie de catalyse bioinspirée qui consiste à mettre au point des catalyseurs qui reproduisent les propriétés structurales et/ou fonctionnelles de sites actifs d'enzymes. Cette stratégie, multidisciplinaire, est utilisée avec succès depuis longtemps. Mais, alors que l'approche traditionnelle consiste à traduire les principes d'organisation et de fonctionnement d'un site actif enzymatique en catalyseur exclusivement moléculaire (on passe d'une molécule – l'enzyme – à une molécule – le catalyseur bioinspiré), très récemment une approche plus originale, mise en œuvre au laboratoire de Chimie des processus biologiques du Collège de France en particulier, a conduit au développement de nouveaux catalyseurs à partir de cette approche de chimie bioinspirée. Dans ce cas, on passe d'une molécule – l'enzyme – à un solide – le catalyseur bioinspiré hétérogène. Parmi les exemples les plus représentatifs de cette recherche, on discute en détail : (i) du sulfure de molybdène, inspiré des sites actifs de la nitrogénase et de la formiate déshydrogénase, et qui constitue un excellent catalyseur pour la réduction des protons en hydrogène ; (ii) des oxydes mixtes de calcium et de manganèse, qui miment merveilleusement le site actif du photosystème II et qui catalysent l'oxydation de l'eau en oxygène ; des sulfures mixtes de nickel et de fer, qui miment le site actif des hydrogénases et qui catalysent la réduction de l'eau en hydrogène.

Cours 3 et 4 – Catalyseurs homogènes hétérogénéisés, de la molécule au solide

Une autre façon de coupler catalyse moléculaire et solide est de développer des catalyseurs moléculaires homogènes (complexes organométalliques) et de les greffer à la surface d'un support solide, de préférence transparent et conducteur s'il s'agit de produire des catalyseurs pour la photo- ou l'électrocatalyse. Le greffage d'un catalyseur

moléculaire sur un solide peut avoir de nombreux avantages : (i) stabilisation du catalyseur ; (ii) transfert d'électrons plus efficace ; (iii) limitation des processus bimoléculaires de désactivation ; (iv) plus grande concentration du catalyseur dans la couche de réaction ; (v) réduction de limitations par diffusion des espèces actives ; (vi) meilleure exploitation des atomes du catalyseur ; (vii) possibilité d'exploitation dans des dispositifs technologiques pratiques ; (viii) récupération recyclage du catalyseur. Il y a aussi des inconvénients : (i) nécessité de modifier le catalyseur, ce qui peut être coûteux et peut changer la réactivité du catalyseur ; (ii) caractérisation structurale, électrochimique et mécanistique du matériau « moléculaire » plus délicate (avant et après réaction) ; (iii) faible densité des sites actifs. Dans ce cours sont présentées en détail les différentes technologies de greffage covalent ou non covalent de molécules sur un solide, ainsi que des exemples significatifs de catalyseurs moléculaires hétérogénéisés pour la réduction des protons en hydrogène, l'oxydation de l'eau en oxygène, la réduction de l'oxygène en eau et la réduction du CO₂ en acide formique, CO et hydrocarbures, y compris à partir de travaux menés au laboratoire de Chimie des processus biologiques du Collège de France.

Cours 5 et 6 – Catalyseurs solides à sites métalliques isolés, un pont entre catalyse homogène et hétérogène

Une des caractéristiques des catalyseurs moléculaires (et enzymatiques) est qu'ils sont constitués d'un nombre très limité d'atomes métalliques (un seul le plus souvent), alors que les catalyseurs solides sont constitués d'un très grand nombre d'atomes métalliques. Récemment, il a été montré qu'il était possible de synthétiser des catalyseurs hétérogènes contenant des atomes métalliques isolés au sein d'une matrice solide, le plus souvent carbonée et qui joue évidemment un rôle très important dans la réactivité de ces sites isolés. Cette structuration les rapproche de fait des catalyseurs moléculaires. Par ailleurs, ces composés semblent doués de propriétés catalytiques particulières qui font l'objet d'un très grand nombre d'études à l'heure actuelle. Ce sont ces catalyseurs qui sont présentés dans ce cours. Plus particulièrement sont discutées : (i) les méthodes de synthèse, délicates dans le sens où il ne s'agit pas de contaminer les sites isolés par de petites quantités de nanoparticules métalliques aux propriétés catalytiques différentes ; (ii) les méthodes diverses de caractérisation de ces sites isolés (microscopies, spectroscopie rayons X, etc.) ; (iii) les études récentes visant à caractériser leurs performances et leurs spécificités catalytiques, notamment celles des composés à base de nickel et de cobalt pour la réduction du CO₂.

SÉMINAIRES – CATALYSE HÉTÉROGÈNE ET ACTIVATION DE PETITES MOLÉCULES (II)

Séminaire 1 – *From manipulated enzymes to solid state electrodes: Towards the reduction of protons and CO₂*

Ulf-Peter Apfel (professeur, université de Bochum, Allemagne), 7 novembre 2018

The efficient reduction of protons as well as direct conversion of CO₂ under mild conditions and catalyzed by non-noble metals is a current challenge and a need of modern society. While nature possesses very sophisticated machineries to perform such conversions, rationally designed catalytic materials are rare [1]. To find suitable

compounds for the activation of such small molecules, new strategies have to be found to design superior electrocatalysts. Herein the manipulation of [FeFe]-enzymes with synthetic inorganic cofactors will be presented [2]. Based on such experiments, 1) a strategy to apply biological principles (e.g. cooperative metal-metal interactions) in small homogenous electrocatalysts and 2) an attempt to obtain heterogeneous electrocatalysts, revealing comparable built-in Fe/Ni-moieties, will be presented [3]. We herein aim to raise the awareness of the overall common design and working principles of catalysts incorporating aspects of biology, chemistry, and material sciences.

