

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

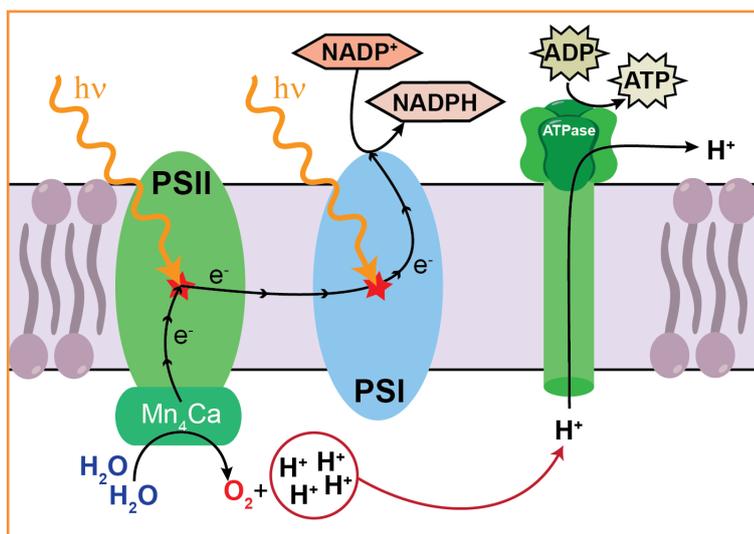


Figure 1 - Schéma simplifié de la photosynthèse naturelle.

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).

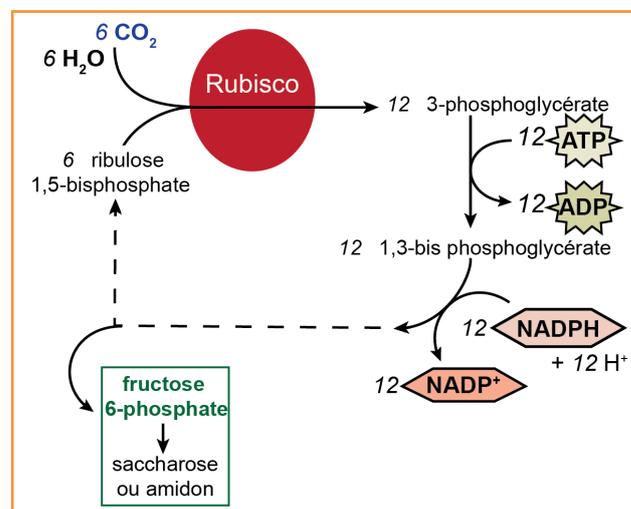
Les électrons excités sont de leur côté transférés, à travers une chaîne de transfert d'électrons qu'il n'est pas nécessaire de détailler ici, jusqu'à un second photosystème, le photosystème I (PSI). Ayant perdu de l'énergie au cours de son trajet, chaque électron est en quelque sorte remplacé par un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

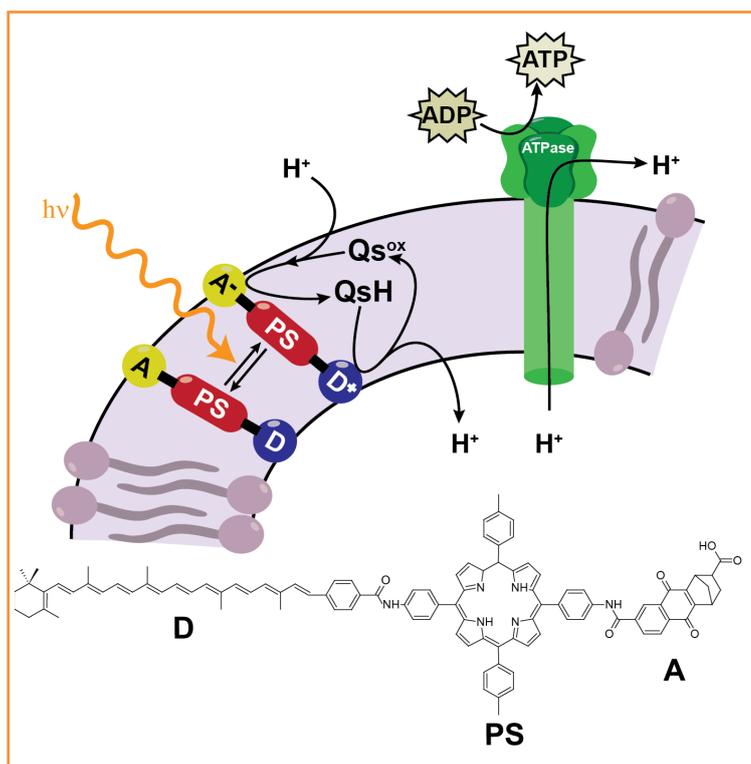


Figure 3 - Système artificiel de synthèse photo-induite d'ATP mis au point par l'équipe de l'Arizona State University [5-6].

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.

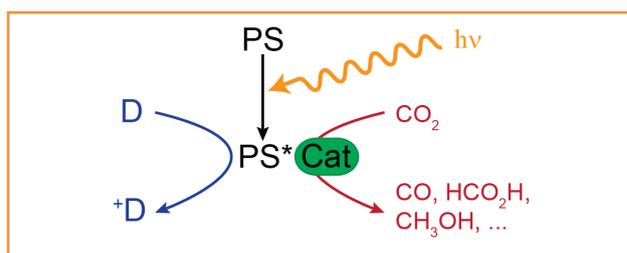


Figure 4 - Photoréduction de CO₂.

