

ADS DE CHIMIE

THÈME : ACTIVATION CATALYTIQUE DU CO₂

- Temps de préparation : 2 h
- Temps de présentation devant le jury : 15 min
- Entretien avec le jury : 25 min

DOCUMENTS FOURNIS

Article n°1 : « Activation du dioxyde de carbone », p 95 à 100, l'Actualité Chimique n°371-372, février-mars 2013.

Article n°2 : « Activation de petites molécules par catalyse redox photo-assistée au fer », p 79 à 84, l'Actualité Chimique n°473-474, mai-juin 2022.

ANNEXE

Une classification périodique des éléments est fournie.

TRAVAIL À EFFECTUER

Présenter un exposé d'une quinzaine de minutes sur « l'activation catalytique du CO₂ et des petites molécules » en utilisant les textes fournis et en faisant appel à votre culture personnelle.

Activation de petites molécules par catalyse redox photo-assistée au fer

Quelques exemples pour la réduction du CO₂, de N₂ et la création de liaisons C-C

Résumé L'activation de petites molécules inertes telles que le diazote (N₂) et le dioxyde de carbone (CO₂) est un enjeu de recherche majeur pour générer des carburants et des molécules d'intérêt pour l'industrie. Pour ce faire, la chimie moléculaire assistée par la lumière permet une approche rationnelle et contrôlée des processus catalytiques nécessaires à la transformation de ces substrats. Cet article présente un panorama des catalyseurs moléculaires au fer pour l'activation photochimique et photoélectrochimique du CO₂, et donne quelques exemples de réduction de N₂ et de création de liaisons C-C, illustrant ainsi la grande richesse de réactivité qu'il est possible d'explorer avec ce métal pour des applications futures dans l'industrie chimique et le secteur de l'énergie.

Mots-clés Fer, catalyse moléculaire, photochimie, activation de petites molécules, réduction du CO₂, réduction de N₂.

Abstract **Activation of small molecules by iron photo-assisted redox catalysis: some examples for the reduction of CO₂, N₂ and the creation of C-C bonds**

Activation of small, inert molecules such as dinitrogen (N₂) and carbon dioxide (CO₂) is an important contemporary challenge for the production of fuels and commodity chemicals. Light-assisted molecular chemistry offers an ideal pathway towards a rational and controlled approach of the catalytic processes involved in these transformations. This paper presents some recent examples regarding the photochemical and photoelectrochemical reduction of CO₂ and N₂ with Fe molecular catalysts, as well as some recent examples for C-C coupling reactions. It illustrates the rich and burgeoning chemistry that can be explored with this metal for applications in the chemical industry and the energy sector.

Keywords Iron, molecular catalysis, photochemistry, small molecules activation, CO₂ reduction, N₂ reduction.

La réduction de CO₂ : un processus coûteux en énergie

La conversion du dioxyde de carbone (CO₂) en composés valorisables connaît depuis plusieurs années un foisonnement d'initiatives de la part de la communauté scientifique [1-2]. Les produits de réduction comme le monoxyde de carbone (CO), l'acide formique (HCOOH), le formaldéhyde (HCHO), le méthanol (CH₃OH) ou encore le méthane (CH₄) constituent à la fois des composés de base pour l'industrie, mais également des vecteurs permettant de stocker les énergies renouvelables intermittentes sous forme d'énergie chimique, avant de servir de combustibles ou bien d'être utilisés pour des applications industrielles. La réduction de CO₂ en molécules à valeur ajoutée présente en outre le double intérêt de renverser l'idée qu'il soit un déchet à enfouir et d'en faire une source de

carbone valorisable, de façon à limiter ses effets sur le climat si les quantités traitées deviennent très importantes (au-delà des 200 millions de tonnes de CO₂ actuellement transformées par réaction avec l'ammoniac, principalement en urée, pour les fertilisants) [3].

La chimie de réduction du CO₂ a été largement décrite, principalement par des études électrochimiques. Le *tableau* présente les réactions de réduction du CO₂ en composés C₁ et les potentiels standards apparents associés (E°). Deux points méritent d'être soulignés. Tout d'abord, la réduction mono-électronique du CO₂ se produit à un potentiel très négatif, rendant ce processus particulièrement coûteux en énergie et conduisant de surcroît à une espèce anionique radicalaire instable. En second lieu, lorsque le nombre d'électrons transférés (et de façon concomitante, de protons) augmente, le potentiel apparent devient de moins en moins négatif.

Tableau - Réactions de réduction du CO₂ en produits C₁ impliquant le transfert d'un ou plusieurs électrons et protons et leur potentiel standard apparent [4].

	Réaction de réduction	E° (V vs. SHE, H ₂ O pH 7)
(1)	CO ₂ + e ⁻ → CO ₂ ^{-•}	-1,90 (E°)
(2)	CO ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → HCOOH	-0,61
(3)	CO ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → CO + H ₂ O	-0,53
(4)	CO ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ → HCHO + H ₂ O	-0,48
(5)	CO ₂ + 6H ⁺ + 6e ⁻ → CH ₃ OH + H ₂ O	-0,38
(6)	CO ₂ + 8H ⁺ + 8e ⁻ → CH ₄ + 2H ₂ O	-0,24

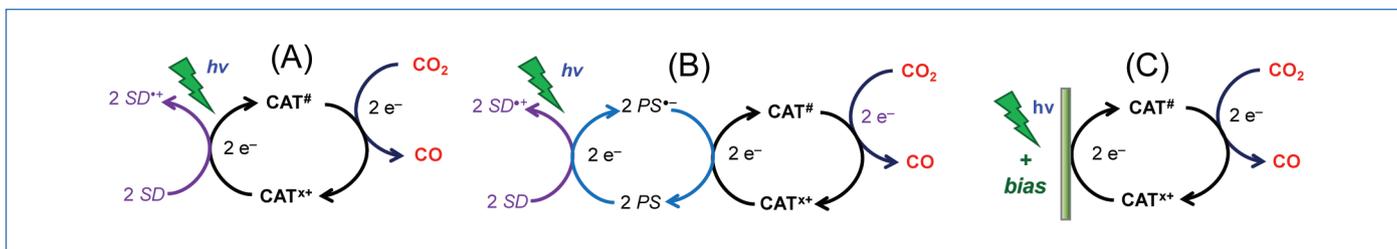


Figure 1 - Schémas des différentes approches de réduction photocatalytique homogène du CO_2 en CO : (A) photochimique, (B) photochimique photosensibilisée, (C) photoélectrochimique. SD : donneur sacrificiel d'électrons ; PS : photosensibilisateur ; $\text{CAT}^\#$: forme active du catalyseur.

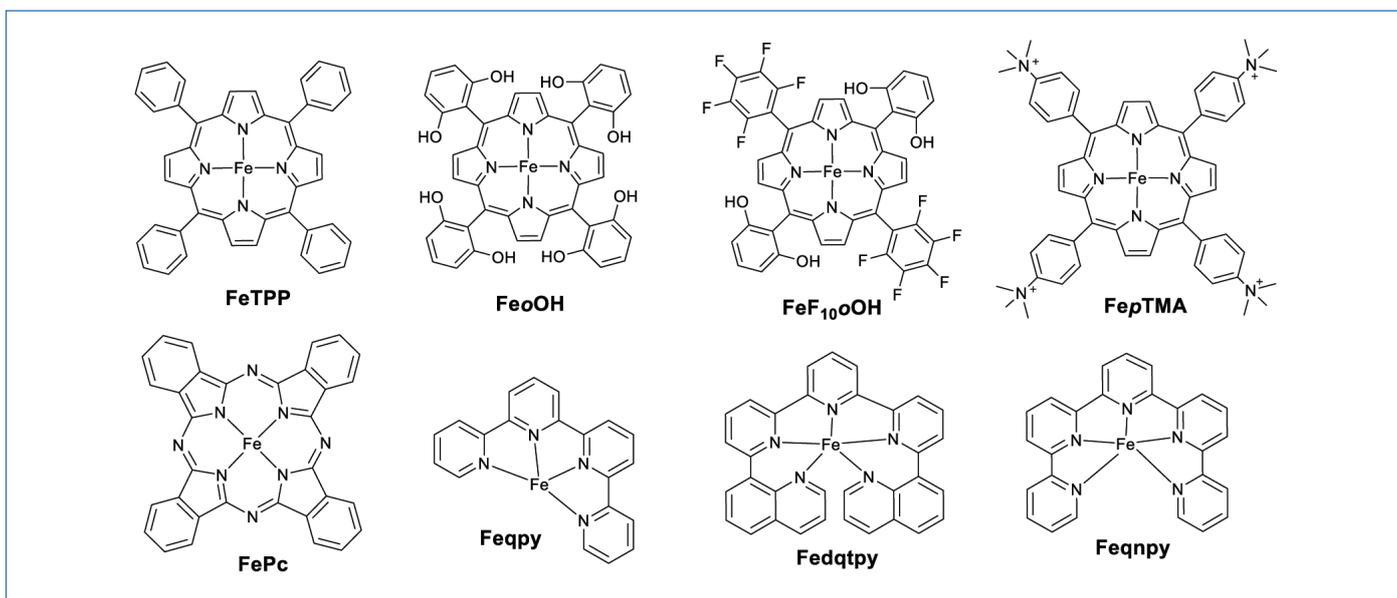


Figure 2 - Structure des catalyseurs moléculaires au fer étudiés en catalyse photo-assistée pour la réduction du CO_2 .

Mais la contrepartie de ce gain thermodynamique est un coût cinétique qui peut être important et rendre ces réactions peu efficaces. Il faut donc fournir un excès d'énergie (sur-tension) par rapport au potentiel standard de la réaction, accentuant *de facto* le coût thermodynamique du processus. L'utilisation de catalyseurs est nécessaire et implique un cahier des charges contraignant : le catalyseur doit être robuste (en termes de longévité ou de résistance à l'empoisonnement par les produits secondaires notamment, mesurée par le nombre de cycles catalytiques ou TON), de préférence peu cher (à synthétiser, à produire), non toxique et sélectif quant aux produits formés, en plus d'avoir une efficacité notable (fréquence de cycles catalytiques ou TOF). Nous verrons que des systèmes moléculaires au fer répondent à ces critères.