References

- [1] MÖLLER F., PIONTEK S., MILLER R.G. & APFEL U.-P., *Chem. Eur. J.*, 24, 2018, 1471-1493.
[2] WITTKAMP F., SENGER M., STRIPP S.T. & APFEL U.-P., *Chem. Commun.*, 54, 2018, 5934-5942.
[3] KONKENA B., JUNGE PURING K., KHAVRYUCHENKO O., SINEV I., PIONTEK S., MUHLER M., SCHUHMANN W. & APFEL U.-P., *Nature Commun.*, 7, 2016, 12269.
[4] PIONTEK S., ANDRONESCU C., ZAICHENKO A., KONKENA B., JUNGE PURING K., MARLER B., ANTONI H., SINEV I., MUHLER M., MOLLENHAUER D., ROLDAN CUENYA B., SCHUHMANN W. & APFEL U.-P., *ACS Catalysis*, 8, 2018, 987-966.
[5] BENTLEY C.L., ANDRONESCU C., SMIALKOWSKI M., KANG M., TARNEV T., MARLER B., UNWIN P.R., APFEL U.-P. & SCHUHMANN W., *Angewandte Chemie International Edition*, 57, 2018, 4093-4097.

Séminaire 2 – Catalyse hybride pour activer le CO₂ par combinaison de complexes moléculaires de fer ou de cobalt et de matériaux carbonés

Marc Robert (professeur, Sorbonne Paris Cité), 14 novembre 2018

Le CO₂ doit être considéré comme une matière première renouvelable, une molécule idéale pour stocker les énergies renouvelables, au premier rang desquelles l'énergie solaire, sous forme de carburants renouvelables comme le méthanol, le méthane ou d'autres hydrocarbures. Pour ce faire, il faut contrôler et optimiser la réduction catalytique du CO₂ soit directement à partir de lumière, soit avec de l'électricité issue de la lumière incidente, en franchissant les barrières d'activation nécessaires au transfert de plusieurs électrons et plusieurs protons (8 électrons et 8 protons dans le cas du méthane par exemple), afin d'obtenir la cible désirée avec une haute sélectivité. Cela reste un formidable défi pour les chimistes en ce début de XXI^e siècle. [1] La catalyse hétérogène à base de métaux comme le cuivre ou de matériaux carbonés dopés avec des atomes métalliques a été explorée avec des résultats encourageants, notamment pour l'obtention de monoxyde de carbone (CO) ou d'acide formique (HCOOH), les produits de réduction à 2 électrons et 2 protons du dioxyde de carbone. [2] L'obtention sélective, avec de bons rendements de produits plus réduits, notamment les hydrocarbures légers, reste problématique et peu maîtrisée, même si des progrès récents et spectaculaires ont été réalisés. [3] Parallèlement, et sans lien avec les approches précédentes, la catalyse moléculaire de réduction du CO₂ a également été explorée à l'aide principalement de complexes de métaux de transition de bas degré d'oxydation, notamment avec des métaux abondants comme le Fe, le Mn ou encore le Co. Si d'excellentes sélectivités ont été obtenues tant pour la génération de CO que de HCOOH, [4] l'obtention de produits plus réduits reste, comme en catalyse hétérogène, rare. [5] Il est sans doute possible, en combinant des catalyseurs moléculaires, qui ont

l'avantage d'être sélectifs, et des matériaux carbonés, aisés à structurer jusqu'à l'échelle nanométrique et susceptibles de conférer une stabilité accrue au système, de développer des catalyseurs hybrides permettant de relever les défis mentionnés plus haut. Le séminaire arpentera le début de ce long chemin escarpé.

Références

- [1] ROBERT M., « Catalysis in the age of Anthropocene », *ACS. Energy Lett.*, vol. 1, 2016, p. 281-282.
- [2] SHE Z.-W., KIBSGAARD J., DICKENS C.F., CHORKENDORFF I., NØRSKOV J.K. et JARAMILLO T.F., « Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design », *Science*, vol. 355, 2017, p. 6321, eaad4998.
- [3] DINH C.-T., BURDYN T., KIBRIA M.G., SEIFITOKALDANI A., GABARDO C.M., PELAYO GARCÍA DE ARQUER F., KIANI A., EDWARDS J.P., DE LUNA P., BUSHUYEV O.S., ZOU C., QUINTERO-BERMEDEZ R., PANG Y., SINTON D. et SARGENT E.H., « CO₂ electroreduction to ethylene via hydroxide-mediated copper catalysis at an abrupt interface », *Science*, 2018, vol. 360, p. 783-787.
- [4] FRANCKE R., SCHILLE B. et ROEMELT M., « Homogeneously catalyzed electroreduction of carbon dioxide: Methods, mechanisms, and catalysts », *Chem. Rev.*, vol. 118, 2018, p. 4631-4701.
- [5] RAO H., SCHMIDT L., BONIN J. et ROBERT M., « Visible-light-driven methane formation from CO₂ with an iron complex », *Nature*, vol. 548, 2017, p. 74-77.

