

Description détaillée des UE du M2 Recherche ENSCP

2007-2008

Dernière mise à jour : 16 Juillet 2007

Ce document prévaut sur les informations contenues sur la page web actuelle du Master

Nous décrivons ici en détail les enseignements du M2, qui sont pour l'essentiel des enseignements nouveaux se démarquant des autres enseignements de 3^{ème} année de l'ENSCP. Au choix : 3 TCM (Tronc Commun Master) sur les 4 proposés + 3 options (matériaux, vivant, mixte).

UE-TCM1 Modélisation moléculaire pour le vivant et les matériaux 5 ECTS

- Responsable : Carlo Adamo (PR ENSCP)
- Equipe pédagogique : Carlo Adamo (PR ENSCP), Ilaria Ciofini (IR CNRS), Laurent Joubert (MC ENSCP), Christian Minot (PR UPMC), Alexis Markovits (MC UPMC), Marc Baaden (CR CNRS)
- Volume horaire : 18h cours, 2h TD, 16h TP

Objectifs : L'objectif du cours est de donner aux élèves un cadre complet des différentes méthodes de modélisation utilisées pour l'étude des propriétés et de la réactivité dans le domaine du vivant et des matériaux. En particulier, le cours met l'accent sur la relation propriété/structure, afin que l'élève soit capable de choisir, en bonne autonomie, la méthode de modélisation la plus adaptée pour le problème chimique et/ou le système à étudier. Le mot « autonomie » ne signifie pas seulement une bonne connaissance de la théorie. Ceci signifie également une certaine maîtrise des outils de modélisation (logiciels) et une connaissance approfondie des problèmes connexes (approximations, rapport temps de calcul/taille du système, etc.). Dans ce contexte, les travaux pratiques, conduits sur un véritable projet, ont un rôle essentiel pour assurer l'acquis des connaissances de l'étudiant.

Prérequis : L'UE est fortement liée aux cours de M1 (physique quantique et liaison chimique et modélisation moléculaire), où les étudiants apprennent les bases de la physique et de la chimie quantique et de la modélisation moléculaire classique (champs de forces).

Thèmes abordés :

- Cours
 - A. *Rappels de chimie quantique* : méthode d'Hartree-Fock, Théorie de la Fonctionnelle de la Densité et Dynamique Moléculaire : Laurent Joubert (4h)
 - B. *Méthodes pour le calcul des propriétés physico-chimiques*: Infrarouge, Ultraviolet, Optique non linéaire, Résonance Magnétique Nucléaire, Résonance Paramagnétique Electronique : Ilaria Ciofini (6h)
 - C. *Solutions et Surfaces* : Carlo Adamo (4h)
 - D. *Option au choix : Etat Solide* : Christian Minot ou *Biomolécules* : Marc Baaden (4h)
- Travaux Dirigés
 - E. *Introduction à l'environnement Unix/Linux* : Ilaria Ciofini (1h)
Introduction à un logiciel (suivant le parcours choisi) : Utilisation du logiciel *Gaussian* : Ilaria Ciofini, utilisation du logiciel *VASP* : Alexis Markovits, utilisation d'un logiciel de *mécanique/dynamique moléculaire* : Marc Baaden (1h)
- Travaux Pratiques : Laurent Joubert (16h), Ilaria Ciofini (16h), Carlo Adamo (16h), Alexis Markovits (16h), Marc Baaden (16h). Les travaux pratiques débuteront avec des applications des différentes méthodes de modélisation sur des systèmes chimiques simples (molécules de petite taille, solide simple) pour permettre aux étudiants de se familiariser avec les problèmes techniques de la modélisation (choix de la méthode et du logiciel, modélisation de la propriété recherchée et du système, évaluation des ressources informatiques). Ce travail sera basé sur une « pédagogie de projet », où les élèves seront amenés à appliquer les méthodes étudiées à des problèmes chimiques réels. Les étudiants pourront effectuer le travail sur un thème de leur choix, dans le domaine des phases condensées, des systèmes biologiques et du calcul des propriétés physico-chimiques. Ce travail sera évalué sous la forme d'un exposé oral.

Matériel pédagogique :

- 15 ordinateurs, logiciels Gaussian03, GaussView, HyperChem, Crystal03, VASP.

Contrôle des connaissances : soutenance orale sur 10 pts (TP) + QCM (cours) sur 10 pts

UE-TCM2 Spectroscopies et méthodes d'imagerie pour le vivant et les matériaux 5 ECTS

- Responsable : Laurent Binet (MC ENSCP)
- Equipe pédagogique : Thibault Charpentier (Ingénieur CEA), Laurent Binet (MC ENSCP), Olivier GUILLOT-NOEL (CR CNRS), Pascal LOISEAU (MC ENSCP).
- Volume horaire détaillé : Cours et études de cas : 36 h (*3 sous-modules au choix*)

Objectifs : Cet enseignement est destiné à fournir des compléments de spectroscopies et des notions sur les méthodes d'imagerie de plus en plus employées en recherche sur les systèmes moléculaires complexes et les matériaux. Dans le domaine des basses énergies, les techniques avancées de RMN pour l'étude de la matière condensée (solides, systèmes biologiques, ...) seront abordées en focalisant leur application sur les systèmes d'intérêt biologique (métalloenzymes, complexes organométalliques) et les matériaux fonctionnels. Dans le domaine des plus hautes énergies, on traitera des principales spectroscopies dans le domaine UV-visible (absorption, fluorescence, phénomènes non linéaires) et celles faisant intervenir le rayonnement synchrotron. Le troisième volet de cet enseignement concerne les méthodes d'imagerie basées sur ces spectroscopies (IRM, FRET, BRET, microscopies multiphotoniques) en abordant leurs applications aussi bien dans le domaine biomédical que dans le domaine des matériaux.