La réduction photochimique du dioxyde de carbone par le fer

Problématique

Dans le domaine de la catalyse moléculaire de réduction de CO_2 [5], relativement peu d'exemples utilisant des métaux de transition abondants ont été proposés. Des travaux développés au Laboratoire d'Électrochimie Moléculaire (LEM) dans les années 1990 ont montré que la réduction électrochimique moléculaire du CO_2 (à distinguer de l'électrocatalyse, dans laquelle le matériau d'électrode lui-même joue le rôle de catalyseur) pouvait être accomplie par une porphyrine de fer dont le centre métallique est à l'état d'oxydation formel 0 [6]. Sur la base de ces travaux, plusieurs dérivés de cette

porphyrine ont été développés ces dernières années et ont montré des performances spectaculaires pour la réduction de CO_2 en CO , meilleures que celles obtenues avec des complexes moléculaires contenant des métaux précieux (rhénium, ruthénium ou palladium par exemple) [7].

Notre équipe possède une longue expérience dans le domaine de la catalyse électrochimique et de ses études mécanistiques, et les propriétés spectroscopiques des porphyrines, bien décrites dans la littérature [8], nous ont conduits à les étudier en tant que catalyseurs de processus redox construits sur l'utilisation de l'énergie solaire : on parle de processus photo-assistés. Trois approches peuvent être envisagées pour la réduction catalytique du CO_2 par voie photochimique au moyen d'un catalyseur en phase homogène (figure 1) :

- Une approche photochimique « simple » (A), dans laquelle le catalyseur (CAT) joue également le rôle d'antenne à photons. L'état catalytiquement actif, $\text{CAT}^\#$, est obtenu à l'aide d'un donneur sacrificiel d'électrons (SD) également en phase homogène. Les électrons sont ensuite transférés de $\text{CAT}^\#$ à CO_2 .

- Une approche photosensibilisée (B), dans laquelle le rôle d'antenne à photons est rempli par un photosensibilisateur (PS) homogène qui permet l'activation du catalyseur, toujours à l'aide d'un donneur sacrificiel d'électrons (SD), mais qui couvre une gamme spectrale d'excitation différente (par exemple le domaine visible).

- Une approche photoélectrochimique (C), dans laquelle l'activation du catalyseur est réalisée grâce à une photoélectrode polarisée (application d'un potentiel, ou « bias »),

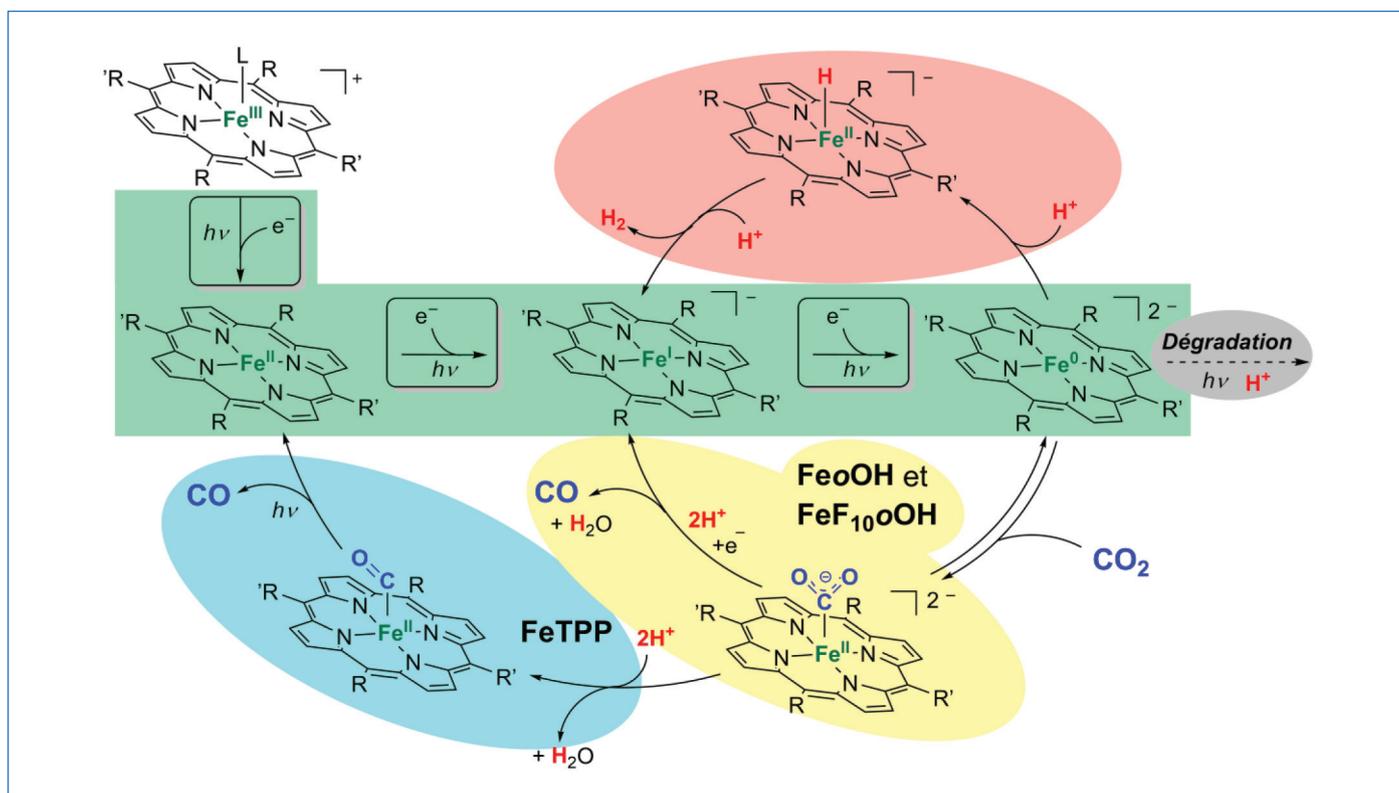


Figure 3 - Schéma mécanistique de la réduction photochimique du CO_2 en CO en phase homogène [9].

permettant non seulement de se passer d'un donneur sacrificiel d'électrons, mais aussi d'appliquer un potentiel moins important que dans une approche purement électrochimique, grâce au photopotential généré à la photoélectrode.

Plusieurs porphyrines de fer ont été étudiées (figure 2), en partant de la tétraphénylporphyrine (FeTPP) qui a servi de référence, pour aller vers des porphyrines fonctionnalisées avec des groupements -OH positionnés en position *ortho* sur les ligands phényles (FeoOH), avec des groupements -OH sur deux phényles et pentafluorés sur les deux autres phényles (FeoF₁₀OH), ou encore des groupements triméthylammonium sur les ligands phényles (FepTMA).

La plupart des études ont été réalisées en milieu organique (acétonitrile ou DMF) afin de tirer parti de la grande différence de solubilité dans ces milieux de CO_2 (forte, ~ 0,2 M) et de CO (très faible, < 1 mM), créant ainsi une séparation naturelle du substrat et du produit de la réaction. Tous les constituants (catalyseur, donneur d'électrons, sensibilisateur, éventuels co-réactants tels qu'un acide de Brønsted faible) sont en phase homogène et l'irradiation est typiquement assurée par un simulateur solaire (AM 1,5 G).

Approche photochimique simple

Grâce à leurs propriétés d'absorption lumineuse, les porphyrines peuvent être utilisées dans l'approche photochimique simple décrite en figure 1(A). Un schéma du mécanisme de réduction catalytique du CO_2 est présenté dans la figure 3.

De l'état initial Fe^{III} jusqu'à l'état catalytiquement actif Fe^0 , trois transferts d'électron en provenance du donneur sacrificiel sont nécessaires (figure 3, flèches encadrées, zone verte). Avec FeTPP (figure 3, zone bleue), l'état Fe^0 fixe CO_2 , puis un transfert d'électrons du fer vers le CO_2 et un apport de protons conduisent à la libération de CO et à un retour vers l'état Fe^{II} . Sa réduction photo-assistée vers l'état Fe^0 ferme le cycle.

Pour d'autres porphyrines (présence de groupements -OH stabilisant l'adduit, par exemple avec FeoOH et FeF₁₀OH, figure 3, zone jaune), la coupure d'une liaison C-O puis la libération de CO nécessitent un nouveau transfert d'électron issu d'une espèce très réductrice comme la porphyrine de Fe^0 . Cependant, en présence de protons, l'état Fe^0 peut également former un hydruure, ouvrant une voie de réaction compétitive vers la formation de H_2 (figure 3, zone rose). Enfin, l'utilisation de lumière dans le proche UV, comme c'est le cas ici, conduit à une dégradation progressive du catalyseur, limitant la durée de vie du processus (figure 3, zone grise).

Le photosensibilisateur, un partenaire clé

Afin d'améliorer le système, l'absorption lumineuse et le rôle catalytique de la porphyrine ont par la suite été séparés en introduisant un photosensibilisateur (PS, figure 1(B)). Outre l'extension de l'absorption dans le domaine visible, la réaction de l'état excité de PS avec le donneur sacrificiel SD permet de générer une espèce très réductrice, le radical anion $\text{PS}^{\cdot-}$ (figure 4, cercles bleus). Cela améliore à la fois les transferts d'électrons vers le catalyseur, donc son activation, et l'efficacité de l'étape de coupure de la liaison C-O.

Nous avons tout d'abord employé un complexe d'iridium ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$), connu pour être robuste et dont l'utilisation était déjà décrite dans la littérature. Ce composé présente une durée de vie de l'état excité longue (1,9 μs) et un fort potentiel réducteur à l'état excité (-1,73 V vs. SCE) tout comme à l'état réduit (-2,19 V vs. SCE). Cette approche a permis d'améliorer à la fois le TON en CO (d'un facteur 3), la sélectivité en CO (> 90 %, la voie vers H_2 étant maintenant peu efficace) et la durabilité du système (production linéaire en CO sur plusieurs dizaines d'heures). Le sensibilisateur à l'iridium étant un composé coûteux, un composé organique de substitution peu onéreux, le 9-cyanoanthracène, a également été étudié. L'amélioration des performances catalytiques est alors plus

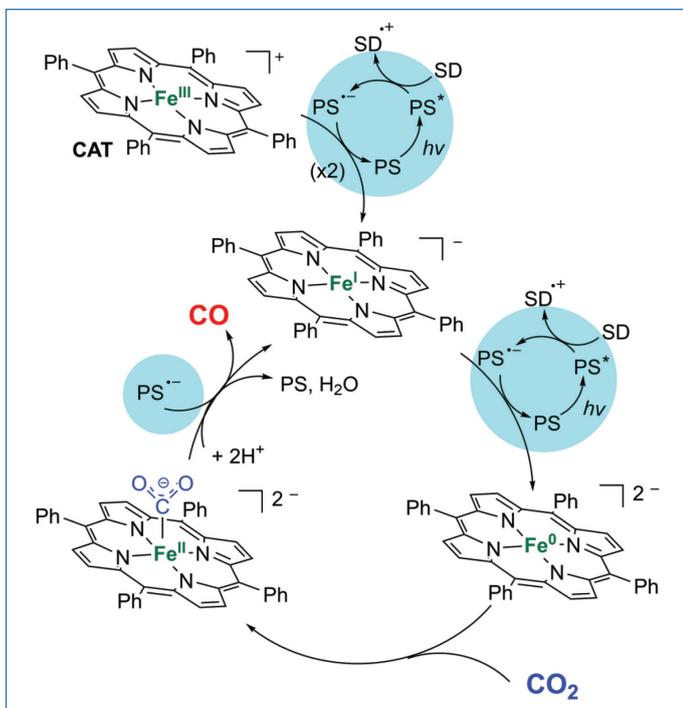


Figure 4 - Schéma mécanistique de la réduction photochimique photosensibilisée du CO₂ en CO à l'aide d'une porphyrine de fer [10].

limitée, mais la sélectivité est excellente (quasiment 100 % en CO) et l'évolution linéaire du TON(CO) montre là encore que l'intégrité du catalyseur est maintenue [10].

