

Rencontre avec Krzysztof Matyjaszewski, le père de la polymérisation radicalaire par transfert d'atomes

Le professeur Matyjaszewski, lauréat 2011 du Prix franco-polonais décerné chaque année par les sociétés chimiques des deux pays⁽¹⁾, est venu fin 2011 au Laboratoire de Chimie des Polymères de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) pour présenter un séminaire sur la polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP, « atom transfer radical polymerization »), technique qu'il a inventée en 1995 et qui modifie considérablement le domaine des matériaux polymères. Nous avons profité de cette visite pour nous entretenir avec lui afin de mieux le connaître et d'entendre les réflexions que lui inspire son expérience.

Krzysztof Matyjaszewski : Je souhaite d'abord dire combien je suis honoré d'avoir reçu le Prix franco-polonais. Je me sens en effet particulièrement proche de votre pays, partagé en fait, en ce qui concerne ma vie professionnelle, entre les États-Unis, la Pologne et la France où je fais des séjours au laboratoire de l'UPMC depuis 1983 ainsi qu'à Strasbourg.

Paul Rigny : *L'ATRP que vous avez proposée en 1995 et développée, et qui est encore le thème principal de vos recherches, a-t-elle démodé toutes les autres méthodes sophistiquées de synthèse des polymères ?*

C'est une méthode de polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) qui permet d'obtenir des polymères de masse, de distribution et d'architecture très précisément définies, comme le permettent également deux autres techniques faisant intervenir soit les nitroxydes (NMP, « nitroxide-mediated polymerization »), soit des processus de transfert dégénératif (par ex. RAFT, « reversible addition fragmentation chain transfer »). Le succès de l'ATRP vient de sa grande simplicité de mise en œuvre. Autrefois, avant l'ATRP, on utilisait la polymérisation anionique « vivante », et c'était passablement compliqué : il fallait procéder à de nombreuses synthèses intermédiaires, et disposer de la disponibilité d'un souffleur de verre (pendant plusieurs mois pour fabriquer les copolymères blocs). Mais les chimistes sont parfois un peu paresseux, d'où le succès de l'ATRP, basée sur des composés que l'on peut se procurer dans le commerce et applicable à une grande diversité de composés, des homopolymères aux architectures moléculaires complexes.

Le résultat est un développement considérable du domaine des polymères, dû à la très grande variété de macromolécules précisément contrôlées au sens de leurs masses molaires, de leurs distributions et de leurs architectures, et qui sont désormais aisément accessibles. C'est une démarche de recherche exemplaire. Au niveau de la technique ATRP, peut-on la considérer comme achevée ?

La technique s'est en effet imposée. Notre fierté est aussi de voir que des physiciens, voire des théoriciens s'intéressent maintenant à son utilisation. Mais en ce qui concerne la démarche scientifique, il faut bien rappeler qu'on ne sait jamais si une recherche est terminée : on commence par un certain système et on l'optimise, il est devenu très satisfaisant. On continue à l'utiliser et on s'aperçoit qu'il est améliorable, on identifie des perfectionnements possibles. Dans le cas de l'ATRP par exemple, on voit des moyens de diminuer – et considérablement – la quantité de catalyseur. Nouveau sujet d'étude : on a réussi à la diminuer d'un facteur mille, de quoi révolutionner l'utilisation pratique ! Puis d'autres perspectives apparaissent, par exemple l'utilisation de monomères inspirés de molécules biologiques et la réalisation d'analogues de biopolymères.

À votre sens, est-on parvenu aujourd'hui à une compréhension suffisante des techniques ATRP ? Peut-on les considérer comme complètement mûres ou identifie-t-on des motivations pour de nouvelles recherches, même après tous vos succès ?