Séminaire 3 – Photosynthèse artificielle : une approche moléculaire pour la production de carburants solaires

Vincent Artero (directeur de recherches, CEA, Grenoble), 21 novembre 2018

Le rayonnement solaire constitue sans nul doute la source d'énergie renouvelable la plus abondante sur Terre. Elle est cependant intermittente et inégalement répartie à la surface du globe. Bien que la technologie photovoltaïque permette de la convertir efficacement en électricité, la production de carburants, emmagasinant l'énergie collectée sous forme de liaisons chimiques, constitue la seule voie permettant d'envisager le stockage énergétique des énergies renouvelables à l'échelle du térajoule. Certains projets pilotes visent ainsi à l'évaluation du couplage de technologies photovoltaïques avec l'électrolyse de l'eau pour la production d'hydrogène (H₂). Ce gaz est un vecteur énergétique prometteur, facilement reconvertible en électricité grâce aux technologies de piles à combustible. L'hydrogène peut également être utilisé pour produire méthanol ou méthane à partir de dioxyde de carbone. Alternativement, le développement de technologies de conversion directe de l'énergie solaire en carburants (sans passer par la production intermédiaire d'électricité) permettrait sans doute de réduire les coûts tout en autorisant le stockage massif et durable de l'énergie solaire. C'est d'ailleurs la solution développée par le monde vivant : les plantes, lors de la photosynthèse, utilisent la lumière pour synthétiser directement des molécules à haute valeur énergétique, telles que les sucres, par réduction du CO₂ couplée à l'oxydation de l'eau.

Le processus photosynthétique a depuis longtemps fasciné les chimistes qui ont essayé d'en reproduire les étapes clés [1]. La production d'hydrogène par photodécomposition directe de l'eau constitue la cible privilégiée de ces recherches. De manière générale, un système photosynthétique artificiel doit être capable

(i) d'absorber des photons, idéalement dans le spectre visible (représentant 40 % de l'énergie solaire incidente), (ii) de convertir l'énergie de ce photon en potentiel électrochimique par un processus de séparation de charges photo-induit, et (iii) d'utiliser ce potentiel électrochimique pour oxyder l'eau et réduire les protons ou le CO_2 à travers des processus catalytiques multi-électroniques. Les deux premières étapes de ce processus sont réalisées par un (ou plusieurs) photosensibilisateur(s), qu'il faut combiner à des catalyseurs spécifiques capables de réaliser la dernière étape.

L'approche que nous développons consiste à immobiliser photosensibilisateurs et catalyseurs à la surface d'oxydes transparents conducteurs [2] de manière à pouvoir, d'une part, contrôler les échanges électroniques entre ces composants et, d'autre part, les intégrer dans des cellules photoélectrochimiques de production de carburants solaires à partir d'eau ou de CO_2 .

Ce séminaire présentera nos principaux résultats dans ce domaine, avec notamment le développement de photocathodes moléculaires de production d'hydrogène [3] et l'assemblage de dispositifs opérationnels de photosynthèse artificielle [4].

Références

[1] ANDREIADIS E.S., CHAVAROT-KERLIDOU M., FONTECAVE M. et ARTERO V., *Photochem Photobiol.*, vol. 87, 2011, p. 946-964.

[2] GIBSON E.A., *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, 2017, p. 6194-6209.

[3] a) KAEFFER N., WINDLE C.D., BRISSE R., GABLIN C., LÉONARD D., JOUSSELME B., CHAVAROT-KERLIDOU M. et ARTERO V., *Chem. Sci.*, vol. 9, 2018, p. 6721-6738 ; b) WINDLE C.D., MASSIN J., CHAVAROT-KERLIDOU M. et ARTERO V., *Dalton Trans.*, vol. 47, 2018, p. 10509-10516 ; c) KAEFFER N., MASSIN J., LEBRUN C., RENAULT O., CHAVAROT-KERLIDOU M. et ARTERO V., *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, 2016, p. 12308-12311.

[4] SAHARA G., KUMAGAI H., MAEDA K., KAEFFER N., ARTERO V., HIGASHI M., ABE R. et ISHITANI O., *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, 2016, p. 14152-14158.