Modification structurale du catalyseur

La fonctionnalisation de la couronne porphyrinique par des substituants permet une stabilisation des espèces transitoires au cours de la catalyse. Elle a conduit à la synthèse du complexe FeP₄TMA (figure 2), qui présente l'avantage de former l'état catalytiquement actif Fe⁰ à un potentiel moins négatif et d'être soluble dans l'eau. De façon tout à fait remarquable, en conditions homogènes, en présence d'un sensibilisateur à l'iridium et sous irradiation visible, ce catalyseur est capable de réduire CO₂ en CO puis en CH₄ [11]. En partant directement de CO comme substrat, la conversion en méthane atteint une sélectivité de 82 % et un rendement quantique de 0,18 %. Il a en outre été montré qu'en substituant le sensibilisateur à l'iridium par un composé organique de la famille des phénoxazines, la conversion de CO en méthane est accomplie avec une sélectivité de 85 % et un rendement quantique de 0,47 % [12].

Plus récemment, la quaterpyridine de fer (Feqpy, figure 2) a notamment été associée à un colorant organique naturel, la purpurine, comme photosensibilisateur pour réduire CO₂ en CO en milieu organique, atteignant un TON et une sélectivité

pour CO très élevés pour un catalyseur moléculaire [13]. Ce même catalyseur a par ailleurs été associé, dans un système qu'on pourrait qualifier d'hybride (molécule/matériau), à du nitrure de carbone mésoporeux (mpg-C₃N₄), un semi-conducteur organique en suspension qui joue le rôle de sensibilisateur dans le domaine visible. La réduction du CO₂ en CO se produit avec une excellente sélectivité (97 %) et un rendement photonique de plus de 4 % [14]. D'autres catalyseurs moléculaires au fer pour la réduction du CO₂ en CO ont également été étudiés en conditions photochimiques, par exemple une phthalocyanine de fer (FePc) [15], un complexe portant un ligand quinoline-pyridine (Fedqtpy) [16], ou encore un catalyseur portant un ligand quinquepyridine (Feqnp) [17], ce qui ouvre la voie à l'étude de nombreux autres ligands (figure 2). On le voit, les complexes de fer sont d'excellents catalyseurs de la réduction de CO₂ en phase homogène et en conditions photochimiques, avec de très bonnes sélectivités et des rendements de conversion photoniques intéressants lorsqu'ils sont associés à des sensibilisateurs (molécule ou matériau) robustes et efficaces. Leurs structures variées ouvrent un large éventail de possibilités d'exploration.

Au-delà de la réduction du CO₂ : quelques exemples significatifs

Comme nous l'avons vu, les complexes de fer sont de plus en plus utilisés comme chromophores avec le développement de systèmes dont les états excités ont une durée de vie de plus en plus longue [18-19]. Outre leur utilisation comme antennes photoniques et pour la réduction du CO₂, les complexes à base de fer ont également trouvé des applications dans d'autres réactions catalytiques photo-assistées. Comme pour la réduction du CO₂, la production durable de dihydrogène à partir d'énergie renouvelable présente un grand intérêt et, par conséquent, des complexes de fer ont été développés dans le domaine de la formation catalytique photo-assistée de H₂ [20-22], comme par exemple des complexes dimériques de dithiolène de fer (figure 5, complexe 1) permettant la production de dihydrogène dans l'eau sous irradiation à 520 nm (pH 4,5) [23].

Un autre sujet en pleine ébullition dans le domaine de l'activation des petites molécules est la coupure réductrice du diazote. Des centres à fer sont présents dans toutes les nitrogénases, et la perte photo-assistée de H₂ à partir de complexes de fer a été proposée comme une étape clé pour l'activation de N₂ dans ces systèmes [24]. Le groupe de J. Peters a par exemple montré que des complexes au fer (comme le dimère de fer 2, figure 5) pouvaient être utilisés pour la coupure réductrice de la triple liaison de l'azote et former les complexes métal-nitrure correspondants [25]. Il a été proposé que l'élimination photo-stimulée (irradiation UV, lampe Hg)

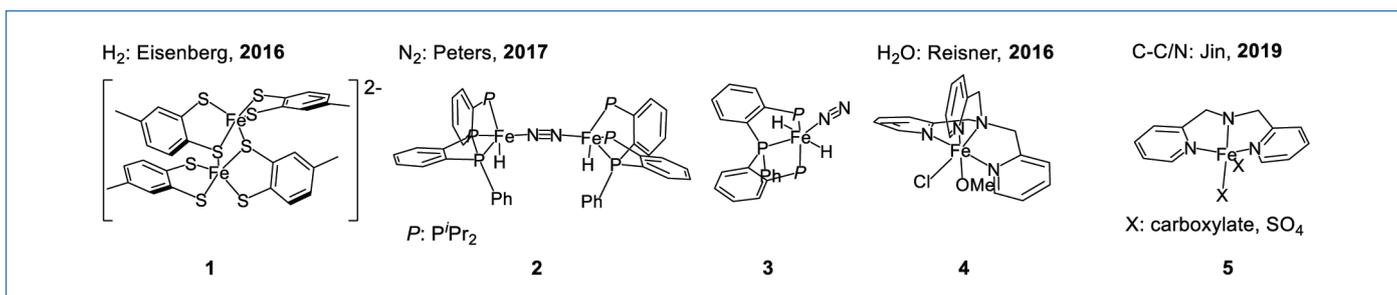


Figure 5 - Complexes de fer utilisés pour l'activation photo-assistée de petites molécules (autres que CO₂) et d'autres liaisons fortes.

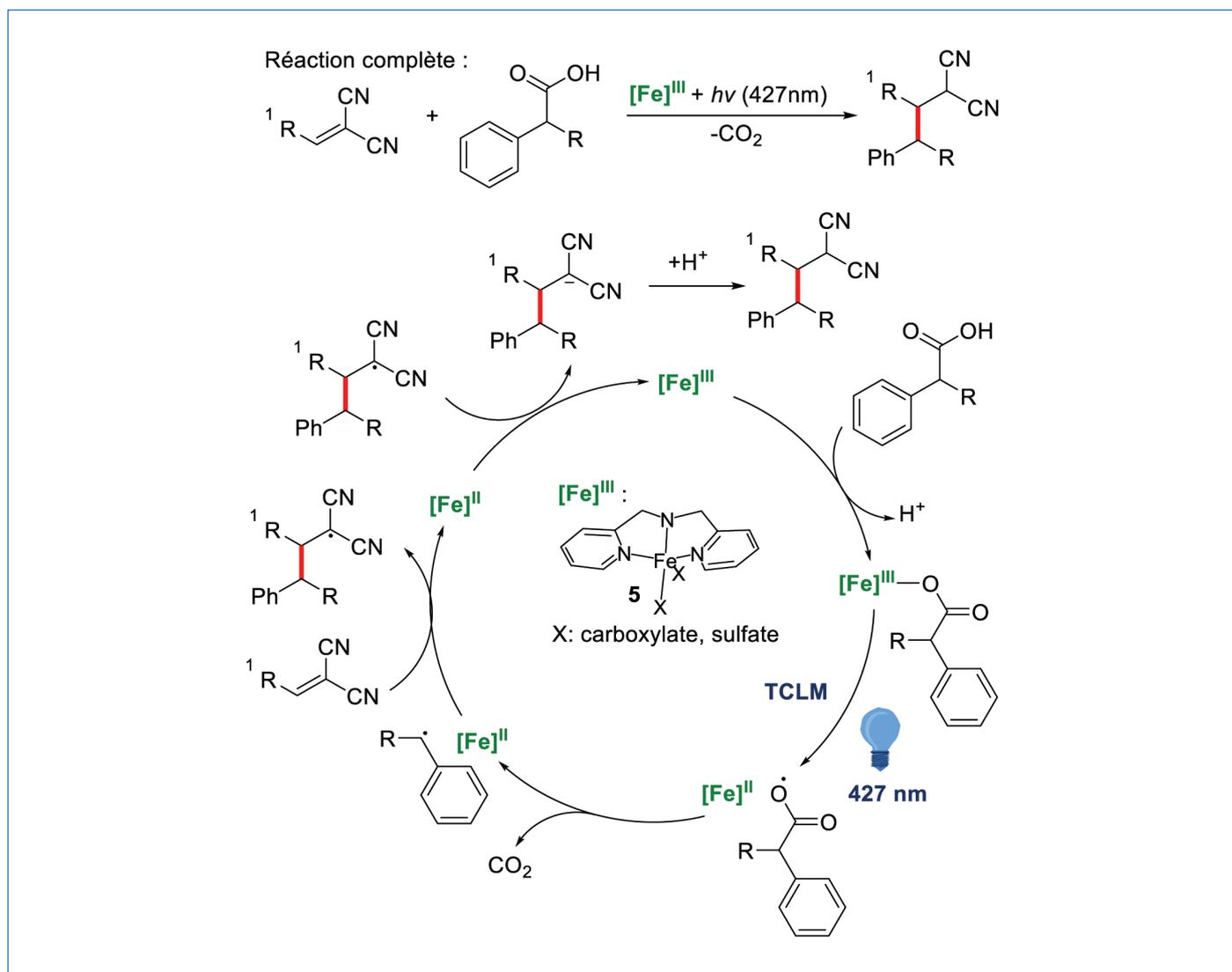


Figure 6 - Catalyse photo-assistée au fer pour la création de nouvelles liaisons C-C via une rupture de liaison Fe-O photo-induite (étape TCLM).

de H_2 à partir d'un complexe N_2 -dihydrure **3** (figure 5) était responsable de l'activité observée (66,7 équivalents de NH_3 formés). Récemment, plusieurs complexes moléculaires pour la coupure réductrice du diazote ont été décrits [26]. Néanmoins, le complexe de fer **2** est un des rares cas permettant un clivage photo-assisté avec un catalyseur à base d'un métal abondant.