Prérequis : Les prérequis correspondent aux enseignements de M1 en physique quantique, en théorie des groupes et en interaction rayonnement-matière. Des travaux pratiques sur les bases des spectroscopies RMN, RPE, absorption et émission optique, Infra-rouge, etc... ont déjà été effectués en M1.

Thèmes abordés :

- A. *Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire* : Thibault Charpentier (12h)
Bases de la RMN impulsionnelle, les noyaux quadripolaires, techniques avancées de haute résolution à deux dimensions, techniques de corrélation hétéronucléaires et homonucléaires, application à des solides inorganiques (cristaux et verres) et à des biomolécules (exemple du prion).

- B. *Spectroscopies optiques* : Olivier Guillot-Noel (12 h) : spectroscopies d'absorption et d'émission, mesures de temps de vie, spectroscopie d'excitation sélective, phénomènes non-linéaires (transitions multiphotons, « hole burning », échos de photons), spectroscopie optique de molécules uniques.
- C. *Spectroscopies basées sur l'utilisation du rayonnement synchrotron, initiation à SOLEIL* : Pascal Loiseau (12h). Spécificités du rayonnement synchrotron : production et propriétés du rayonnement synchrotron, éléments d'optique des lignes de lumière, caractéristiques du synchrotron SOLEIL. Applications du rayonnement synchrotron : présentations des lignes de SOLEIL, interaction rayonnement X – matière, spectroscopies d'absorption des rayons X (NEXAFS, XANES, EXAFS, XMCD) et spectroscopies résonantes (DAFS, RIXS)
- D. *Techniques d'imagerie photoniques* : Laurent Binet (12 h). Imagerie par résonance magnétique nucléaire : principe de base, imageries 1D, 2D et 3D, écho de spin et écho de gradient, contraste, imagerie des mouvements de fluides, imagerie avec Xe et He hyperpolarisés par pompage optique. Imagerie par résonance paramagnétique électronique : principe et exemples d'application (oxymétrie, défauts dans les matériaux). Imagerie optique : microscopie de fluorescence par excitation multiphotons, imagerie Raman, imageries FRET et BRET (stationnaire et résolu en temps), microscopie en champ proche.

Equipements dont dispose l'Ecole : Spectromètres d'absorption et émission optique, mesure de temps de vie de fluorescence, Spectromètre RMN 350 MHz pour imagerie du petit animal, spectromètre RMN liquide 400 MHz (et accès facile au spectromètre RMN solide de l'UPMC).

Contrôle des connaissances : examen écrit

UE-TCM3 Synthèse de molécules pour le vivant et les matériaux 5 ECTS

- Responsable : Jean-Pierre Genet (PR ENSCP)
- Equipe pédagogique : Jean-Piere Genet (PR ENSCP), André-Jean Attias (PR UPMC), Alain Fradet (PR UPMC), Phannarath Phansavath (MC ENSCP), Christian Girard (MC ENSCP)
- Volume horaire: Cours magistraux 30h, TD 8h

Objectifs : Cet enseignement, tourné à la fois vers la synthèse de composés biologiquement actifs mais également de matériaux moléculaires organiques (dendrimères, polymères conducteurs, rotaxanes, caténanes, ...), permettra de présenter les contraintes du chimiste pour établir une stratégie synthétique efficace. A travers quelques exemples du monde industriel et académique, les notions de synthèse linéaire et/ou convergente, d'hémisynthèse (utilisation de la biomasse), choix des intermédiaires, optimisation des rendements et plans d'expérience seront abordées. Ce cours sera complété par un enseignement pratique de synthèse automatisée avec l'utilisation du matériel de recherche disponible dans les différents laboratoires de recherche de l'ENSCP.

Prérequis :

Cours et TP de Chimie Organique de M1.

Thèmes abordés :

- Cours :
 - A. *Approches modernes pour la synthèse de molécules d'intérêt biologique* : Jean-Pierre Genêt (18h)
 - B. *Matériaux pour l'électronique et la photonique organique* : André-Jean Attias (6h)
 - C. *Polymères à architecture complexe* : Alain Fradet (6h)
- Travaux Dirigés (D) : Phannarath Phansavath et Christian Girard (8h).

Familiarisation des étudiants aux techniques de synthèse parallèle : mise au point de plans d'expérience, optimisation des rendements et sélectivités.

Contrôle des Connaissances: Examen écrit.

UE-TCM4 (ou O2) Matériaux moléculaires à propriétés électroniques et optiques 5 ECTS

- Responsable : Fabien Miomandre (MC)
- Equipe pédagogique : Pierre Audebert (PR1), Elena Ishow (MC), Keitaro Nakatani (PR), Isabelle Leray (CR), Fabien Miomandre (MC).
- Volume horaire : Cours : 27 H ; Travaux Pratiques : 8 H.

Objectifs :

Les matériaux organiques moléculaires apparaissent comme des matériaux extrêmement prometteurs, dans certains cas supérieurs à leurs homologues inorganiques, en raison de leur légèreté, de leur faible coût de fabrication et de leur mise en forme diversifiée et aisée. Leur utilisation actuelle et future s'affirme dans des domaines aussi variés que le stockage optique de l'information (sécurité, stockage réversible 3D), les dispositifs d'affichage (diodes électroluminescentes pour écrans plats, encre électronique) ou de conversion de l'énergie (cellules photovoltaïques, muscles artificiels), ainsi que les dispositifs portables de détection chimique et biochimique. Il s'agit dans ce module de présenter au travers de leur mode d'élaboration et de leurs propriétés physicochimiques, les grandes familles de matériaux organiques qui font l'objet des recherches et des applications actuelles (photochromisme, fluorescence, photoréfractivité, conductivité...)