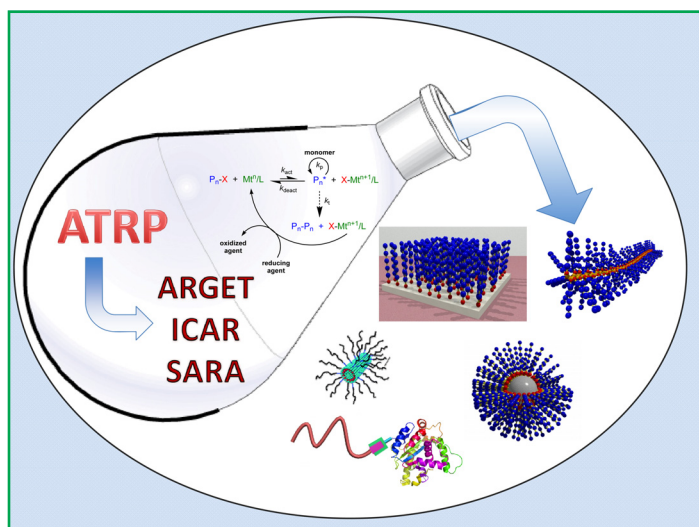
En fait, les deux propositions sont vraies. La chimie a toujours à gagner de nouvelles recherches fondamentales ; une meilleure

La polymérisation radicalaire contrôlée (PRC)

Les méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) sont toutes basées sur la formation intermittente de l'espèce active qui implique une désactivation réversible de l'extrémité radicalaire de la chaîne conduisant à des espèces « dormantes » en équilibre avec les espèces actives. Cet équilibre est très déplacé vers l'espèce dormante, et la durée d'« activité » de l'espèce radicalaire est alors suffisamment courte pour limiter, voire effacer les processus irréversibles (terminaison, transfert). Les trois techniques essentielles (NMP, ATRP, RAFT) s'appuient néanmoins sur des principes et des processus réactionnels ayant des différences marquées et leur efficacité dépend des systèmes étudiés, par exemple selon la nature des monomères. L'ATRP apparaît comme la méthode la plus flexible, la plus précise, de mise en œuvre simple, et autorisant un très large spectre d'applications.

Pour en savoir plus sur l'ATRP et la PRC en général, on pourra consulter :

- Coessens V.M.C., Matyjaszewski K., Fundamentals of atom transfer radical polymerization, *J. Chem. Educ.*, **2010**, 87(9), p. 916-919.
- Matyjaszewski K., Radical polymerization (chap. 3), *Controlled and Living Polymerization: From Mechanisms to Applications*, A.H.E. Müller, K. Matyjaszewski (eds), Wiley-VCH, **2009**, p. 103-166.
- Matyjaszewski K., Controlled Radical Polymerization: State of the Art in 2008 (chap. 1), *ACS Symposium Series*, **2009**, 1023, p. 3-13.
- Braunecker W.A., Matyjaszewski K., Controlled/living radical polymerization: features, developments, and perspectives, *Prog. Polym. Sci.*, **2007**, 32, p. 93-146.



L'ATRP illustrée par K. Matyjaszewski, DR.

compréhension des mécanismes de réaction de la cinétique ou de la structure des états de transition est toujours importante. Elle peut conduire à de nouvelles possibilités qui ouvrent le champ des applications possibles, de nouveaux monomères, de nouvelles conditions sur les facteurs extérieurs (pressions, nature des solvants etc.). L'objectif de populariser cette méthode, de la rendre, selon l'expression américaine, « idiot proof » reste noble : il s'agit de permettre l'épanouissement du domaine.

Mais vous êtes déjà fort avancé dans cette direction. Vous confirmez bien que la technique est largement utilisée, même par des laboratoires qui n'ont pas été associés directement à votre travail ?

Des milliers d'articles ont été publiés autour de l'ATRP – j'avais évalué une moyenne de trois par jour ! Et les sujets traités vont bien au-delà de la polymérisation proprement dite ; ils touchent les nanocomposites, les bioconjugués, l'ingénierie des tissus, les matériaux pour l'optoélectronique etc. Le succès vient de ce que ces copolymères, souvent très faciles à fabriquer, combinent les propriétés des polymères synthétiques et celles de molécules ou composés technologiques très sophistiqués. On a toujours reconnu que la richesse des inventions et des propriétés intervenait aux interfaces : on en a ici un cas d'école.