Des approches oxydatives ont également été explorées. L'activation de l'oxygène et la dissociation de l'eau sont des exemples intéressants dans ce domaine [27-28]. E. Reisner et ses collègues ont par exemple démontré qu'il était possible de construire une cellule photo-électrochimique entièrement exempte de métaux précieux pour la dissociation de l'eau [29], comme par exemple avec le complexe **4** (figure 5) immobilisé sur une photoanode nanostructurée à base d'oxyde de tungstène (WO_3/ITO) et utilisée pour la production d'oxygène à faible potentiel [30].

Il est intéressant de noter que les complexes de fer présentent une riche chimie associée à la coupure homolytique de liaisons (notamment Fe-O). Ainsi, des complexes de fer ont pu être utilisés pour la génération d'espèces radicalaires réactives induites par la lumière [31]. Un exemple récent a été développé par J. Jin et ses collègues pour l'alkylation décarboxylative en utilisant le complexe de fer **5** [32] (figure 5). En général, dans ces exemples, la clé d'une réactivité efficace

est liée à une rupture de liaison Fe-O, induite par transfert de charge photo-assisté du ligand vers le métal (TCLM). La coordination d'acides carboxyliques à des sels de Fe^{III} suivie d'un processus TCLM induit par la lumière produit des oxo-radicaux qui peuvent conduire à la formation d'une liaison C-C via une décarboxylation. Les espèces Fe^{II} co-générées peuvent être réoxydées par un oxydant interne, ici le dicyano radical électrophile, pour fermer le cycle catalytique (un oxydant externe, comme $NaBrO_3$, peut également être employé) (figure 6).

Vers des catalyseurs à très grande longévité

La catalyse de réduction du CO_2 est un thème de recherche très actif et divers. L'enjeu est d'importance : rendre possible la valorisation d'un déchet carboné, ultimement en source de combustible(s), par un processus nécessitant un minimum d'apport en énergie sous forme d'énergie lumineuse, *a fortiori* solaire, avec des catalyseurs au fer. De même, la possibilité de transformer l'azote de l'air en ammoniac à l'aide de catalyseurs au fer est un enjeu clé pour une économie et une agriculture durables sur le long terme. Ces schémas *a priori* simples soulèvent néanmoins de nombreux défis, tant du point de vue de la compréhension des mécanismes que du développement de systèmes opérant à l'échelle du laboratoire, avant même de penser à des applications à grande échelle.

L'originalité de l'approche moléculaire, en contraste avec l'approche matériaux en catalyse hétérogène et mettant typiquement en jeu des semi-conducteurs, est que le site actif est parfaitement défini. Ceci permet à la fois de mettre en œuvre des techniques analytiques *in situ* et *operando* afin d'identifier les intermédiaires réactionnels et donc d'établir un mécanisme de réaction, mais également de jouer avec la structure même du catalyseur (groupes attracteurs ou donneurs, liaisons faibles internes, propriétés redox, etc.) afin d'en optimiser les performances et/ou d'en orienter la sélectivité. Un enjeu majeur est maintenant de développer des catalyseurs à très grande longévité : l'insertion de catalyseurs moléculaires à fer dans des matériaux hôtes est une des pistes les plus prometteuses.

[1] M. Aresta, A. Dibenedetto, Utilisation of CO₂ as a chemical feedstock: opportunities and challenges, *Dalton Trans.*, **2007**, p. 2975-92.
 [2] M. Aresta *et al.*, Catalysis for the valorization of exhaust carbon: from CO₂ to chemicals, materials, and fuels. Technological use of CO₂, *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, p. 1709-42.
 [3] N.W. Krase, V.L. Gaddy, Synthesis of urea from ammonia and carbon dioxide, *J. Ind. Eng. Chem.*, **1922**, *14*, p. 611-615.
 [4] E. Fujita, Photochemical carbon dioxide reduction with metal complexes, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *185-186*, p. 373-384.
 [5] M. Kokoja *et al.*, Transformation of carbon dioxide with homogeneous transition-metal catalysts: a molecular solution to a global challenge?, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2011**, *50*, p. 8510-37.
 [6] I. Bhugun *et al.*, Ultraefficient selective homogeneous catalysis of the electrochemical reduction of carbon dioxide by an iron(0) porphyrin associated with a weak Brønsted acid cocatalyst, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, p. 5015-16.
 [7] E. Anxolabéhère-Mallart *et al.*, Small molecule activation with iron porphyrins using electrons, photons and protons: some recent advances and future strategies, *Dalton Trans.*, **2019**, *48*, p. 5869-78.
 [8] K. Kadish *et al.*, *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, San Diego, **2003**.
 [9] J. Bonin *et al.*, Homogeneous photocatalytic reduction of CO₂ to CO using iron(0) porphyrin catalysts: mechanism and intrinsic limitations, *ChemCatChem*, **2014**, *6*, p. 3200-207.
 [10] J. Bonin *et al.*, Selective and efficient photocatalytic CO₂ reduction to CO using visible light and an iron-based homogeneous catalyst, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, p. 16768-771.
 [11] H. Ra, *et al.*, Visible-light-driven methane formation from CO₂ with a molecular iron catalyst, *Nature*, **2017**, *548*, p. 74-77.
 [12] H. Rao *et al.*, Visible-light-driven conversion of CO₂ to CH₄ with an organic sensitizer and an iron porphyrin catalyst, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, p. 17830-834.
 [13] Z. Guo *et al.*, Highly efficient and selective photocatalytic CO₂ reduction by iron and cobalt quaterpyridine complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, p. 9413-16.
 [14] C. Cometto *et al.*, A carbon nitride/Fe quaterpyridine catalytic system for photostimulated CO₂-to-CO conversion with visible light, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, p. 7437-40.
 [15] J. Grodkowski *et al.*, Reduction of cobalt and iron phthalocyanines and the role of the reduced species in catalyzed photoreduction of CO₂, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, p. 11332-339.

[16] L. Chen *et al.*, A molecular noble metal-free system for efficient visible light-driven reduction of CO₂ to CO, *Dalton Trans.*, **2019**, *48*, p. 9596-602.
 [17] Y. Qin *et al.*, A highly active and robust iron quinquopyridine complex for photocatalytic CO₂ reduction in aqueous acetonitrile solution, *Chem. Commun.*, **2020**, *56*, p. 6249-52.
 [18] Y. Liu *et al.*, Fe N-heterocyclic carbene complexes as promising photosensitizers, *Acc. Chem. Res.*, **2016**, *49*, p. 1477-85.
 [19] J. Chen, W.R. Browne, Photochemistry of iron complexes, *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, *374*, p. 15-35.
 [20] J. Amaro-Gahete *et al.*, Catalytic systems mimicking the [FeFe]-hydrogenase active site for visible-light-driven hydrogen production, *Coord. Chem. Rev.*, **2021**, *448*, 214172.
 [21] W.T. Eckenhoff, Molecular catalysts of Co, Ni, Fe, and Mo for hydrogen generation in artificial photosynthetic systems, *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, *373*, p. 295-316.
 [22] B. Zhang, L. Sun, Artificial photosynthesis: opportunities and challenges of molecular catalysts, *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, *48*, p. 2216-64.
 [23] H. Lv *et al.*, Catalytic light-driven generation of hydrogen from water by iron dithiolene complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, p. 11654-663.
 [24] D. Lukoyanov *et al.*, Reversible photoinduced reductive elimination of H₂ from the nitrogenase dihydride state, the E₄(4H) Janus intermediate, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, p. 1320-27.
 [25] T.M. Buscagan *et al.*, N₂-to-NH₃ conversion by a triphos-iron catalyst and enhanced turnover under photolysis, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2017**, *56*, p. 6921-26.
 [26] L. Merakeb, M. Robert, Advances in molecular electrochemical activation of dinitrogen, *Corr. Opin. Electrochem.*, **2021**, *29*, 100834.
 [27] E. Anxolabéhère-Mallart, F. Banse, Bioinspired molecular catalysts for homogenous electrochemical activation of dioxygen, *Corr. Opin. Electrochem.*, **2019**, *15*, p. 118-124.
 [28] AC. Casadevall *et al.*, Water oxidation catalysis with well-defined molecular iron complexes, Chapt. 4 in *Advances in Inorganic Chemistry*, Vol. 74, R. van Eldik, C.D. Hubbard (eds), Academic Press, **2019**, p. 151-196.
 [29] T.E. Rosser *et al.*, Precious-metal free photoelectrochemical water splitting with immobilised molecular Ni and Fe redox catalysts, *Chem. Sci.*, **2016**, *7*, p. 4024-35.
 [30] B.M. Klepser, B.M. Bartlett, Anchoring a molecular iron catalyst to solar-responsive WO₃ improves the rate and selectivity of photoelectrochemical water oxidation, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, p. 1694-97.
 [31] Y. Abderrazak *et al.*, Visible-light-induced homolysis of Earth-abundant metal-substrate complexes: a complementary activation strategy in photoredox catalysis, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2021**, *60*, p. 21100-115.
 [32] G. Feng *et al.*, Decarboxylative C-C and C-N bond formation by ligand-accelerated iron photocatalysis, *Eur. J. Org. Chem.*, **2019**, *2019*, p. 6728-32.

Niklas von WOLFF¹, chargé de recherche, **Julien BONIN**¹, maître de conférences, et **Marc ROBERT**^{*1-2}, professeur.

¹ Université Paris Cité, Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire (LEM, UMR CNRS), Paris.

² Institut Universitaire de France (IUF), Paris.

* robert@u-paris.fr



ICNI Strasbourg (*in persona*)

2nd INTERNATIONAL CONFERENCE ON NONCOVALENT INTERACTIONS

18th-22nd July, 2022 | University of Strasbourg, France

Information, Registration and Abstract Submission:

<http://icni2021.unistra.fr>

Activation du dioxyde de carbone

Enzymes, catalyseurs bioinspirés et photosynthèse artificielle

Noémie Elgrishi, Vincent Artero et Marc Fontecave

Résumé	Les organismes vivants possèdent des machineries protéiques fascinantes pour activer le dioxyde de carbone et le convertir en molécules carbonées à haut contenu énergétique. Pour ce faire, l'énergie utilisée est celle fournie par le Soleil. Les processus chimiques mis en jeu au sein de ces machineries peuvent constituer des sources d'inspiration uniques pour le chimiste, dans la perspective de la mise au point de systèmes artificiels de photoréduction du CO ₂ . Cet article présente les différents systèmes biologiques et bioinspirés de réduction du CO ₂ .
Mots-clés	Dioxyde de carbone, CO₂, catalyse bioinspirée, photosynthèse, formate-déshydrogénase, CO-déshydrogénase.
Abstract	Carbon dioxide activation: enzymes, bioinspired catalysts and artificial photosynthesis Living organisms have developed fascinating protein machineries to activate CO ₂ and convert it to carbon-containing molecules with a high energetic content. Sunlight is the energy source used in these transformations. The chemical processes in these machineries constitute a unique source of inspiration for chemists in order to develop artificial systems for CO ₂ photoreduction. In this paper, the different biological and bioinspired systems of CO ₂ reduction are reviewed.
Keywords	Carbon dioxide, CO₂, bioinspired catalysis, photosynthesis, formate-dehydrogenase, CO-dehydrogenase.