Ce module possède une connotation fortement pluridisciplinaire, en faisant appel à la fois à la chimie organique pour l'aspect synthétique, aux techniques de mise en forme de matériaux, ainsi qu'à la physico-chimie pour la description des propriétés des matériaux étudiés. Le passage des propriétés de l'échelle microscopique (molécules) à l'échelle macroscopique (matériau) sera fréquemment abordé, que ce soit grâce aux méthodes de polymérisation ou à l'incorporation dans des matrices (verres, sol-gels ...)

L'UE se compose d'un certain nombre de cours théoriques, présentant chacun un type de système (voir ci-dessous) et d'une séance de travaux pratiques illustrant la synthèse et la caractérisation d'un matériau moléculaire aux propriétés spécifiques.

Pré-requis :

Synthèse organique (niveau licence), notions de base en chimie physique.

Thèmes abordés :

- Matériaux photochromes et photoréfractifs pour le stockage optique de l'information.
- Les fluoroionophores pour la détection chimique et biochimique ultrasensible.
- Polymères conjugués : synthèse, propriétés et applications.

- Nanoparticules et nanomatériaux.
- Sol-gels et matériaux hybrides

Contenu détaillé :

1) Photochromes et Photoréfractifs (E. Ishow, 6 h)

I Le photochromisme. 1-Définition et historique. 2-Classes de processus. 3-Composés thermoréversibles : structure et réactions. 4-Composés photoréversibles : structure et réactions. 5-Méthodes expérimentales. 6-Traitements cinétiques.

II Matériaux photochromes. 1-Elaboration. 2- Matériaux pour le stockage optique. 3- Actuateurs photoactifs. 4-Photocommutation.

III La photoréfractivité. 1-Principe. 2-Description d'un système photoréfractif : composantes moléculaires et propriétés. 3-Dispositif optique d'inscription et caractéristiques de mesures.

TP (1 séance, 8 H) : De la molécule au matériau : Etude d'une réaction de photoisomérisation en solution et photostructuration de matériaux moléculaires par voie holographique.

2) Fluoroionophores (I. Leray, 6 h)

I. Principes d'un capteur chimique basé sur la fluorescence

II. Capteurs de cations

III. Capteurs d'anions

IV. Capteurs de molécules neutres

3) Polymères conducteurs électroniques (F. Miomandre, 6 h)

I. Présentation

II. Propriétés de transport – Conductivité – Relation structure-propriétés

III. Elaboration des PCE : Synthèse par voies chimique, électrochimique, couplage organométallique

IV. Applications : transistors, diodes, cellules photovoltaïques, générateurs, électrochromes, capteurs.

4) Nanoparticules et nanomatériaux (F. Miomandre, 4,5 H)

I. Présentation générale

II. Nanoparticules métalliques et quantum dots : synthèse, propriétés et applications

III. Nanoparticules d'oxyde : méthodes d'élaboration et principales applications

IV. Quelques exemples de nanoparticules hybrides

5) Sol-gels et matériaux hybrides (P. Audebert, 4,5 H)

Contrôle des Connaissances :

Examen et contrôle continu.

UE-O1 Chimie et Physicochimie à l'interface molécules-solides 5 ECTS

- Responsable : Anouk Galtayries, MC-ENSCP
- Equipe pédagogique : Didier Gourier (PR ENSCP), Anne Bleuzen (PR Paris XI), Anouk Galtayries (MC ENSCP)
- Volume horaire: Cours 36h

Objectifs : "L'objectif est de montrer le rôle des surfaces dans l'interaction entre un matériau et une biomolécule (eau, protéines, acides aminés, ADN, cellules, tissus biologiques) et les moyens d'étude de l'interface biomolécule/substrat en vue d'une connaissance détaillée des phénomènes. Outre une présentation rapide des principes physiques de techniques spectroscopiques dédiées à l'analyse des surfaces et interfaces, à l'échelle nanométrique, comme les spectroscopies électroniques (XPS, UPS) et ioniques (Tof-SIMS), les spectroscopies vibrationnelles de surface (IRRAS, ATR) et les microscopies à champ proche (AFM, STM), on illustrera par une sélection d'exemples récents quelles sont les informations chimiques (liaison molécule-substrat, type d'adsorption, modification du substrat) et structurales (orientation des molécules adsorbées, cas des molécules chirales) complémentaires que l'on peut obtenir.

Les applications de ces connaissances relèvent des domaines de la biocorrosion/biodégradation, de la santé publique (biofilms, biosalissures, nettoyage d'outils biomédicaux ou de containers pour l'alimentaire), des biocapteurs, de l'ingénierie des biomatériaux (biofonctionnalisation)."

Prérequis : Structure et propriétés des surfaces, Réactivité aux interfaces, Interaction rayonnement-matière, Physico-chimie de l'état solide, Structure électronique des solides.

Thèmes abordés :

- A. *Interactions molécules-surfaces et biomolécules-surfaces* : Anouk Galtayries (12 h).
Dans cette partie du cours, seront présentées les techniques spectroscopiques dédiées à l'analyse des surfaces et interfaces, comme les spectroscopies électroniques (XPS, UPS) et ioniques (Tof-SIMS), les spectroscopies vibrationnelles de surface (IRRAS, ATR) et les microscopies à champ proche (AFM, STM). A partir d'une sélection d'exemples, on montrera quelles sont les informations chimiques (liaison molécule-substrat, modification du substrat, type d'adsorption) et structurelles (orientation des

molécules adsorbées, cas des molécules chirales) complémentaires, obtenues lors de l'étude de l'interaction de molécules modèles inorganiques et organiques, et les développements récents aux biomolécules (eau, protéines, acides aminés, ADN, cellules, tissus biologiques) en interaction avec des surfaces métalliques et oxydées. L'objectif est de montrer le rôle des surfaces et l'intérêt des sciences des surfaces dans les domaines de la biocorrosion (biofilms), de l'ingénierie des biomatériaux, des biocapteurs, des matériaux biofonctionnalisés, et des bio-interfaces, impliquant une interaction entre un matériau synthétique et un tissu biologique.