Séminaire 4 – Matériaux d'électrode « sites isolés » définis à l'échelle moléculaire pour l'électroréduction du CO_2

Victor Mougel (chargé de recherches, CNRS/Collège de France, Paris), 5 décembre 2018

L'électroréduction du dioxyde de carbone constitue une voie de valorisation en composés chimiques à plus forte valeur ajoutée. Dans ce contexte, le critère prépondérant dans la sélection de matériaux d'électrodes pour cette réaction est leur propension à produire des composés de manière sélective. Une des approches envisagée pour obtenir des sélectivités élevées est l'utilisation d'électrodes « sites isolés » présentant un seul type de site actifs. Parmi celle-ci, les matériaux carbone dopés à l'azote présentant des sites métalliques isolés (M-NC), développés originellement pour la réduction de l'oxygène dans les piles à combustibles, ont récemment démontrés des activités et sélectivités exceptionnelles pour la réduction électrochimique du dioxyde de carbone. [1] En particulier, nos récents travaux ont permis de démontrer un changement de paradigme dans la génération de produits multicarbonés en électroréduction du dioxyde de carbone, tel l'éthanol. Alors que seuls des produits composés d'un seul atome de carbone (monoxyde de carbone, acide formique) n'avaient été jusqu'à ce jour observés avec tous les matériaux d'électrodes autres que le cuivre métallique, nous avons démontré que l'utilisation

de matériaux M-NC pouvait constituer une alternative bon marché, présentant, de plus, une haute sélectivité. Ce séminaire s'intéressera à ces nouveaux matériaux en les situant dans le contexte de l'électrocatalyse et détaillera nos travaux dans le domaine de la réduction du dioxyde de carbone.

Références

[1] TRAN N.H, RANJBAR N., ROUSSE G., SOUGRATI M., ZITOLO A., MOUGEL V., JAOUEN F. et FONTECAVE M., *ACS Catal.*, vol. 7, 2017, p. 1520-1525.

Séminaire 5 – Approche moléculaire de la catalyse hétérogène : design, synthèse, structure et réactivité (catalytiques) des sites de surface isolés

Christophe Copéret (professeur, ETH Zurich, Suisse), 19 décembre 2018

La catalyse est une science clé du développement durable avec un avenir prometteur. L'industrie chimique du XXI^e siècle aura recours à des procédés de plus en plus efficaces et à base de ressources de plus en plus variées (du pétrole à la biomasse). Cela nécessite l'intensification des procédés (réduction du nombre d'unité opérationnelle lors de la synthèse de produits) et le développement de procédés catalytiques, moins coûteux en énergie et plus sélectifs. C'est pourquoi la catalyse hétérogène, avec l'avantage de conserver les réactifs et la phase active physiquement séparés, est une approche privilégiée dans l'industrie. Néanmoins, cette dernière souffre de développement principalement empirique de ce type de catalyseurs, de par la complexité des phases solides. Au cours de ces dernières années, de nombreux travaux de recherche ont montré qu'une chimie de surface contrôlée, épaulée par des techniques spectroscopiques et théoriques poussées, permet de générer – de façon (plus) homogène – des sites de structures connus à la surface de matériaux ; ces derniers démontrent souvent des performances catalytiques supérieures aux catalyseurs préparés par voies plus conventionnelles ou leurs homologues homogènes. [1,2] Cette approche permet une compréhension à l'échelle moléculaire de la réactivité des sites en surface et le développement par une approche structure – activité –, et donc rationnelle, de ces catalyseurs. Ce séminaire présentera, au travers de nos résultats, dans le domaine de la conversion d'hydrocarbures et de l'hydrogénation du CO₂, comment la compréhension de la chimie de surface à l'échelle moléculaire permet à la fois le développement de catalyseurs « hétérogènes » par des approches plus rationnelles [1,2] et d'apporter des informations sur les catalyseurs industriels existants. [3]

Références

[1] COPÉRET C., COMAS-VIVES A., CONLEY M.P., ESTES D., FEDOROV A., MOUGEL V., NAGAE H., NÚÑEZ-ZARUR F. et ZHIZHKO P.A., « Surface organometallic and coordination chemistry towards single-site heterogeneous catalysts: Strategies, methods, structures, and activities », *Chem. Rev.*, vol. 16, 2016, p. 323-421.

[2] COPÉRET C., FEDOROV A. et ZHIZHKO P.A., « Surface organometallic chemistry: Paving the way beyond well-defined supported organometallics and single-site catalysis », *Catal. Lett.*, vol. 147, 2017, p. 2247-2259.

[3] COPÉRET C., ALLOUCHE F., CHAN K.W., CONLEY M.P., DELLEY M.F., FEDOROV A., MOROZ I.B., MOUGEL V., PUCINO M., SEARLES K., YAMAMOTO K. et ZHIZHKO P.A., « Bridging the gap between industrial and well-defined supported catalysts », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 57, 2018, p. 6398-6440.

COURS À L'EXTÉRIEUR – CHIMIE ET DÉFIS ÉNERGÉTIQUES DU XXI^e SIÈCLE

Université de Lyon et ENS Lyon

Cours 1 – Chimie et défis énergétiques du XXI^e siècle : une introduction

Dans ce premier cours/séminaire sont présentés, dans leur grande généralité et en guise d'introduction, les grands enjeux de la transition énergétique : la fin des énergies fossiles, l'augmentation des gaz à effet de serre et la nécessité de développer de nouvelles technologies de l'énergie, technologies de stockage des énergies renouvelables, au premier rang desquelles on trouve le soleil. On discute des différentes façons de transformer ces énergies, en général intermittentes et diluées, en énergie électrique (photovoltaïque), en énergie chimique (biocarburants, hydrogène), et de les stocker (batteries). On montre en particulier comment la chimie contribue(ra) à cette révolution énergétique.