Les théories sur le changement climatique expliquent le réchauffement de la planète essentiellement par l'augmentation des concentrations du dioxyde de carbone (CO₂) dans l'atmosphère et son effet de serre. Dans ce contexte, il est utile de rappeler que ce gaz est aussi un substrat majeur du monde vivant, qui l'utilise comme source de carbone pour produire la biomasse qui nous entoure et dont nous dépendons si profondément. Dans le dernier chapitre, intitulé « Carbone », de son livre *Le système périodique* [1], Primo Levi exprime merveilleusement cette réalité, réhabilitant cette petite molécule injustement pointée du doigt : « *Le carbone est l'élément clé de la substance vivante mais son entrée dans le monde vivant n'est pas aisée, elle doit suivre un itinéraire obligé [...] L'atome, accompagné de ses deux satellites qui le maintiennent à l'état de gaz doit frôler une feuille, y pénétrer et y être fixé par un rayon de soleil, [...] puis combiné avec de l'hydrogène pour être finalement inséré dans une chaîne, la chaîne de la vie. Quand nous aurons appris à en faire autant, nous aurons résolu le problème de la faim dans le monde. L'anhydride carbonique [le dioxyde de carbone], qui constitue la matière première de la vie, la provision permanente dans quoi puise tout ce qui croît, et l'ultime destin de toute chair, n'est pas un des composants principaux de l'air, mais un ridicule déchet, une impureté [380 ppm]... C'est de cette impureté toujours renouvelée que nous venons, nous les animaux et nous les plantes et nous l'espèce humaine.* »

Il y a une autre raison de regarder le CO₂ avec un œil plus bienveillant. Même si ce n'est pas pour les toutes prochaines années, la fin des ressources carbonées fossiles (pétrole, gaz, charbon...) rendra nécessaire l'exploitation d'autres

sources de carbone. Il faut s'y préparer dès maintenant. Car, en effet, le monde de demain, comme celui d'aujourd'hui, sera largement carboné, et la qualité de vie de l'humanité dépendra longtemps de notre capacité à produire tous les matériaux carbonés dont notre environnement est fait. La question qui se pose est donc double :

- utiliser ce qu'il nous reste de ressources carbonées fossiles plutôt pour l'industrie chimique et la synthèse de molécules organiques élaborées et non pour les brûler, donc trouver des sources d'énergie alternatives ;
- exploiter d'autres ressources carbonées disponibles sur la planète, notamment le CO₂.

Même si ce dernier est chimiquement relativement inerte, même s'il est difficilement captable, notamment en raison de sa dilution dans l'air ambiant, et même si son captage est coûteux en énergie, il est pertinent de se poser la question d'une utilisation plus grande du CO₂ comme source de carbone qu'on ne le fait actuellement dans l'industrie (environ 150 millions de tonnes par an). Cela nécessite en particulier de mieux comprendre les mécanismes d'activation du CO₂. Dans ce contexte, la caractérisation et la compréhension des stratégies utilisées par le monde vivant peuvent être d'une très grande utilité et ces dernières constituer une source d'inspiration d'une très grande richesse.

Le phénomène clé de l'activation du CO₂ par le vivant, que Primo Levi évoque dans le texte ci-dessus, c'est celui de la photosynthèse mise en œuvre par les organismes photosynthétiques : plantes, cyanobactéries ou microalgues. Par ce mécanisme complexe, les photons du Soleil sont captés et utilisés pour convertir le CO₂ et l'eau en molécules carbonées (sucres, amidon, cellulose...), permettant ainsi un stockage

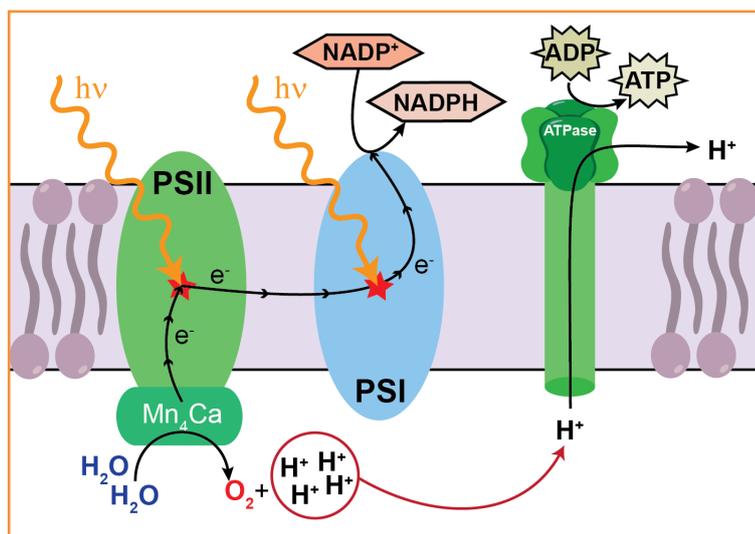


Figure 1 - Schéma simplifié de la photosynthèse naturelle.

massif de l'énergie solaire sous forme de carburants cellulaires. À côté de la photosynthèse, le monde vivant a élaboré d'autres systèmes enzymatiques qui transforment le CO₂ en acide formique (HCOOH) ou en monoxyde de carbone (CO). Ces systèmes possèdent des sites actifs fascinants, renfermant généralement des ions métalliques, qu'il est utile de caractériser sur les plans structural et fonctionnel pour mieux comprendre comment, après des milliards d'années d'évolution et d'optimisation, la nature réussit ce tour de force thermodynamique et cinétique d'activer le CO₂ et de le réduire. Ces enzymes ou bien des catalyseurs bioinspirés peuvent être utilisés pour des applications technologiques dans le domaine de la conversion du CO₂ en molécules d'intérêt.

Photosynthèse naturelle et photosynthèse artificielle

Photosynthèse naturelle

Au cours de la photosynthèse, les photons solaires – la lumière visible – sont absorbés par toute une série de photosensibilisateurs moléculaires (chlorophylles, phéophytines, carotènes...) enfouis dans le photosystème II (PSII), un complexe protéique fait de plusieurs dizaines de protéines, de lipides, de quinones et d'ions métalliques [2]. Cette absorption d'énergie produit une paire « électron-trou » qui est stabilisée par un mécanisme de séparation de charges très efficace permettant d'éviter la recombinaison de cet électron avec ce trou. Il s'agit d'une véritable séparation physique de l'électron et du trou permise par des transferts très rapides des charges à longue distance dans des directions opposées. Il en est ainsi pour chaque photon absorbé. Lorsque quatre équivalents oxydants (les « trous ») s'accumulent sur le site catalytique du PSII – un complexe de manganèse et de calcium (Mn₄Ca) –, ce dernier peut alors oxyder deux molécules d'eau en dioxygène (figure 1).

Les électrons excités sont de leur côté transférés, à travers une chaîne de transfert d'électrons qu'il n'est pas nécessaire de détailler ici, jusqu'à un second photosystème, le photosystème I (PSI). Ayant perdu de l'énergie au cours de son trajet, chaque électron est en quelque sorte remplacé par un électron photo-excité du PSI, ce dernier ayant un potentiel

suffisant pour réduire un cofacteur biologique, le NADP⁺, et former le NADPH, qui est le réducteur cellulaire universel. Dans des conditions très particulières, certains organismes photosynthétiques utilisent ces électrons pour réduire non pas le NADP⁺ mais les protons en hydrogène grâce à l'intervention de métalloenzymes, les hydrogénases. Ces premières étapes conduisent donc à :

- extraire des électrons de l'eau d'un côté de la membrane et les accumuler sous la forme d'un réducteur, le NADPH, de l'autre côté de la membrane ;
- créer un gradient de protons à travers cette membrane, dont l'énergie sera utilisée pour alimenter la machinerie protéique de synthèse de l'ATP.

Ces processus, thermodynamiquement défavorables, sont évidemment rendus possibles par l'énergie solaire absorbée. La dernière étape consiste à utiliser le pouvoir réducteur du NADPH et l'énergie stockée sous forme d'ATP pour transformer le CO₂ en sucres, notamment en fructose-6-phosphate à tra-

vers le cycle de Calvin. Le CO₂ s'ajoute d'abord à une molécule de ribulose-1,5-bisphosphate, un sucre à cinq atomes de carbone, pour donner naissance, après hydrolyse, à deux molécules de 3-phosphoglycérate. L'ATP et le NADPH interviennent ensuite. L'enzyme qui permet la fixation du CO₂ est appelée Rubisco, ou ribulose-1,5-bisphosphate carboxylase-oxygénase (figure 2). C'est l'enzyme la plus abondante sur la Terre (elle peut représenter jusqu'à 50 % du contenu en protéines solubles chez les organismes photosynthétiques) et la très grande majorité du carbone dont nous dépendons (nourriture, carburants, vêtements, etc.) est passée au moins une fois dans le site actif de cette enzyme.

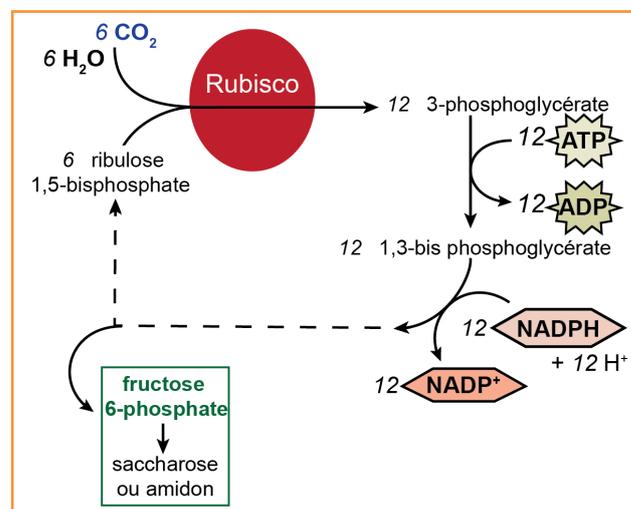


Figure 2 - Fixation du CO₂ par l'enzyme Rubisco et sa transformation en sucres (cycle de Calvin).