Vous fabriquez et permettez, grâce aux techniques ATRP, la fabrication d'une étonnante variété d'objets chimiques : des brosses, des rubans, des films, des tresses, etc. à l'échelle moléculaire. En chimistes, nous les trouvons admirables. Mais de surcroît, vous cherchez des utilisations pratiques à ces objets ; vous leur cherchez des applications. Comment conciliez-vous ces deux attitudes : créer par la science et identifier des utilisations pratiques ?

Voilà de nouveau une vaste question, sur la définition de la mission du chercheur d'aujourd'hui. La clé est dans la culture de contacts entre secteurs différents : entre scientifiques de disciplines différentes, entre chercheurs académiques et industriels. *A priori*, les chimistes sont comblés de voir que leurs créations sont suivies d'applications et apportent quelque chose à la société. Mais ils ne prennent pas de risques dans une telle démarche. Les industriels sont dans une situation plus complexe car ils prennent vite des risques, des risques financiers. Nous avons ouvert des relations industrielles depuis très longtemps dans le cadre d'un consortium de quarante compagnies entre lesquelles nous faisons circuler l'information, ce qui nous permet d'identifier parmi nos possibilités celles qui peuvent avoir un avenir commercial. Nous pouvons maintenant nous honorer

d'avoir quatorze licences en phase d'exploitation – au Japon, en Europe ou aux États-Unis.

N'avez-vous jamais été tenté d'aller vous-même vers l'exploitation industrielle de vos brevets ?

Je considère que chacun doit jouer son rôle à sa place. Ma passion est de comprendre scientifiquement les relations qu'il y a entre d'une part la nature et la structure des composés et d'autre part leurs propriétés. Cela suffit à ma satisfaction. Personnellement, je ne serais pas un bon « businessman ». Tant mieux si nous pouvons aider des personnes compétentes dans ce domaine.

Tout de même, s'il advenait une très grande application, commercialement parlant, seriez-vous « riche » ou simplement « renommé » ?

J'ai une philosophie : il ne faut pas désirer au-delà de son bonheur, mais savoir profiter de ce que l'on fait tout en cherchant à être utile. Il n'est pas sain d'être obsédé – que ce soit par l'argent ou par la réputation. On peut trouver un parallèle avec la tâche de formation des étudiants : vous les formez trop spécialisés, ils peuvent se faire embaucher dans une grande entreprise, mais celle-ci se modifie-t-elle, vous les voyez perdus. Il faut avoir une culture large, mais simultanément creuser un domaine où vous êtes « the best in the world ». À l'occasion de nos réunions semestrielles, je vois des ingénieurs expérimentés venir solliciter des jeunes doctorants : « Comment fais-tu cela ? » La fierté de ces étudiants est une récompense.

Votre activité d'enseignant s'introduit dans notre conversation. Apparemment, elle vous est très chère. Vous prend-elle beaucoup de votre temps ?



© Carnegie Mellon University

Krzysztof Matyjaszewski est né en Pologne en 1950. Il a obtenu son doctorat en 1976 au Centre de Recherches Moléculaires et Macromoléculaires de l'Académie Polonaise des Sciences à Lodz. Après un an et demi passés comme chercheur puis professeur associé à l'Université Pierre et Marie Curie à Paris, il est nommé en 1985 à l'Université Carnegie-Mellon de Pittsburg où il occupe la chaire J.C. Warner