Cours 2 – Photosynthèse naturelle et photosynthèse artificielle

Certains organismes vivants, dits « photosynthétiques », ont cette capacité remarquable d'utiliser l'énergie solaire pour transformer l'eau et le dioxyde de carbone en molécules organiques à haute valeur énergétique (biomasse). Dans certaines conditions, l'eau peut être également réduite en hydrogène. Pour réaliser ce processus, dit « de photosynthèse », ces micro-organismes ont élaboré des systèmes enzymatiques incroyablement sophistiqués et efficaces pour collecter les photons lumineux, traduire cette absorption de lumière en énergie chimique et pour catalyser les réactions de transfert d'électrons. Ce cours tente de faire comprendre la chimie complexe de cette photosynthèse et de montrer comment le chimiste peut s'en inspirer pour inventer des catalyseurs et des dispositifs technologiques originaux, dits « de photosynthèse artificielle », permettant de stocker l'énergie solaire en énergie chimique.

Cours 3 – Que faire du CO₂ ? – De la chimie !!

Pour limiter l'augmentation de la concentration du CO₂ dans l'atmosphère, responsable du réchauffement climatique, une stratégie réside dans sa capture et sa séquestration. Dans ce cours, on évoque une autre perspective, celle de la valorisation du CO₂, à travers sa conversion en toute une série de composés carbonés, polymères, carburants, produits chimiques... nécessaires à l'industrie chimique. En effet, le monde dans lequel nous vivons est un monde de carbone, pas seulement pour l'énergie mais aussi pour la très grande majorité des matériaux de notre environnement. Celui de demain aura également besoin de quantités massives de carbone. Saura-t-on exploiter le CO₂ dans cette direction ? Ce sera l'occasion de discuter des projets de recherche en œuvre au Collège de France, dans ce domaine.

RECHERCHE

Le laboratoire de Chimie des processus biologiques développe des recherches à l'interface de la chimie et de la biologie. Plus spécifiquement, il étudie des systèmes enzymatiques complexes impliqués dans des voies métaboliques et biosynthétiques, comme la modification des ARN ou la biosynthèse de l'ubiquinone, dont il caractérise

la structure et les mécanismes. Il s'intéresse également à certaines métalloenzymes du métabolisme bioénergétique comme les hydrogénases, qui catalysent la réduction de l'eau en hydrogène avec une remarquable efficacité et qui sont considérés comme des biocatalyseurs potentiels pour une utilisation dans des dispositifs électrochimiques de stockage d'énergie (bioélectrodes pour électrolyseurs et piles à combustibles). Enfin, les questions de la catalyse pour le stockage d'énergie sont traitées par des approches multiples en chimie de synthèse et en électrochimie, qui combinent chimie moléculaire bioinspirée et chimie du solide. De nouveaux catalyseurs sont mis au point aussi bien pour l'oxydation de l'eau (catalyseurs pour l'anode des électrolyseurs), la réduction (catalyseurs pour la cathode des électrolyseurs) des protons en hydrogène et du dioxyde de carbone en composés organiques d'intérêt économique, notamment les hydrocarbures comme l'éthylène ou les alcools comme l'éthanol.

CATALYSE ET STOCKAGE D'ÉNERGIE

Toute une série de nouveaux complexes moléculaires originaux, le plus souvent bioinspirés, dans le sens où leur structure rappelle celle de certains sites actifs d'enzymes, à base de métaux non nobles comme le nickel ou le molybdène, ont été synthétisés et étudiés pour leurs propriétés catalytiques (C1, C3, C4, C7, C9, C10, C12, C17). Certains d'entre eux ont révélé des efficacités catalytiques intéressantes aussi bien pour la réduction de protons en H₂ ou la réduction du CO₂ en monoxyde de carbone CO ou en acide formique. Nous étudions également des catalyseurs moléculaires pour l'oxydation de l'eau. Leur réactivité est en général étudiée dans des conditions électrochimiques (l'énergie est d'origine électrique), mais dans certains cas aussi dans des conditions photochimiques – l'énergie est apportée par la lumière – (C3, C5, C6, C8, C12).

Le développement technologique de ces systèmes moléculaires nécessite que ces derniers soient hétérogénéisés. C'est ce qui a été fait récemment à travers la mise au point par le laboratoire de stratégies originales de fixation de certains de ces complexes moléculaires sur des solides poreux (*Metal-Organic Frameworks-MOFs*) et des polymères de coordination (C2, C4).

L'objectif principal est de transformer le CO₂ en composés organiques d'intérêt (hydrocarbures et alcools) à la cathode d'électrolyseurs qui oxydent en parallèle l'eau en oxygène à l'anode. Les catalyseurs les plus efficaces et les plus stables pour ces réactions sont hétérogènes et le laboratoire est devenu un des experts de cette recherche. De nouveaux catalyseurs efficaces et sélectifs pour la production de CO (C7, C13), d'éthylène (C9, C11), d'éthanol (C10) et pour l'oxydation de l'eau (C14) ont été publiés au cours de la dernière année. Le résultat le plus remarquable a porté sur la mise au point d'un dispositif complet associant une cellule solaire et un électrolyseur qui transforme le CO₂ et l'eau en éthylène avec un très bon rendement, en utilisant seulement de l'énergie solaire comme source d'énergie (C9).