Photosynthèse artificielle

Depuis longtemps, les chimistes sont fascinés par le processus photosynthétique et essayent de le reproduire en tout ou partie [2]. Il peut s'agir de la mise au point de systèmes moléculaires ou supramoléculaires réalisant des séparations de charges photo-induites efficaces, de catalyseurs robustes et peu coûteux pour l'oxydation de l'eau en

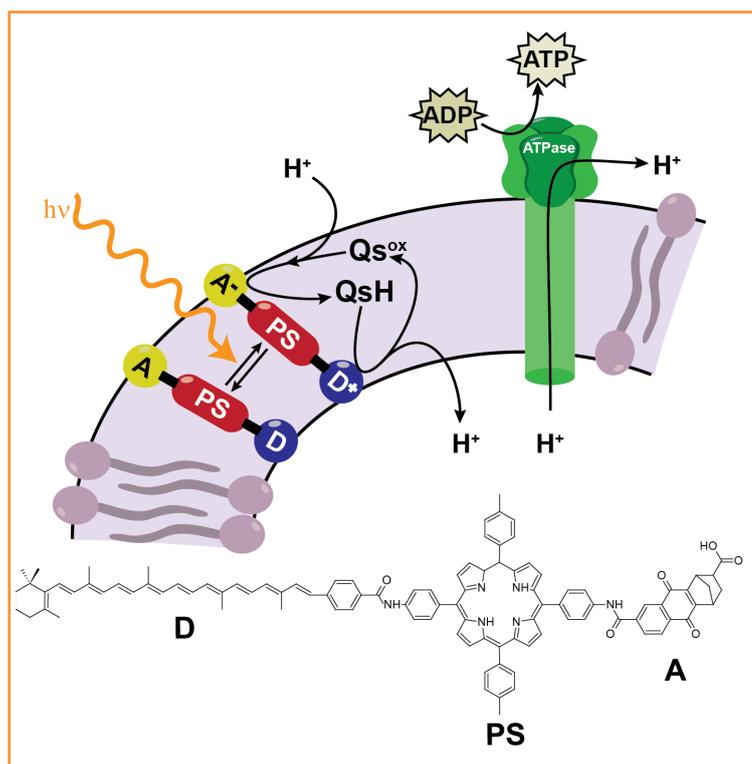


Figure 3 - Système artificiel de synthèse photo-induite d'ATP mis au point par l'équipe de l'Arizona State University [5-6].

oxygène, de catalyseurs pour la réduction des protons en hydrogène ou pour la réduction du CO₂ [3-4]. Enfin, l'objectif est de réaliser des dispositifs technologiques, de type cellules photoélectrochimiques, qui utilisent l'énergie solaire pour décomposer l'eau en oxygène et hydrogène et permettent donc le stockage de cette énergie sous forme d'un carburant, l'hydrogène, voire combinent décomposition de l'eau et réduction du CO₂ pour produire du gaz de synthèse et des carburants liquides. On parle en général de photosynthèse artificielle pour tous ces projets et ce domaine est en pleine explosion depuis de nombreuses années et davantage aujourd'hui, avec des efforts financiers et humains considérables dans les plus grands centres de recherche mondiaux aux États-Unis, en Asie et en Europe.

On ne peut pas parler de photosynthèse artificielle sans parler du magnifique système artificiel de synthèse photo-induite d'ATP mis au point par Devens Gust, Tom et Ana Moore de l'Arizona State University (ASU) à la fin des années 1990 (figure 3) [5-6]. Une triade composée d'une porphyrine centrale, le photosensibilisateur (PS), positionnée entre un donneur d'électrons (D) de type caroténoïde et un accepteur d'électrons (A) de type quinone, est incorporée dans une bicouche lipidique qui forme une vésicule. L'éclairement de cette vésicule conduit à une séparation de charges au niveau de la triade avec la localisation d'un équivalent oxydant, un trou, sur le caroténoïde à l'intérieur de la vésicule et d'un électron sur la quinone à l'extérieur. Cet électron est pris en charge par une autre quinone (Qs) mobile à l'intérieur de la bicouche lipidique qui va capter un proton de l'eau à l'extérieur de la vésicule, puis migrer au sein de la couche pour être finalement réoxydée au niveau du caroténoïde, relarguant le proton à l'intérieur de la vésicule. Un gradient de pH, donc un potentiel de membrane, est ainsi créé, comme dans le système naturel.

L'équipe de l'ASU a pu ensuite montrer que ce potentiel pouvait permettre de faire fonctionner une ATPase insérée dans la bicouche et donc de synthétiser de l'ATP, avec des rendements et des activités remarquables (rendement quantique de 7 % correspondant à la synthèse d'une molécule d'ATP pour quatorze photons captés et environ 25 000 molécules d'ATP produites par ATPase et par heure). Ce remarquable succès nous invite à ce rêve possible de la création de cellules artificielles suffisamment élaborées pour convertir la lumière solaire en ATP, comme dans ce système préliminaire, et pour utiliser cette énergie chimique afin de synthétiser de nombreuses molécules d'intérêt (protéines ou biomolécules d'intérêt thérapeutique, sucres, terpènes...), à condition que l'on puisse incorporer dans ces cellules les enzymes ou catalyseurs bioinspirés permettant ces synthèses.

Réduction du CO₂ : systèmes enzymatiques et catalyseurs bioinspirés

La mise au point de systèmes de réduction du CO₂, notamment en CO, HCO₂H et CH₃OH, en utilisant de l'eau comme source d'électrons et le Soleil comme source d'énergie, constitue l'objectif majeur du domaine de la photosynthèse artificielle, même si, comme on l'a dit plus haut, l'activation du CO₂ dans le cycle de Calvin ne consiste ni en une succession de processus de réductions monoélectroniques, ni en une réduction directe par le NADPH. L'élaboration de tels systèmes se fait à l'heure actuelle, d'une manière générale, en combinant simplement un donneur d'électrons sacrificiel, un photosensibilisateur (PS) et un catalyseur (figure 4).

Un photon absorbé par le PS crée une paire excitée « électron-trou », le trou est comblé par le donneur d'électrons et l'électron réduit le CO₂ dans un processus catalytique. Le PS peut être un colorant moléculaire, complexe de coordination ou molécule organique telle la porphyrine utilisée par l'équipe de l'ASU, ou encore un matériau semi-conducteur. Le catalyseur est indispensable car les processus mis en jeu sont multiélectroniques et donc très contraints sur le plan cinétique. Il permet de limiter les surtensions et d'améliorer les sélectivités de la réaction. Un objectif majeur est de s'affranchir de catalyseurs à base de métaux nobles – palladium, rhodium, iridium ou ruthénium –, trop coûteux et trop peu abondants pour des applications à grande échelle. Dans ce qui suit, nous décrivons brièvement les catalyseurs, les enzymes, que le vivant a mis au point pour réduire le CO₂ et qui peuvent constituer des sources d'inspiration pour l'invention de nouveaux catalyseurs (catalyse bioinspirée), et discutons des résultats les plus marquants de photoréduction du CO₂.

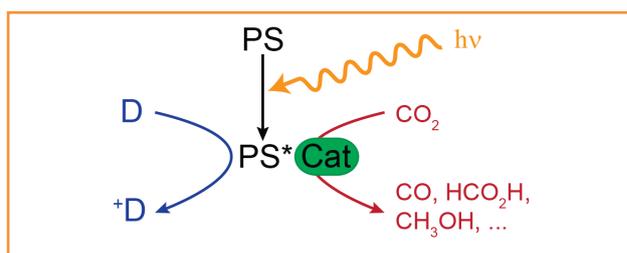


Figure 4 - Photoréduction de CO₂.

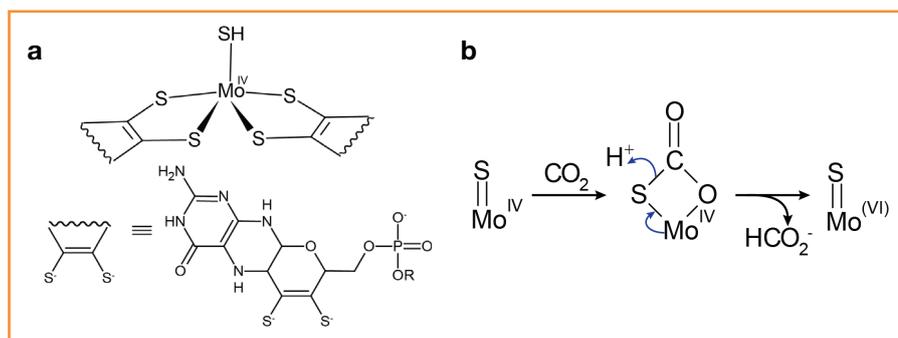


Figure 5 - (a) Site actif des formiate-déshydrogénases (FDH) à molybdène et (b) mécanisme simplifié de réduction du CO₂ en formiate par les FDH.

Systèmes enzymatiques de réduction du CO

Les formiate-déshydrogénases

Les formiate-déshydrogénases (FDH) bactériennes catalysent l'interconversion entre le formiate et le CO₂ (éq. 1) :



$$E^\circ = -0,61 \text{ V, pH 7, 25 }^\circ\text{C, vs ENH}$$

Certaines FDH ont dans leur site actif un atome de molybdène, évoluant entre les états redox Mo(IV) et Mo(VI), complexé par un ligand très particulier à fonction dithiolène, la molybdoptérine (figure 5) [7].

D'autres FDH contiennent du tungstène à la place du molybdène. En 2008, Judy Hirst et son équipe à Cambridge en Angleterre ont pour la première fois utilisé une FDH – issue d'une bactérie anaérobie, *Syntrophobacter fumaroxidans* – comme matériau d'électrode pour l'électroréduction du CO₂ [8]. Adsorbée à la surface d'une électrode de graphite, l'enzyme se comporte comme un remarquable électrocatalyseur, fonctionnant à l'équilibre thermodynamique. Les réactions à l'électrode se font avec des vitesses importantes (supérieures à tous les catalyseurs moléculaires testés dans les mêmes conditions) et des rendements faradiques de 100 %. Dans des conditions d'électrolyse, la réaction est très sélective, ne produisant que de l'acide formique (40 000 cycles catalytiques par heure et par enzyme adsorbée à pH 6 avec un potentiel de -0,8 V vs ENH, 25 °C). Ce résultat ouvre des perspectives pour le développement de bioélectrodes, même si la complexité, la fragilité et le coût de production de ces enzymes constituent évidemment des handicaps sérieux. Par ailleurs, il permet d'envisager la préparation de catalyseurs biomimétiques et bioinspirés à base de molybdène et de tungstène et de ligands dithiolènes mimant le ligand naturel. C'est l'approche que nous suivons au laboratoire depuis peu. Il est intéressant de noter que si de tels complexes biomimétiques ont été synthétisés et caractérisés du point de vue de leur réactivité, notamment à travers les travaux remarquables de Richard H. Holm *et coll.* à l'Université d'Harvard aux États-Unis [9], ils n'ont pour ainsi dire jamais été évalués pour leurs propriétés électrocatalytiques dans la réduction du CO₂.