B. *Matériaux hybrides organique-inorganique* : Anne Bleuzen (12 h)

Les avancées technologiques s'appuient sur l'élaboration de matériaux de plus en plus performants et pointus. Dans ce domaine, l'association de composantes organique et inorganique au sein d'un même matériau ouvre de nouvelles perspectives. Elle permet de juxtaposer les propriétés structurales ou fonctionnelles des deux composantes ou même d'établir des synergies entre leurs propriétés, l'interface entre les deux composantes organique/inorganique jouant un rôle déterminant. Cet enseignement se propose de donner un aperçu de ce vaste domaine : stratégie d'élaboration des matériaux, techniques utilisées pour les caractériser, propriétés originales des composés et applications.

C. *Nanoobjets et nanodispositifs* : Didier Gourier (12 h)

Emergence des nanosciences dans les technologies du futur, la loi de Moore, les futurs nanodispositifs (effet Aharonov-Bohm, transistors à un électron, électronique de spin) ; principe du microscope à effet tunnel ; manipulation atomique et moléculaire ; manipulation des ondes électroniques ; faire calculer des molécules ; machines et mécanique supramoléculaire ; une source d'inspiration pour les nanobiotechnologies du futur : les moteurs biologiques (exemples de l'ATPase et de la kinésine). Les nouvelles formes de carbone : fullérènes, nanotubes.

Contrôle des connaissances :

Présentation orale

UE-O2 : voir TCM4 (5 ECTS)

UE-O3 Techniques d'élaboration des matériaux : 5 ECTS

- Responsable : Gérard Aka (PR ENSCP)
- Equipe pédagogique : Gérard Aka (PR ENSCP), Jean-Claude Badot (IR CNRS), Patrick Ochin (IR CNRS), Philippe Barboux (MC UPMC).
- Volume horaire: Cours 24h

Objectifs :

Cette UE aborde les principales méthodes d'élaboration de solides massifs et nanométriques les plus couramment employées. Seront abordées les techniques de cristallogenèses ainsi que les méthodes d'élaboration des céramiques, vitrocéramiques, verres et des métaux et alliages.

Pré requis :

Chimie du solide et défauts dans les solides, Défauts cristallins étendus et comportement mécanique du solide, Propriétés mécaniques et transformation de phases, Thermodynamique.

Thèmes abordés :

A. *Les techniques d'élaboration monocristalline de solides massifs* : Gérard Aka (6h)

Généralités : la réaction à l'état solide (principes de base et procédures expérimentales). Nucléation et cinétique interfaciale. Les changements d'état solide liquide, vapeur-solide. La croissance en solution. Les mécanismes de croissance : les croissances continue et latérale. Les méthodes de croissance : croissance à partir de l'état fondu (méthodes de Bridgman-Stockbarger, Czochralski, Kyropoulos, zone fondu et Verneuil) principe, avantages et inconvénients des différentes méthodes. Croissance à partir de solvant (croissance en solution, croissance hydrothermale, croissance en flux à haute température. Etat de l'art des matériaux solides massifs monocristallins, par applications. Bilan à l'échelle mondiale des sociétés de croissance cristalline.

B. *Elaboration des céramiques* : Jean-Claude Badot (6h)

Le cours a pour but de présenter les étapes de fabrication des différentes céramiques depuis la matière première jusqu'au produit fini. Il définit les différentes familles de

céramiques et introduit les notions de microstructure (grains, joints de grains). Les techniques de mise en forme telles que le coulage pour les poudres dispersées dans un liquide ou le pressage pour les poudres sèches sont étudiées. Ensuite, le mécanisme de consolidation de ces particules les unes avec les autres (ou frittage), lorsque l'on chauffe le matériau, est expliqué. Finalement, la relation microstructure - propriétés des céramiques est abordée : la façon dont sont élaborées les céramiques aura beaucoup d'influence sur leurs propriétés (mécaniques, magnétiques, électriques, etc.). Seront également abordées quelques notions sur les céramiques transparentes, un des enjeux technologiques actuels.

C. *Elaboration par voie sol-gel* : Philippe Barboix (6h)

Le but du cours d'élaboration de matériaux métalliques est de présenter l'ensemble des principales techniques et méthodes de synthèse de métaux et alliages métalliques de l'échelle du laboratoire (matériaux modèles) jusqu'à la production industrielle. Un rappel des modèles utilisés pour l'étude de la solidification (aspect microstructural et cinétique), aspect structural (l'alliage brut de coulée) débute ce cours.

D. *Elaboration des verres et vitrocéramiques* : Patrick Ochin (6h)

Contrôle des connaissances : Rapport

UE-O4 Matériaux pour les énergies nouvelles 5 ECTS

- Responsable : Michel Cassir (PR ENSCP)
- Equipe pédagogique : Michel Cassir (PR ENSCP), Jean-François Guillemolles (CR CNRS), Jean-Pierre Pereira-Ramos (DR CNRS), Michel Latroche (DR CNRS), Armelle Ringuedé (CR CNRS), Philippe Mandin (MC ENSCP)
- Volume horaire: cours 36h, visite 4h.