Professor of Natural Sciences et dirige le Centre d'Ingénierie Macromoléculaire. Il anime actuellement un groupe de recherche comprenant une centaine de doctorants et autant de post-doctorants. Sa spécialité scientifique, depuis le début de sa carrière, est centrée sur la compréhension des mécanismes et cinétiques des réactions de polymérisations ioniques et radicalaires. Depuis une vingtaine d'années, ses centres d'intérêt principaux se sont focalisés sur la polymérisation radicalaire dite « contrôlée/vivante » (PRC) ainsi que sur la catalyse, la chimie environnementale et la synthèse de matériaux avancés pour applications optoélectroniques et biomédicales. Sa réputation scientifique, vite établie dès le début de sa carrière, s'est universellement développée avec la compréhension et le développement de la polymérisation par transfert d'atome (ATRP), une technique qui a révolutionné la polymérisation radicalaire et qu'il a conduite jusqu'au développement industriel.

Ce chercheur de très grande envergure a produit plus de mille contributions scientifiques, incluant publications, livres/chapitres de livres et brevets, qui lui ont valu plus de 50 000 citations avec un indice d'impact exceptionnel ($h = 114$). Depuis 2004, il est constamment classé parmi les dix premiers chimistes mondiaux, et peut être considéré comme le premier des chimistes actuels des polymères. Il a été récompensé par une trentaine de prix parmi les plus prestigieux, nationaux et internationaux, dont le Prix Wolf pour la chimie en 2011. Il est Docteur HC d'universités ou organismes de recherche de cinq pays, dont la France avec laquelle il maintient des relations fusionnelles (UPMC et ESPCI ParisTech).

Travaillant à l'université, j'ai une charge de cours obligatoire, mais elle n'est pas très lourde : un cours par semestre. Et mon privilège de professeur d'université est que je peux enseigner ce que je veux. L'enseignement est un moyen de se maintenir en forme intellectuelle, face à des exigences toujours renouvelées ; chaque année, on améliore, on fait différemment, un peu mieux.

À vous entendre, ce n'est pas une activité accessoire pour vous mais essentielle.

Interagir avec les étudiants est très gratifiant. Amener quelqu'un d'« ordinaire » – pas spécialement surdoué – à être le meilleur dans un domaine est difficile ; il faut le conduire habilement, sans le surcharger, passer du temps avec lui. C'est un peu comme l'éducation des enfants.

Si vous n'êtes pas vous-même un entrepreneur né, comme vous nous l'avez dit, n'avez-vous pas été amené à aider, par vos conseils ou vos efforts, un collaborateur ou un étudiant à le devenir ?

Non, décidément, je ne suis pas un homme d'argent. Si je dirigeais une entreprise, elle ferait sûrement faillite. Il existe bien une entreprise « ATRP solutions » que j'ai fondée, mais en dehors d'en être le fondateur, je n'ai jamais rien fait pour elle. D'autres sont bien meilleurs que moi.

Votre double expérience des laboratoires français et américains est précieuse pour nous aider à nous comprendre nous-mêmes. Quelles remarques de comparaisons vous viendraient à l'esprit ?

Il faut une mise en perspective, car les situations sont évolutives. Quand je suis arrivé aux États-Unis, en 1985, c'était un endroit rêvé pour les jeunes scientifiques. Vous aviez pratiquement les mêmes droits et devoirs que les seniors, fussent-ils prix Nobel. Enseignement léger – un cours par semestre, comme les seniors – et un fort soutien sur les projets de recherche – parfois même meilleur que pour les seniors. D'un autre côté, la pression pour les soutiens de recherche est extrêmement forte aux États-Unis, mais rédiger des projets peut aussi être très stimulant ; ça oblige à formuler et expliquer clairement ce que l'on veut faire. Après quelques décennies de recherche, la motivation peut s'atténuer : le professeur est alors confiné à l'enseignement. Par comparaison, le professeur français continue à bénéficier de sa réputation passée. Les jeunes professeurs sont mieux traités aux États-Unis, les moins jeunes mieux en France.

Cela ressemble à la démocratie contre l'aristocratie... mais quelle est aujourd'hui la situation humaine de la recherche aux États-Unis. La photo de votre groupe, que vous avez projetée durant votre séminaire, faisait apparaître beaucoup de faciès asiatiques. S'agit-il d'immigrés ?