Les CO-déshydrogénases

Les CO-déshydrogénases (CODH) catalysent l'interconversion entre le monoxyde de carbone et le CO₂ (éq. 2) :



$$E^\circ = -0,53 \text{ V, pH 7, 25 }^\circ\text{C, vs ENH}$$

Il existe des CODH possédant un cluster NiFe₄ dans leur site actif (figure 6) [10]. La complexité d'un tel cluster explique que l'approche biomimétique, notamment développée à nouveau par Holm, ait donné peu de résultats [9]. Néanmoins, des études cristallographiques et mécanistiques récentes laissent penser que la réaction n'implique que l'atome de nickel et un seul atome de fer. Dans ce mécanisme, seul l'ion nickel subit des changements d'état redox (Ni²⁺/Ni⁰) et l'ion fer agit comme un acide de Lewis : une molécule de CO₂ se fixe au site actif réduit en formant un pont entre Ni et Fe. L'atome de carbone est fixé au nickel et

un atome d'oxygène au fer. Une telle structure favorise la rupture hétérolytique de cette liaison C-O, qui conduit d'une part à une molécule de CO coordonnée à Ni et à un ion hydroxyde coordonné à Fe (figure 7) [10].

Sur cette base, on peut imaginer que des complexes binucléaires de Ni et Fe bioinspirés originaux puissent être élaborés pour développer une nouvelle classe de catalyseurs moléculaires de réduction du CO₂.

D'autres CODH ont dans leur site actif un atome de molybdène complexé par une molybdoptérine couplé à un atome de cuivre par un atome de soufre (figure 8) [11]. Comme le précédent système, ce système binucléaire Mo-Cu fixerait le CO₂ entre Mo et Cu, le premier catalysant

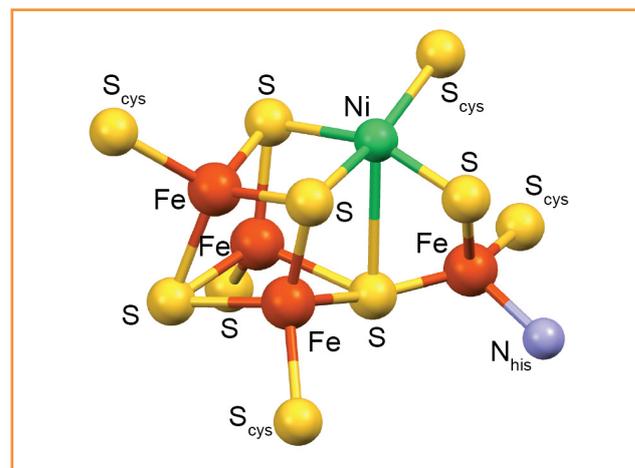


Figure 6 - Cluster NiFe₄ du site actif des CO-déshydrogénases (CODH).

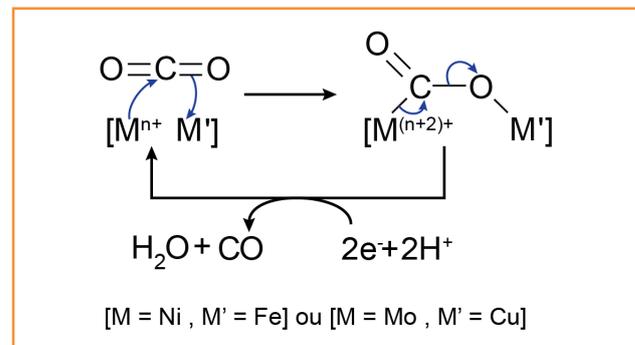


Figure 7 - Mécanisme général de réduction de CO₂ en CO par les CODH.

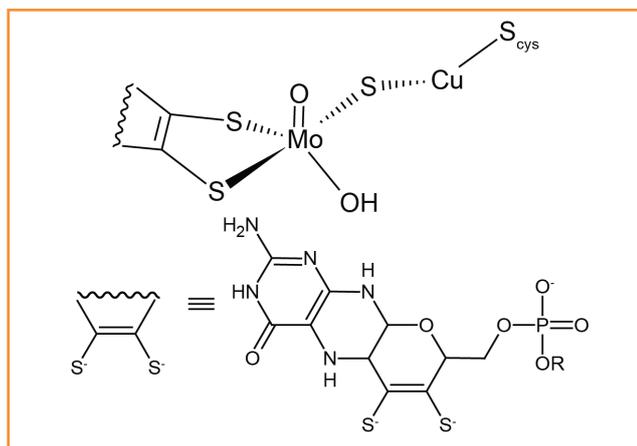


Figure 8 - Site actif des CODH à Mo/Cu.

le transfert d'électrons et le second facilitant la rupture d'une liaison C-O (figure 7). Ce site actif, de structure relativement simple, a déjà inspiré les chimistes de synthèse. Mais il reste encore beaucoup à faire en termes de synthèse de nouveaux complexes binucléaires Mo-Cu et d'évaluation de leurs propriétés catalytiques.

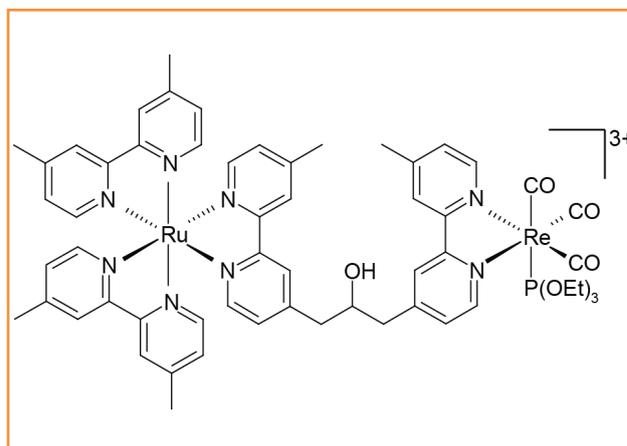
Réduction photoélectrochimique du CO₂

Au-delà des approches biochimiques et bioinspirées naissantes dont nous venons de parler, il convient de noter que plusieurs travaux récents ont montré la possibilité de réaliser des systèmes moléculaires ou supramoléculaires fonctionnels combinant au moins deux composants : un photosensibilisateur et un catalyseur simple, complexe de coordination ou complexe organométallique, ce dernier étant en général issu de la recherche d'électrocatalyseurs pour la réduction du CO₂ (voir l'article d'Alain Deronzier et Sylvie Chardon-Noblat en page 84 de ce numéro).

Dans de tels systèmes, le photosensibilisateur le plus étudié est sans aucun doute le complexe ruthénium tribipyridine, [Ru(bipy)₃]²⁺, en raison de sa stabilité ainsi que de ses propriétés photophysiques (durée de vie des états excités) et redox exceptionnelles. Il a été notamment associé à toute une série de complexes moléculaires, comme les cyclames de nickel et de cobalt, les complexes de type [Ru(bipy)₂(CO)₂]²⁺ ou [Re(P(OEt)₃)(bipy)(CO)₃]⁺. Cette association peut être réalisée à travers un lien covalent donnant naissance à des systèmes multifonctionnels. Les systèmes aujourd'hui les plus performants sont ceux développés par Ishitani *et coll.* au Japon qui associent un photosensibilisateur à base de ruthénium et un catalyseur à base de rhénium (plusieurs centaines de cycles catalytiques avec des rendements quantiques de l'ordre de 20 % pour la production de CO, figure 9) [4].

Il faut bien sûr mentionner les nombreux travaux mettant en jeu des semi-conducteurs divers (TiO₂, CdS...) associés à des dépôts métalliques agissant comme catalyseurs qui ne sont pas discutés ici. Un article de revue récent permet d'en apprécier l'intérêt [4].

Il est intéressant de noter que des systèmes enzymatiques peuvent être aussi exploités, au sein de systèmes photosynthétiques hybrides. Par exemple, la CODH d'un organisme anaérobie, *Carboxythermus hydrogenoformans*, a été adsorbée sur des nanoparticules d'oxyde de titane TiO₂ à la surface desquelles un photosensibilisateur inorganique a été

Figure 9 - Système multifonctionnel développé par Ishitani *et coll.* [4].

greffé. Soumis à une irradiation dans le visible (420 nm) en présence de CO₂ et d'un donneur d'électrons sacrificiel, ce simple système produit du monoxyde de carbone de façon sélective [12]. Bruce A. Parkinson et son équipe ont également montré qu'un système associant une photo-électrode à base de semi-conducteur de type p, le phosphore d'indium, et une formate déshydrogénase, soumis à une irradiation dans le domaine visible, pouvait, en présence d'un médiateur de transfert d'électrons, réduire efficacement le CO₂ en acide formique (l'efficacité de conversion de l'énergie solaire est d'environ 6-7 %) [13]. Ces résultats indiquent la potentialité de tels systèmes enzymatiques pour des applications biotechnologiques.

Conclusion

Avec cet enjeu majeur de valorisation du CO₂ utilisant une énergie renouvelable – l'énergie solaire –, nous sommes au début d'une nouvelle aventure fascinante de la chimie verte que les chimistes ont pour ambition de promouvoir. Cela passera par des approches pluridisciplinaires qui combineront des études de bioénergétique cellulaire, la caractérisation structurale et fonctionnelle de métalloenzymes remarquablement efficaces pour la réduction de CO₂ et la mise au point de systèmes multifonctionnels bioinspirés originaux, peut-être même de cellules artificielles, capables d'assurer à la fois la conversion de l'énergie solaire en énergie chimique et la catalyse des réactions mises en jeu. Ce rêve de photosynthèse artificielle est à notre portée !