Objectifs : Le problème énergétique constitue un des grands défis auquel est de l'humanité. La nécessité de développer des énergies nouvelles et de nouveaux systèmes de production est cruciale. À cela s'ajoute un important développement de nouveaux matériaux fonctionnalisés, micro, voire nanostructurés et de techniques d'élaborations de couches minces. Les générateurs de type électrochimique, par leur variété, leur adaptabilité et leur efficacité joueront un rôle de premier plan dans un avenir assez proche. Leur compétitivité par rapport aux systèmes traditionnels est très liée à la mise en œuvre de matériaux aux propriétés très diverses (poreux, denses, revêtements protecteurs, électrocatalyseurs, catalyseurs, conducteurs, semi-conducteurs etc.) dont la description fera l'objet de cette unité d'enseignement. Ces propriétés seront déclinées dans trois types de systèmes électrochimiques: *les piles à combustible, le photovoltaïque et les nouvelles générations de batteries.*

Prérequis : Electrochimie et phénomènes de transport, Procédés électrochimiques et corrosion, Structure et propriétés des surfaces, Physico-Chimie de l'Etat Solide, Structure électronique des solides.

Thèmes abordés :

A. *Piles à combustible : Concepts, Problématique et Matériaux*, Michel Cassir et Armelle Ringuedé (12 h, incluant 4 h d'études de cas). Les piles à combustible sont des générateurs électrochimiques très variés, différenciés par leur électrolyte, leur température de fonctionnement, les combustibles adaptés (idéalement H_2 , mais aussi : gaz naturel, biomasse, essence, alcools etc..) et les applications envisagées qui vont de la cogénération en stationnaire d'électricité et de chaleur à la traction (transport, bateaux, sous-marins etc...), en passant par le portable. Leur développement devrait prendre une grande ampleur dans la prochaine décennie et tout au long du XXI^{ème}

siècle car elles peuvent résoudre dans une bonne mesure les problèmes d'environnement et répondre à des besoins énergétiques de plus en plus critiques et complexes. A l'heure actuelle, plusieurs prototypes, allant de quelques kW au MW, sont en fonctionnement dans une vingtaine de pays, dont la France. L'objectif de ce cours est de sensibiliser les étudiants à ce type de générateur à travers leurs potentialités actuelles et une stratégie de développement, focalisée ici sur la compréhension et la maîtrise des propriétés et de l'élaboration de nouveaux matériaux. Après une description du principe de fonctionnement et des caractéristiques générales de ces piles, un aperçu des différentes familles, combustibles, systèmes et technologies existantes sera présenté. L'analyse précise des systèmes, de leur problématique et du cahier des charges concernant les matériaux d'électrode, d'électrolyte de catalyseurs et de plaques séparatrices sera déclinée pour les piles basse température (alcaline, à membrane polymère, à méthanol) et, plus spécifiquement, les piles haute température (à carbonates fondus et à oxyde solide) qui font l'objet de plusieurs programmes de recherche à l'ENSCP. Dans le cas des piles haute température, une attention particulière sera portée sur la fonctionnalisation des matériaux, le contrôle de leur structure et leur élaboration, notamment sous forme de couches minces micro et nanostructurées. Une conférence sur l'électrochimie du solide viendra compléter la partie théorique de ce cours. Les études de cas seront réalisés sur des recherches en cours du Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Analytique de l'ENSCP.

- B. *Méthodes, Matériaux & Structures pour la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire* : Jean-François Guillemoles, Daniel Lincot (16 h, incluant une visite sur un site de recherche 4h). La conversion photovoltaïque de l'énergie solaire représentera une composante majeure dans l'approvisionnement énergétique durable, ce qui se traduira par une demande croissante de chercheurs et ingénieurs au niveau de la recherche et de l'industrie. La formation proposée a pour objectif de donner aux étudiants une culture sur le domaine du photovoltaïque et les clés leur permettant de maîtriser les notions scientifiques fondamentales du domaine. Le cours commencera par une présentation de la ressource énergétique solaire. Le fonctionnement d'une cellule solaire sera ensuite détaillé, sur la base des mécanismes élémentaires contrôlant la génération du photocourant, la tension de cellule et son rendement. Pour cela le cours s'appuiera sur les cellules au silicium actuellement majoritairement utilisées. Ensuite le cours s'ouvrira à d'autres filières et concepts (couches minces, cellules à colorant,

cellules organiques) susceptibles de permettre l'obtention de cellules plus performantes et/ou moins chères. L'accent sera mis dans cette partie sur les aspects liés aux matériaux et aux interfaces, en mettant l'accent sur les relations entre les propriétés électroniques et la chimie. En effet, le domaine du photovoltaïque est encore cloisonné et largement dominé par les formations d'origine physique, alors que les aspects chimie sont très importants. Cette orientation "chimie" constituera une spécificité du Master ENSCP qui le distinguera des formations classiques du domaine et devrait donner à nos étudiants une formation spécialisée répondant à une attente tant au niveau recherche qu'au niveau industriel dans le domaine. La formation théorique sera complétée par une visite sur le site du laboratoire commun EDF-CNRS/ENSCP consacré au photovoltaïque qui vient d'être créé sur le site R&D EDF de Chatou.

- C. *Les matériaux pour accumulateurs au lithium et lithium-ion. Les hydrures métalliques pour le stockage de l'énergie.* Jean-Pierre Pereira-Ramos et Michel Latroche (8 h). Dans ce cours seront décrits le principe de fonctionnement des piles et accumulateurs au lithium, des accumulateurs lithium-ion mais aussi leurs performances, leurs avantages et limitations et les voies de recherche en vue de leur amélioration. On se focalisera sur les relations entre propriétés structurales des matériaux d'électrodes (métaux, alliages, oxydes) et performances électrochimiques (densité d'énergie, capacité, durée de vie). Ces aspects seront illustrés par plusieurs exemples concrets issus de la recherche notamment sur les composés d'insertion du lithium. Dans une seconde partie, on présentera les propriétés des hydrures métalliques, matériaux utilisés pour le stockage de l'hydrogène sous forme chimique et électrochimique. Les différentes familles de matériaux utilisés sont présentés et leurs principes de fonctionnement sont décrits d'un point de vue structural, thermodynamique et électrochimique. Les performances relatives des différents matériaux sont comparées entre eux et par rapport aux autres systèmes de stockage électrochimique (batteries NiCad ou Li-ion) ou gazeux (hydrogène comprimé ou liquéfié).
- D. *Aspects généraux sur la modélisation de systèmes électrochimiques*, à travers des études de cas, Philippe Mandin (4 h).