HYDROGÉNASES

Le laboratoire s'est engagé depuis quelques années dans un projet d'étude des hydrogénases à fer et de leur maturation. Ces enzymes sont d'excellents biocatalyseurs pour la production d'hydrogène. Leur structure complexe, la nécessité d'une étape de maturation pour la production d'une enzyme active et leur grande

sensibilité à l'oxygène rendent cependant difficile leur utilisation dans des dispositifs technologiques. Nous étudions différentes stratégies pour résoudre ces questions : (i) une ingénierie rationnelle des hydrogénases par les outils de la biologie moléculaire et de la chimie de synthèse (H1 et H2) ; (ii) l'élaboration d'hydrogénases artificielles qui sont des systèmes hybrides associant une protéine hôte et un catalyseur de synthèse (H3).

ENZYMES DE MODIFICATION DES ARN

La structure d'enzymes en complexe avec des substrats macromoléculaires (protéines, ADN, ARN...) et la compréhension de leurs mécanismes de reconnaissance et d'action constituent encore aujourd'hui de formidables défis de la chimie biologique. Nous nous intéressons plus particulièrement aux enzymes de modification des ARN de transfert qui jouent un rôle capital dans la traduction de l'information génétique. Plus particulièrement nous étudions deux classes d'enzymes : les protéines fer-soufre (M1, M2, M7) et les flavoprotéines (M3, M5, M6, M8, M9). Par exemple, nous avons caractérisé un mécanisme original de reconnaissance d'ARN de transfert par la dihydrouridine synthase (M6).

ENZYMES DE LA BIOSYNTHÈSE DE L'UBIQUINONE

L'ubiquinone est un cofacteur essentiel de la bioénergétique. Pourtant, sa biosynthèse est encore mal connue en dépit du fait qu'elle constitue un véritable défi chimique en raison de la complexité de sa structure et de son insolubilité dans l'eau. Depuis plusieurs années, nous nous intéressons au complexe multiprotéique et multienzymatique impliqué dans la biosynthèse de l'ubiquinone. Tout récemment, nous avons contribué à plusieurs avancées majeures dans ce domaine : (i) d'une part, nous avons démontré que cette biosynthèse est réalisée au sein d'un complexe multiprotéique soluble complètement caractérisé (U1) ; (ii) d'autre part, nous avons découvert de nouveaux acteurs protéiques impliqués dans la biosynthèse anaérobie de l'ubiquinone (U2).

PUBLICATIONS

CATALYSE ET STOCKAGE D'ÉNERGIE [C1-C14]

[C1] FONTECAVE M. et FONTECAVE T., « Photosynthèse artificielle : transformer le soleil en carburants », *Bulletin de l'Union des physiciens*, 2018, vol. 1000, p. 249-260.

[C2] PAILLE G., GOMEZ-MINGOT M., ROCH-MARCHAL C., LASSALLE-KAISER B., MIALANE P., FONTECAVE M., MELLOTT-DRAZNIKS C. et DOLBECQ A. « A fully noble metal-free photosystem based on cobalt-polyoxometalates immobilized in a porphyrinic metal-organic-framework for water oxidation », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 140, n° 10, 2018, p. 3613-3618, <https://doi.org/10.1021/jacs.7b11788>.

[C3] FOGERON T., TODOROVA T.K., PROCHER J.-P., GOMEZ-MINGOT M., CHAMOREAU L.-M., MELLOTT-DRAZNIKS C., LI Y. et FONTECAVE M., « A bioinspired nickel (bis-dithiolene) complex as a novel homogeneous catalyst for carbon dioxide electroreduction », *ACS Catalysis*, vol. 8, 2018, p. 2030-2038, <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03383>.

[C4] WANG X., WISSER F.M., CANIVET J., FONTECAVE M. et MELLOTT-DRAZNIKS C., « Immobilization of a full photosystem in the large-pore MIL-101 metal-organic framework for CO₂ reduction », *ChemSusChem*, vol. 11, n° 18, 2018, p. 3315-3322, <https://doi.org/10.1002/cssc.201801066>.

[C5] FOGERON T., RETAILLEAU P., CHAMOREAU L.-M., LI Y. et FONTECAVE M., « Pyranopterin related dithiolene molybdenum complexes as homogeneous catalysts for CO₂ photoreduction », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 57, n° 52, 2018, p. 17033-17037, <https://doi.org/10.1002/anie.201809084>.

[C6] FOGERON T., RETAILLEAU P., GOMEZ-MINGOT M., LI Y. et FONTECAVE M., « Nickel complexes based on molybdopterin-like dithiolenes: Catalysts for CO₂ electroreduction », *Organometallics*, vol. 38, n° 6, 2019, p. 1344-1350, <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00655>.

[C7] LAMAISON S., WAKERLEY D., MONTERO D., ROUSSE G., TAVERNA D., GIAUME D., MERCIER D., BLANCHARD J., TRAN H.N., FONTECAVE M. et MOUGEL V., « Zn-Cu alloy nanofoams as efficient catalysts for CO₂ reduction to syngas mixtures with potential-independent H₂:CO ratio », *ChemSusChem*, vol. 12, n° 2, 2019, p. 511-517, <https://doi.org/10.1002/cssc.201802287>.