Références

- [1] Levi P., *Le système périodique*, Albin Michel, 1987.
- [2] Barber J., Photosynthetic energy conversion: natural and artificial, *Chemical Society Review*, 2009, 38, p. 185.
- [3] Andreiadis E.S., Chavarot-Kerlidou M., Fontecave M., Artero V., Artificial photosynthesis: From molecular catalysts for light-driven water splitting to photoelectrochemical cells, *Photochemistry and Photobiology*, 2011, 87, p. 1478.
- [4] Yui T., Tamaki Y., Sekizawa K., Ishitani O., Photocatalytic reduction of CO₂: From molecules to semiconductors, *Top. Curr. Chem.*, 2011, 303, p. 151.
- [5] Steinberg-Yfrach G., Rigaud J.-L., Durantini E.N., Moore A.L., Gust D., Moore T.A., Light-driven production of ATP catalysed by FOF1-ATP synthase in an artificial photosynthetic membrane, *Nature*, 1998, 392, p. 479.
- [6] Steinberg-Yfrach G., Liddell P.A., Hung S.-C., Moore A.L., Gust D., Moore T.A., Conversion of light energy to proton potential in liposomes by artificial photosynthetic reaction centres, *Nature*, 1997, 385, p. 239.
- [7] Moura J.G., Brondino C., Trincão J., Romão M., Mo and W bis-MGD enzymes: nitrate reductases and formate dehydrogenases, *J. Biol. Inorg. Chem.*, 2004, 9, p. 791.

- [8] Reda T., Plugge C.M., Abram N.J., Hirst J., Reversible interconversion of carbon dioxide and formate by an electroactive enzyme, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **2008**, 105, p. 10654.
- [9] Groysman S., Holm R.H., Biomimetic chemistry of iron, nickel, molybdenum, and tungsten in sulfur-ligated protein sites, *Biochemistry*, **2009**, 48, p. 2310.
- [10] Jeoung J.-H., Dobbek H., Carbon dioxide activation at the Ni,Fe-cluster of anaerobic carbon monoxide dehydrogenase, *Science*, **2007**, 318, p. 1461.
- [11] Dobbek H., Gremer L., Kiefersauer R., Huber R., Meyer O., Catalysis at a dinuclear [CuSMo(O)OH] cluster in a CO dehydrogenase resolved at 1.1-Å resolution, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **2002**, 99, p. 15971.
- [12] Parkin A., Seravalli J., Vincent K.A., Ragsdale S.W., Armstrong F.A., Rapid and efficient electrocatalytic CO₂/CO interconversions by carboxydotherrmus hydrogenoformans CO dehydrogenase I on an electrode, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, p. 10328.
- [13] Parkinson B.A., Weaver P.F., Photoelectrochemical pumping of enzymatic CO₂ reduction, *Nature*, **1984**, 309, p. 148.



N. Elgrishi



M. Fontecave



V. Artero

Noémie Elgrishi est doctorante et **Marc Fontecave** est professeur au Collège de France, au Laboratoire de Chimie des Processus Biologiques*. **Vincent Artero** est chercheur au Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux, CEA-Grenoble**.

Marc Fontecave a reçu le prix Achille Le Bel de la Société Chimique de France en 2011.

* Laboratoire de Chimie des Processus Biologiques, FRE 3488, Collège de France, 11 place Marcelin Berthelot, F-75231 Paris Cedex 05.
Courriels : noemie.elgrishi@college-de-france.fr, marc.fontecave@cea.fr

** Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux, UMR 5249, CEA-Grenoble iRTSV/LCBM, Bât. K', 17 avenue des Martyrs, F-38054 Grenoble Cedex 9.
Courriel : vartero@cea.fr



STAGES 2013

- Initiation aux techniques de moulage - niveau 1 mai 2013
- Initiation aux techniques de moulage - niveau 2 avril - juin 2013
- Perfectionnement aux techniques de moulage - niveaux 1 et 2 sur demande
- Couleur : origine, physique et modélisation octobre 2013
- Outils de caractérisation de particules colloïdales en suspension juin 2013
- Mesures d'impédances appliquées à l'électrochimie niveau 1 8 au 12 avril 2013
- Mesures d'impédances appliquées à l'électrochimie niveau 2 novembre 2013
- Rhéologie pratique 20 au 22 mai 2013
- Chromatographie en phase gazeuse (colonnes capillaires) 11 et 12 juin 2013
- Microfluidique et microfabrication : de la puce aux applications session sur demande

catalogue en ligne :
www.fc.upmc.fr



Inscriptions : 01 44 27 82 82

Stages sur mesure : chantal.viger@upmc.fr
Services personnalisés d'accompagnement
à la reprise d'études et à la VAE : fc.reva@upmc.fr

Formation continue
Université Pierre & Marie Curie

formation.continue@upmc.fr
15 rue de l'École-de-Médecine
75006 Paris



Formation continue

UPMC

Classification Périodique

légende

masse atomique en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (1)

numéro atomique

nom

symbole (2)

notes : (1) basé sur le ^{12}C

(2) état physique du corps pur simple à 25°C et 1,013 bar :

Fe = solide ; O = gaz ; Br = liquide ; Te = préparé par synthèse

période	Classification Périodique																																														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																													
I	1 1,0 H Hydrogène																	2 4,0 He Hélium																													
II	3 6,9 Li Lithium	4 9,0 Be Béryllium											5 10,8 B Bore	6 12,0 C Carbone	7 14,0 N Azote	8 16,0 O Oxygène	9 19,0 F Fluor	10 20,2 Ne Néon																													
III	11 23,0 Na Sodium	12 24,3 Mg Magnésium											13 27,0 Al Aluminium	14 28,1 Si Silicium	15 31,0 P Phosphore	16 32,1 S Soufre	17 35,5 Cl Chlore	18 39,9 Ar Argon																													
IV	19 39,1 K Potassium	20 40,1 Ca Calcium	21 45,0 Sc Scandium	22 47,9 Ti Titane	23 50,9 V Vanadium	24 52,0 Cr Chrome	25 54,9 Mn Manganèse	26 55,8 Fe Fer	27 58,9 Co Cobalt	28 58,7 Ni Nickel	29 63,5 Cu Cuivre	30 65,4 Zn Zinc	31 69,7 Ga Gallium	32 72,6 Ge Germanium	33 74,9 As Arsenic	34 79,0 Se Sélénium	35 79,9 Br Brome	36 83,8 Kr Krypton																													
V	37 85,5 Rb Rubidium	38 87,6 Sr Strontium	39 88,9 Y Yttrium	40 91,2 Zr Zirconium	41 92,9 Nb Niobium	42 95,9 Mo Molybdène	43 99 Tc Technétium	44 101,1 Ru Ruthénium	45 102,9 Rh Rhodium	46 106,4 Pd Palladium	47 107,9 Ag Argent	48 112,4 Cd Cadmium	49 114,8 In Indium	50 118,7 Sn Étain	51 121,8 Sb Antimoine	52 127,6 Te Tellure	53 126,9 I Iode	54 131,3 Xe Xénon																													
VI	55 132,9 Cs Césium	56 137,3 Ba Baryum	57 138,9 La Lanthane	72 178,5 Hf Hafnium	73 180,9 Ta Tantale	74 183,9 W Tungstène	75 186,2 Re Rhénium	76 190,2 Os Osmium	77 192,2 Ir Iridium	78 195,1 Pt Platine	79 197,0 Au Or	80 200,6 Hg Mercure	81 204,4 Tl Thallium	82 207,2 Pb Plomb	83 209,0 Bi Bismuth	84 210 Po Polonium	85 210 At Astate	86 222 Rn Radon																													
VII	87 223 Fr Francium	88 226 Ra Radium	89 227 Ac Actinium	<table border="1"> <tr> <td>58 140,1 Ce Cérium</td> <td>59 140,9 Pr Praséodyme</td> <td>60 144,2 Nd Néodyme</td> <td>61 145 Pm Prométhium</td> <td>62 150,4 Sm Samarium</td> <td>63 152,0 Eu Europium</td> <td>64 157,3 Gd Gadolinium</td> <td>65 158,9 Tb Terbium</td> <td>66 162,5 Dy Dysprosium</td> <td>67 164,9 Ho Holmium</td> <td>68 167,3 Er Erbium</td> <td>69 168,9 Tm Thulium</td> <td>70 173,0 Yb Ytterbium</td> <td>71 175,0 Lu Lutétium</td> </tr> <tr> <td>90 232,0 Th Thorium</td> <td>91 231,0 Pa Protactinium</td> <td>92 238,0 U Uranium</td> <td>93 237,0 Np Neptunium</td> <td>94 242 Pu Plutonium</td> <td>95 243 Am Américium</td> <td>96 247 Cm Curium</td> <td>97 247 Bk Berkélium</td> <td>98 251 Cf Californium</td> <td>99 254 Es Einsteinium</td> <td>100 253 Fm Fermium</td> <td>101 256 Md Mendélévium</td> <td>102 254 No Nobélium</td> <td>103 257 Lr Lawrencium</td> </tr> </table>																58 140,1 Ce Cérium	59 140,9 Pr Praséodyme	60 144,2 Nd Néodyme	61 145 Pm Prométhium	62 150,4 Sm Samarium	63 152,0 Eu Europium	64 157,3 Gd Gadolinium	65 158,9 Tb Terbium	66 162,5 Dy Dysprosium	67 164,9 Ho Holmium	68 167,3 Er Erbium	69 168,9 Tm Thulium	70 173,0 Yb Ytterbium	71 175,0 Lu Lutétium	90 232,0 Th Thorium	91 231,0 Pa Protactinium	92 238,0 U Uranium	93 237,0 Np Neptunium	94 242 Pu Plutonium	95 243 Am Américium	96 247 Cm Curium	97 247 Bk Berkélium	98 251 Cf Californium	99 254 Es Einsteinium	100 253 Fm Fermium	101 256 Md Mendélévium	102 254 No Nobélium	103 257 Lr Lawrencium
58 140,1 Ce Cérium	59 140,9 Pr Praséodyme	60 144,2 Nd Néodyme	61 145 Pm Prométhium	62 150,4 Sm Samarium	63 152,0 Eu Europium	64 157,3 Gd Gadolinium	65 158,9 Tb Terbium	66 162,5 Dy Dysprosium	67 164,9 Ho Holmium	68 167,3 Er Erbium	69 168,9 Tm Thulium	70 173,0 Yb Ytterbium	71 175,0 Lu Lutétium																																		
90 232,0 Th Thorium	91 231,0 Pa Protactinium	92 238,0 U Uranium	93 237,0 Np Neptunium	94 242 Pu Plutonium	95 243 Am Américium	96 247 Cm Curium	97 247 Bk Berkélium	98 251 Cf Californium	99 254 Es Einsteinium	100 253 Fm Fermium	101 256 Md Mendélévium	102 254 No Nobélium	103 257 Lr Lawrencium																																		

(H Bépa, chimie PCSI)