En l'occurrence, non, il s'agit principalement d'Américains issus de la deuxième génération d'immigrants. Ils poussent beaucoup leurs enfants vers les études supérieures et ceux-ci vont souvent vers la science alors que les Américains ambitionnent plus de « danser avec les stars » – de la finance ou du business – loin des laboratoires. Nous avons environ le tiers de Chinois parmi nos

chercheurs. Mais là aussi, il faut noter un changement sociologique : eux aussi se mettent à vouloir « danser avec les stars ».

Ils s'occidentalisent... Et comment évolue le soutien de la recherche aux États-Unis ?

On peut noter des évolutions des crédits entre les agences. Le NIH⁽²⁾, si riche il y a peu, laisse plus de place aux organismes liés à l'énergie (DOE⁽²⁾) ou à la protection environnementale (EPA, EC⁽²⁾) dont les objectifs sont apparemment plus à la mode. Mais la vraie difficulté à souligner est l'incohérence croissante. Les crédits sont donnés sans planification : vous pouvez avoir un bon soutien sur un projet de trois ans, mais aucune perspective sur la suite. Comme si on pouvait avoir toutes les bonnes idées une année et plus rien ensuite. C'est extrêmement nocif pour le travail ; ça nous rapproche des caricatures des sociétés africaines d'antan qui passaient de l'abondance à la famine, sans prévisions.

La NSF⁽²⁾ n'est-elle pas chargée de cette planification ?

Elle reste minoritaire dans les financements et n'empêche pas l'incohérence globale. Je rêve de mes premières années aux États-Unis où la Navy, qui me soutenait, m'avait donné « carte blanche » : « On apprécie votre façon de travailler : demandez ce que vous voulez, on vous soutiendra. » C'était le début de mes travaux sur l'ATRP. Aujourd'hui, on ne voit plus de soutien d'initiatives vraiment novatrices en recherche. En France – ou en Europe –, j'observe que la situation n'est pas raisonnable non plus : on soutient des projets à cinquante collaborateurs ; il est pourtant évident que ces gens ne pourront jamais collaborer. On soutient plutôt les secrétaires qui organisent des réunions...

On considère souvent en France que les universités américaines sont riches et soutiennent largement les laboratoires. Pourtant vous n'en dites rien.

C'est que la réalité est bien différente. Les universités sont là pour l'enseignement et tirent leurs ressources des frais de scolarité, des placements éventuels de leurs richesses et, d'une façon très importante pour les grandes universités, des contributions des anciens élèves (« alumni »). Mais loin de leur coûter, la recherche leur apporte un « overhead » important (le tiers des contrats de recherche des laboratoires). Pour être juste, il faut tout de même dire qu'elles interviennent généreusement sur les crédits de première installation des nouveaux arrivants et sur le maintien des surfaces de laboratoires, poste évidemment très coûteux, en particulier en zone urbaine.

Merci, professeur Matyjaszewski, de nous avoir éclairés sur l'ATRP et d'avoir tempéré nos opinions les plus idéalistes sur la recherche américaine.

La rédaction remercie Jean-Pierre Vairon qui a orchestré cette rencontre et rédigé les deux encadrés qui complètent cet interview.

(1) voir *L'Act. Chim.*, 2011, 355, p. 61.

(2) DOE : Office of Science, US Department of Energy ; EC : Environmental Clean-up, US Department of Energy ; EPA : US Environmental Protection Agency ; NIH : US National Institute of Health ; NSF : US National Science Foundation.



Photo : L'Actualité Chimique/P. Rigny, DR.

Krzysztof Matyjaszewski, lauréat du Prix franco-polonais 2011, effectuera une tournée de conférences du 23 au 27 avril 2012 (Paris, Lyon, Strasbourg). Plus de détails sur www.societechimiquedefrance.fr