[C8] TODOROVA T.K., HUAN T.N., WANG X., AGARWALA H. et FONTECAVE M., « Controlling hydrogen evolution during photoreduction of CO₂ to formic acid using [Rh(R-bpy)(Cp*)Cl]+ Catalysts: A structure-activity study », *Inorganic Chemistry*, vol. 58, n° 10, 2019, p. 6893-6903, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00371>.

[C9] HUAN T.N., ALVES DALLA CORTE D., LAMAISON S., LUTZ L., MENGUY N., FOLDYNA M., TURREN-CRUZ S.-H., HAGFELDT A., BELLA F., FONTECAVE M. et MOUGEL V., « Low-cost high efficiency system for solar-driven conversion of CO₂ to hydrocarbons », *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 116, n° 20, 2019, p. 9735-9740, <https://doi.org/10.1073/pnas.1815412116>.

[C10] KARAPINAR D., TRAN H.N., RANJBAR N., WAKERLEY D., TOUATI N., ZANNA S., TAVERBA D., GALVÃO TIZEI L.H., ZITOLO A., JAOUEN F., MOUGEL V. et FONTECAVE M., « Electroreduction of CO₂ on single-site copper-nitrogen-doped carbon material: Selective formation of ethanol and reversible restructuring of the metal sites », *Angew. Chem.*, 2019, vol. 58, n° 42, p. 15098-15103, <https://doi.org/10.1002/anie.201907994>.

[C11] WAKERLEY D., LAMAISON S., OZANAM F., MENGUY N., MERCIER D., MARCUS P., FONTECAVE M. et MOUGEL V., « Bio-inspired hydrophobicity promotes CO₂ reduction on a Cu surface », *Nature Materials*, vol. 18, 2019, p. 1222-1227, <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0445-x>.

[C12] PAILLE G., BOULMIER A., BENSALD A., HA-THI M.-H., TRAN T.-T., PINO T., MARROT J., RIVIÈRE E., HENDRON C.H., OMS O., GOMEZ-MINGOT M., FONTECAVE M., MELLOTT-DRAZNIKS C., DOKLBECQ A. et MIALANE P., « An unprecedented {Ni₁₄SiW₉} hybrid polyoxometalate with high photocatalytic hydrogen evolution activity », *Chemical Communications*, vol. 55, n° 29, 2019, p. 4166-4169, <https://doi.org/10.1039/c9cc01269a>.

[C13] KARAPINAR D., HUAN T.N., GIAUME D., RANJBAR N., JAOUEN F., MOUGEL V. et FONTECAVE M., « FeNC catalysts for CO₂ electroreduction to CO: Effect of nanostructured carbon supports », *Sust. En. & Fuels*, vol. 33, 2019, p. 1833-1840, <https://doi.org/10.1039/C9SE00214F>.

[C14] GUIET A., HUAN T.N., PAYEN C., PORCHERW F., MOUGEL V., FONTECAVE M. et CORBEL G., « Copper substituted NiTiO₃ ilmenite type materials for oxygen evolution reaction », *ACS Appl. Mat. Int.*, vol. 11, n° 34, 2019, p. 31038-31048, <https://doi.org/10.1021/acssami.9b08535>.

HYDROGÉNASES [H1-H3]

[H1] GASERTA G., PAPINI C., ADAMSKA-VENKATESH A., PECQUEUR L., SOMMER C., REIJERSE E., LUBITZ W., GAUQUELIN C., MEYNIAL-SALLES I., PRAMANIK D., ARTERO V., ATTA M., DEL BARRIO M., FAIVRE B., FOURMOND V., LÉGER C. et FONTECAVE M., « Engineering a microbial [FeFe]-hydrogenase: Do accessory clusters influence O₂ resistance and catalytic bias? », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 140, 2018, p. 5516-5526, <https://doi.org/10.1021/jacs.8b01689>.

[H2] SOMMER C., RUMPEL S., ROY S., ARTERO V., FONTECAVE M., REIJERSE E. et LUBITZ W., « Spectroscopic investigations of a semi-synthetic [FeFe] hydrogenase with propane di-selenol as bridging ligand in the bi-nuclear subsite: Comparison to the wild type and propane di-thiol variants », *J. Biol. Inorg. Chem.*, vol. 23, 2018, p. 481-491, <https://doi.org/10.1007/s00775-018-1558-4>.

[H3] PAPINI C., SOMMER C., PECQUEUR L., PRAMANIK D., ROY S., REIJERSE E.J., WITTKAMP F., ARTERO V., LUBITZ W. et FONTECAVE M., « Bioinspired artificial [FeFe]-hydrogenase with a synthetic H-cluster », *ACS Catalysis*, vol. 9, n° 5, 2019, p. 4495-4501, <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00540>.

MÉTALLOPROTÉINES ET FLAVOPROTÉINES : MODIFICATION D'ARN, ETC. [M1-M9]

[M1] AYMÉ L., ARRAGAIN S., CANONGE M., BAUD S., TOUATI N., BIMAI O., JAGIC F., LOUIS-MONDÉSIR C., BRIOZZO P., FONTECAVE M. et CHARDOT T., « *Arabidopsis thaliana* DGAT3 is a [2Fe-2S] protein involved in TAG biosynthesis », *Scientific Reports*, vol. 8, n° 1, 2018, n° 17254, <https://doi.org/10.1038/s41598-018-35545-7>.