Contrôle des connaissances : Examen écrit sur une étude de cas

UE-05 Comportements mécaniques et durabilité des matériaux 5 ECTS

PROGRAMME EN COURS DE MODIFICATION AVEC ORIENTATION MIXTE MATERIAUX/VIVANT

- Responsable : Richard Portier (PR ENSCP)
- Equipe pédagogique : Richard Portier (PR ENSCP), Philippe VERMAUT (MC ENSCP), Frédéric Prima (MC ENSCP), Yannick Champion (CR CNRS)
- Volume horaire : Cours/TD 36h

Objectifs :

Ce cours aborde les concepts permettant la compréhension des différents types de comportement mécaniques des matériaux (polymères, métaux et céramiques) ainsi que leur évolution, en mettant l'accent sur les relations « structure-propriétés » reliant les comportements macroscopiques à la micro (nano) structure ou à la structure moléculaire. Sera également abordée la méthodologie de sélection des matériaux basée sur les diagrammes d'Ashby, en introduisant la notion de performance, composante indispensable du cahier des charges des matériaux, qu'ils soient structuraux ou fonctionnels, en fonction des applications visées, dont les applications biomédicales

Prérequis :

Connaissances des caractéristiques des différents types de matériaux (nature des liaisons, organisation, description cristallographique, défauts dans les matériaux). Les bases de la mécanique du solide.

Thèmes abordés :

- Plasticité, rupture, fluage, fatigue* : Richard Portier et Philippe Vermaut (18h).
- Comportement mécanique des polymères*
- Comportement mécanique des céramiques et verres*
- Comportement mécanique des nanomatériaux* : Yannick Champion (6h)

Contrôle des connaissances : un examen (question de cours et exercice) sur l'enseignement oral et l'analyse du comportement mécanique de matériaux à partir de courbes d'essais mécanique (façon TP).

UE-O7 Méthodes de séparation de composés d'intérêt pharmaceutique et biologique

5 ECTS

- Responsable : Pierre GAREIL (PR ENSCP)
- Equipe pédagogique : Pierre GAREIL (PR ENSCP), Anne VARENNE (MC ENSCP), Valérie PICHON (MC ESPCI)
- Volume horaire: cours 36 h

Objectifs :

Faire acquérir aux étudiants les éléments de compréhension des deux principales méthodes de séparation fine exploitées dans le domaine des petites molécules d'intérêt pharmaceutique et des trois grandes classes de macromolécules biologiques. Au travers des phénomènes interactifs aux interfaces et en solution exploités à des fins séparatives, donner les bases de raisonnement permettant de comprendre les phénomènes physico-chimiques mis en jeu dans les systèmes biologiques compartimentés et les bio-procédés .

Prérequis :

Niveau de base en chimie-physique et chimie analytique, réactivité en solution, mécanique des fluides, chromatographie, spectroscopies. Connaissances actives en chimie organique moléculaire et macromolécules biologiques.

Thèmes abordés :

- Cours

A. *Techniques Analytiques de Séparation* : Pierre Gareil (24h).

- Aspects particuliers aux bio-séparations.
- Chromatographie en phase liquide : interactions aux interfaces et en solution (dipolaires, hydrophobes, électrostatiques, par transfert de charge), immunoaffinité, reconnaissance chirale, reconnaissance moléculaire, exclusion ionique et stérique. Application aux séparations dans les domaines ciblés ; séparations bidimensionnelles , applications à l'analyse protéomique. Approches préparatives : colonnes classiques, chromatographie liquide-liquide centrifuge, lits mobiles simulés, études de cas (énantiomères, acides gras, protéines)
- Electrophorèse : électrophorèse de zone en couche mince de gels, applications aux séparations de protéines et d'acides nucléiques, électrophorèse capillaire :

séparations en milieu libre des molécules ionisables d'intérêt pharmaceutique, séparations en milieu micellaire de molécules ionisables ou neutre, séparations en solution de polymères semi-dilué de macromolécule biologiques.

- Isoélectrofocalisation et électrophorèse bidimensionnelle, analyse protéomique.

B. *Traitement des échantillons et éliminations de matrices* : Valérie Pichon (6h)

C. *Couplages de la chromatographie en phase liquide et de l'électrophorèse capillaire à la spectrométrie de masse* : Anne Varenne (6h). Cours avec démonstration au laboratoire.

Contrôle des connaissances : Examen oral sur étude de cas.

UE-O8 Approches alternatives pour la synthèse moléculaire 5 ECTS

- Responsable : Sylvain DARSES (MC ENSCP)
- Equipe pédagogique : Sylvain DARSES (MC ENSCP), Véronique MICHELET (CR CNRS), Jean-Pierre GENET (PR ENSCP), Jean-Marc PARIS (Rhodia-Recherches)
- Volume horaire détaillé : cours 30 h; TD 6h

Objectifs : Ce cours a pour objectif de sensibiliser les élèves aux problèmes de l'industrie chimique lié à l'environnement et au développement durable. En effet, l'industrie chimique doit, de façon urgente, développer des procédés qui tiennent compte non seulement du rendement (aspect économique) mais aussi de l'élimination des déchets. De plus, ces nouveaux procédés doivent de préférence utiliser des substances non toxiques. Le concept de « Chimie Verte » englobe ces nouvelles avancées technologiques qui permettront de respecter l'environnement. La Chimie Verte met en œuvre des milieux non usuels tels que l'eau, les milieux supercritiques, les liquides ioniques, les catalyses enzymatiques ainsi que l'utilisation de supports solides. Elle fait également appel à de nouvelles technologies telles que les micro-ondes ou les ultrasons. Les enjeux économiques seront pris en compte tout au long de ce cours et feront l'objet d'une introduction par un intervenant industriel.