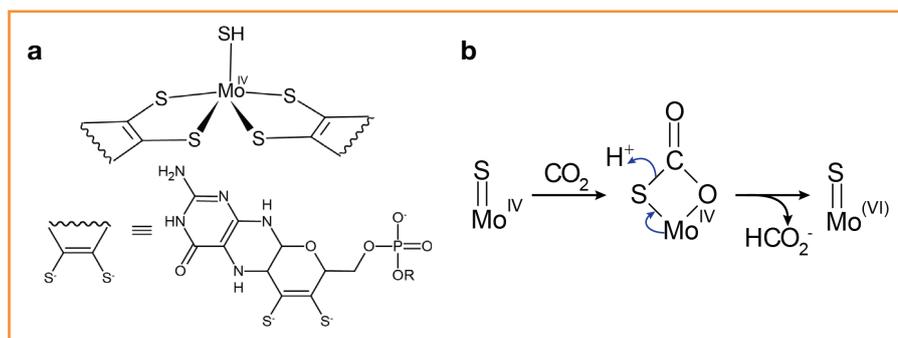


Figure 5 - (a) Site actif des formiate-déshydrogénases (FDH) à molybdène et (b) mécanisme simplifié de réduction du CO₂ en formiate par les FDH.

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

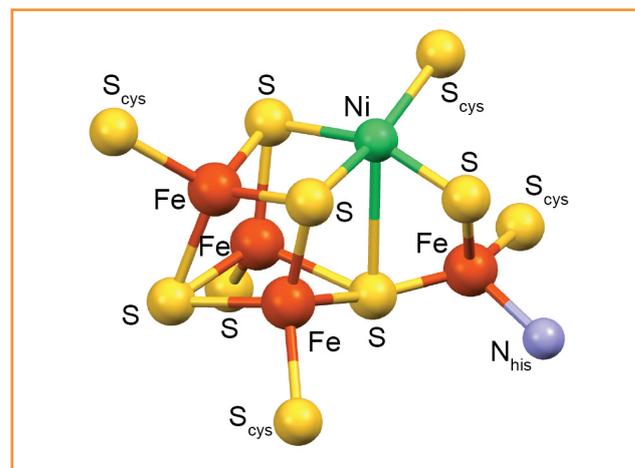


Figure 6 - Cluster NiFe₄ du site actif des CO-déshydrogénases (CODH).

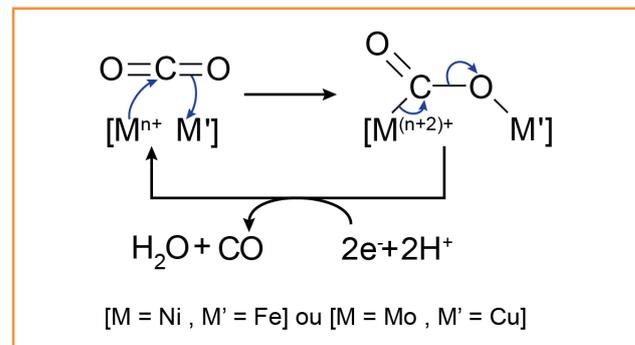


Figure 7 - Mécanisme général de réduction de CO₂ en CO par les CODH.

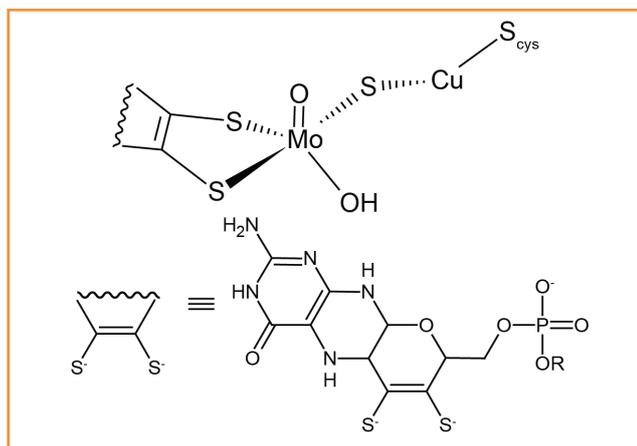


Figure 8 - Site actif des CODH à Mo/Cu.

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.

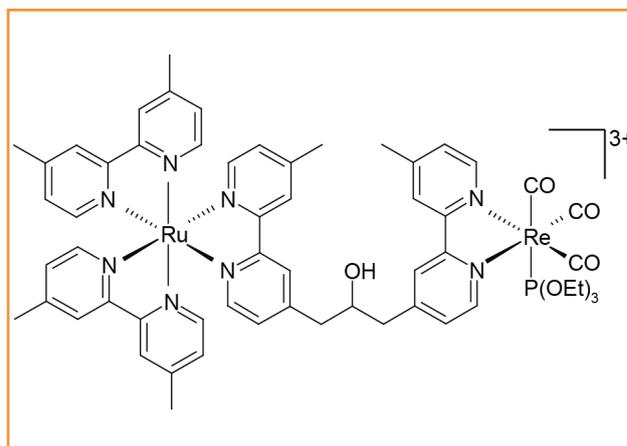
Réduction photoélectrochimique du CO₂

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 trisbipyridine, [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