[M2] PY B., GEREZ C., HUHENOT A., VIDAUD C., FONTECAVE M., OLLAGNIER DE CHOUDENS S. et BARRAS F., « The ErpA/NfuA complex builds an oxidative resistant Fe-S cluster delivery pathway », *J. Biol. Chem.*, vol. 293, 2018, p. 7689-7702, <https://doi.org/10.1074/jbc.ra118.002160>.

[M3] BOU-NADER C., BRÉGÉON D., PECQUEUR L., FONTECAVE M. et HAMDANE D., « Electrostatic potential in tRNA-binding evolution of dihydrouridine synthases », *Biochemistry*, vol. 57, n° 37, 2018, p. 5407-5414, <https://doi.org/10.1021/acs.biochem.8b00584>.

[M4] MAZMOUZ R., ESSADIK I., HAMDANE D., MÉJEAN A. et PLOUX O., « Characterization of CyrI, the hydroxylase involved in the last step of cylindrospermopsin biosynthesis: Binding studies, site-directed mutagenesis and stereoselectivity », *Arch. Biochem. Biophys.*, vol. 647, 2018, p. 1-9, <https://doi.org/10.1016/j.abb.2018.04.007>.

[M5] BOU-NADER C., MONTEMONT H., GUERINEAU V., JEAN-JEAN O., BRÉGÉON D. et HAMDANE D., « Unveiling structural and functional divergences of bacterial tRNA dihydrouridine synthases: perspectives on the evolution scenario », *Nucleic Acids Res.*, vol. 46, 2018, p. 1386-1394, <https://doi.org/10.1093/nar/gkx1294>.

[M6] BOU-NADER C., BARRAUD P., PECQUEUR L., PÉREZ J., VELOURS C., SHEPARD W., FONTECAVE M., TISNÉ C. et HAMDANE D., « Molecular basis for transfer RNA recognition by the double-stranded RNA-binding domain of human dihydrouridine synthase 2 », *Nucleic Acids Research*, vol. 47, n° 6, 2019, p. 3117-3126, <https://doi.org/10.1093/nar/gky1302>.

[M7] GERVASON S., LARKEM D., BEN MANSOUR A., BOTZANOWSKI T., MÜLLER C.S., PECQUEUR L., DELAUNAY-MOISAN A., LE PAVEC G., BRUN O., AGRAMUNT J., GRANDAS A., FONTECAVE M., SCHÜNEMAN V., CIANFÉRANI S., SIZUN C., TOLEDANO M. et D'AUTRÉAUX B., « Physiologically relevant reconstitution of iron-sulfur cluster biosynthesis uncovers persulfide-processing functions of ferredoxin-2 and frataxin », *Nature Communications*, vol. 10, art. n° 3566, 2019, <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11470-9>.

[M8] BOU-NADER C., BARRAUD P., PECQUEUR L., FONTECAVE M., TISNÉ C., SACQUIN-MORA S. et HAMDANE D., « Conformational stability adaptation of a double-stranded RNA-binding domain to transfer RNA ligand », *Biochemistry*, vol. 58, 2019, p. 2463-2473, <https://doi.org/10.1021/acs.biochem.9b00111>.

[M9] DENG Y., FAIVRE B., BACK O., LOMBARD M., PECQUEUR L. et FONTECAVE M., « Structural and functional characterization of 4-hydroxyphenylacetate 3-hydroxylase from *Escherichia coli* », *ChemBioChem*, 2019, <https://doi.org/10.1002/cbic.201900277>.

BIOSYNTHÈSE DE L'UBIQUINONE [U1-U2]

[U1] HAJJ CHEHADE M., PELOSI L., FYFE C.D., LOISEAU L., RASCALOU B., BRUGIÈRE S., KAZEMZADEH K., VO C.-D.-T., CICCONE L., AUSSEL L., COUTÉ Y., FONTECAVE M., BARRAS F., LOMBARD M. et PIERREL F., « A soluble metabolon synthesizes the isoprenoid lipid ubiquinone », *Cell Chemical Biology*, vol. 26, n° 4, 2019, p. 482-492, <https://doi.org/10.1016/j.chembiol.2018.12.001>.

[U2] PELOSI L., VO C.-D.-T., ABBY S.S., LOISEAU L., RASCALOU B., HAJJ CHEHADE M., FAIVRE B., GOUSSÉ M., CHENAL C., TOUATI N., BINET L., CORNU D., FYFE C.D., FONTECAVE M., BARRAS F., LOMBARD M. et PIERREL F., « Ubiquinone biosynthesis over the entire O₂ Range: Characterization of a conserved O₂-independent pathway », *MBio*, vol. 10, n° 4, 2019, <https://doi.org/10.1128/mBio.01319-19>.

AUTRES

VALENCIA-GALLARDO C., BOU-NADER C., AGUILAR-SALVADOR D.-I., CARAYOL N., QUENECH'DU N., PECQUEUR L., PARK H., FONTECAVE M., IZARD T. et TRAN VAN NHIEU G., « *Shigella* IpaA binding to talin stimulates filopodial capture and cell adhesion », *Cell Reports*, vol. 26, n° 4, 2019, p. 921-932, <https://doi.org/10.1016/j.celrep.2018.12.091>.