Prérequis :

Cours et TP de Chimie Organique de M1.

Thèmes abordés :

- Cours
 - A. *Réaction en milieux non usuels – Nouvelles Technologies* : Véronique Michelet (12h) Fluides supercritiques, eau, solvants perfluorés, liquides ioniques...
Nouvelles technologies au service du chimiste : les technologies micro-ondes et la chimie sous ultrasons.
 - B. *Réaction avec économie d'atomes* : Sylvain Darses (12h).
Chimie sur support solide : synthèse automatisée, réactifs et catalyseurs supportés.
Activations catalytiques de liaisons carbone-hydrogène et hétéroatome-

hydrogène de molécules non fonctionnalisées : vers la réduction des déchets (notions d'économie d'atome).

C. *Technologies de découverte et d'optimisation des biocatalyseurs industriels* : Jean-Pierre Genêt (6h) et Jean-Marc Paris (6h).

- Travaux Dirigés (D) : Sylvain Darses et Véronique Michelet (6h).

Contrôle des connaissances : Examen écrit.

UE-O9 Stratégie de découverte de molécules bioactives 5 ECTS

- Responsable : Jean-Marc Paris (CNRS Rhodia)
- Equipe pédagogique : Bernard Maignet (DR CNRS), Daniel Mansuy (DR CNRS), Jean-Marc Paris (CNRS Rhodia), Georges Massiot (CNRS Pierre Fabre)
- Volume horaire détaillé : cours 38 h; TP 8h

Objectifs : Préparer les étudiants aux problématiques de découverte et de synthèse de molécules d'intérêt biologique, aussi bien petites molécules, susceptibles d'interférer avec les mécanismes du vivant (médicaments humains et vétérinaires, produits à visée cosmétique, phytosanitaire, agro-alimentaire...) que macromolécules issues du vivant. Cette découverte implique la recherche de cibles pharmacologiques et de molécules capables de s'y adapter. L'accent sera mis sur les méthodes modernes de conception comme le criblage à haut débit, réel et *in silico* de produits synthétiques et naturels, la modélisation moléculaire, l'emploi de la génomique. Cet enseignement sera complété par des expériences de criblage à moyen débit, l'Ecole possédant un robot de criblage et un savoir-faire dans la recherche d'activités antimicrobiennes nouvelles. Des expériences de modélisation moléculaire et de criblage *in silico* pourront être proposées aux étudiants en complément des activités de l'UE TC1.

Prérequis :

Bonnes connaissances en chimie organique, synthèse et analyse. Biochimie générale de base.

Thèmes abordés :

- Cours
 - A. *Pharmacologie moléculaire* : Jean-Marc Paris (10h).
 - Les molécules « bio-actives » et cibles thérapeutiques
 - La chimie pharmaceutique actuelle
 - Les méthodes automatisées
 - L'apport de la génomique à la découverte de cibles
 - Interactions entre molécules
 - Récepteurs
 - Transduction du signal
 - Inhibiteurs d'enzymes
 - Exemples choisis dans des classes thérapeutiques.

B. *Le criblage à haut débit, les substances naturelles* : Jean-Marc Paris/Georges Massiot (6h)

- Les méthodes à haut débit, le criblage réel et *in silico*.
- Notion de chimiothèques
- L'emploi des substances naturelles

C. *Modélisation, criblage in silico, relations structure-activité* : Bernard Maigret (8h)

- Visualisation de structures 3D
- Modélisation
- Criblage in silico
- Relations structure-activité

D. *De la découverte au développement du médicament* : Jean-Marc Paris (8h)

- Les processus et les techniques utilisés par les industriels de la pharmacie.
- Les grandes étapes du développement d'un médicament :
 - ❖ Sélection de cibles
 - ❖ Mise au point du criblage
 - ❖ Criblage à haut flux
 - ❖ Sélection de têtes de série
 - ❖ Optimisation de têtes de série
 - ❖ Candidats au développement
 - ❖ Etudes réglementaires précliniques
 - ❖ Etudes cliniques

E. *Métabolisme et toxicité prévisionnelle* : Daniel Mansuy (6h)

- Métabolisme des xénobiotiques
- Prévisions :
 - ❖ Adsorption
 - ❖ Distribution
 - ❖ Métabolisme
 - ❖ Excrétion
 - ❖ Toxicologie

• Travaux pratiques : Jean-Marc Paris (8h)

Le criblage : conception, stratégie, utilisation d'un robot dans le domaine de la recherche d'agents antimicrobiens

Contrôle des connaissances : Examen oral.

UE-O10 Eléments de bio-organométaballique et bioinorganique. La facette biologique des organométaballiques 5 ECTS

- Responsable : Gérard Jaouen (PR ENSCP)
- Equipe pédagogique : Gérard Jaouen (PR ENSCP), Michèle Salmain (CR CNRS), Anne Vessières (DR CNRS), Daniel Mansuy (DR CNRS)
- Volume horaire: cours 30h, TP 8h.

Objectifs :

Ce cours se présente comme une sensibilisation à un domaine scientifique pluridisciplinaire à émergence rapide : la chimie bioorganométaballique. Cette thématique se définit comme l'étude des implications biologiques des complexes organométaballiques. Tandis que la bioinorganique, plutôt axée traditionnellement sur des complexes à liaison de coordination avec des ligands durs et des métaux plus oxydés, maintient ses positions, la bioorganométaballique avec ses liaisons directes métal-carbone, ses ligands mous et ses métaux à bas degré d'oxydation est en croissance rapide sur la scène internationale. Il est d'ailleurs curieux de constater que ce que la nature a mis quatre milliards d'années à construire avec les enzymes organométaballiques trouve son pendant dans nombre des réactions organométaballiques de ces cinquante dernières années. Une incursion dans ce fascinant domaine n'est pas exempte de préoccupations sociétales (nouvelles approches thérapeutiques contre des cancers incurables et parasites résistants), économiques (hydrogénases, imagerie avec ^{99m}Tc) s'appuyant sur un socle scientifique solide.

Prérequis : Connaissances de base de chimie moléculaire et biochimie.

Thèmes abordés :

- Cours : Gérard Jaouen (8h), Anne Vessières (8h), Daniel Mansuy (8h), Michèle Salmain (6h).
 - A. *Médicaments organométaballiques, inorganiques et agents de diagnostic*
 - B. *Métalloenzymes*
 - C. *Chimie Bioorganométaballique et environnement*
 - D. *Peptides et protéines organométaballiques*

E. Utilisation de traceurs organométalliques pour les biocapteurs (puce à protéines, puces à ADN) et en immunoanalyse

- Travaux pratiques : Anne Vessières (8h)
Etude en salle de culture d'effets antiprolifératifs de principes actifs organométalliques sur cellules de cancers hormonodépendants ou non (sein, prostate).

Contrôle des connaissances : Examen oral.

UE-O11 Biotechnologie et vectorisation : nouvelles approches thérapeutiques 5 ECTS

- Responsable : Daniel Scherman, (DR CNRS)
- Equipe pédagogique : Daniel Scherman (DR CNRS), Fethi Bedioui (DR CNRS), Jean Herscovici (DR CNRS), Pascal Bigey (MC ENSCP), Corinne Marie (MC ENSCP).
- Volume horaire : cours 36 h, TP 8h

Objectifs :

Cet enseignement à l'interface de la chimie et de la biologie aborde les concepts permettant d'élaborer une stratégie efficace pour le transport des médicaments (médicaments classiques, protéines, acides nucléiques). Il est destiné à fournir des compléments en électrochimie appliquée au domaine du vivant et des bases en biologie (passage des barrières, thérapie et pharmacologie génétique, vectorisation, biologie moléculaire).

Prérequis :

Les prérequis correspondent aux enseignements de M1 en Chimie Organique et Bioorganique.

Thèmes abordés :

- Cours
 - A. *Technologie de l'ADN* : Pascal Bigey (12 h).

Principes de base de la manipulation de l'ADN et de l'ARN. Technique de transcription inverse et PCR. Transfection de plasmide et expression protéique. Introduction sur les OGM, plasmides, SiRNA et ARN interférents, protéines recombinantes.
 - B. *Vecteurs synthétiques des médicaments de l'ADN* : Jean Herscovici (12 h)

Bases fondamentales de la vectorisation. Vecteurs physiques, chimiques et viraux. Formulation et liposomes, Trafic cellulaire.
 - C. *Techniques membranaires pour la vectorisation des médicaments* : Daniel Scherman (6 h)

Passage des barrières physiologiques, Pharmacologie et métabolismes
 - D. *Électrochimie pour le vivant* : Fethi Bedioui (6 h)

Conception de méthodes de détection électrochimique de molécules d'intérêt biologiques ; conception et la mise en œuvre de capteurs pour des applications (micro)biologiques dans le domaine de la chimie du vivant.

- Travaux pratiques (E) - 8h : Pascal Bigey et Corinne Marie.

Contrôle des connaissances : Examen écrit.

UE-012 Stratégies de synthèse de molécules naturelles : introduction et applications 5 ECTS

Responsable : Joanne Xie (Professeur ENS Cachan) et Christian Girard (MC ENSCP)

Equipe pédagogique : Valérie Alain (MC ENS Cachan), Cécile Dumas-Verdes (PRAG ENS Cachan), Christian Girard (MC ENSCP), Cyrille Richard (CR CNRS), Joanne Xie (Professeur ENS Cachan).

Volume horaire détaillé : cours magistraux 30 h; Travaux dirigés : 5 h

Objectifs :

Les acides nucléiques, les protéines, les glucides et les lipides sont des molécules fondamentales de tous les êtres vivants. Leurs rôles essentiels, notamment pour le stockage de l'information génétique, pour le mécanisme cellulaire, ou pour la reconnaissance moléculaire et cellulaire sont bien reconnus.

Cet enseignement a pour objectif de faire acquérir aux étudiants la base de la synthèse et de la réactivité de ces grandes classes de biomolécules. Au travers de quelques exemples, on détaillera des stratégies de synthèse de molécules naturelles possédant des propriétés biologiques.

Prérequis :

Bonnes connaissances en chimie organique

Cours (30 h) :

1 - Chimie des sucres (Christian Girard et Joanne Xie, 10 h)

- Structure des sucres et biodistribution
- Analyse conformationnelle
- Réactions sur les carbohydrates et protections
- Le carbone anomère et la glycosidation
- Synthèses d'oligosaccharides
- Synthèse "one-pot"
- Synthèse en phase solide
- Synthèse des glyco-mimétiques en tant qu'inhibiteurs des glycosidases.

2 - Chimie des nucléosides et des nucléotides (Joanne Xie, 6 h)

- Généralités
- Synthèse des nucleosides
- Synthèse de nucléosides modifiés comme médicaments antiviraux.
- Structure des oligonucléotides
- Méthodes de synthèse
- Applications
- Synthèse automatisée – Intérêt industriel

3 - *Peptides* (Cyrille Richard, 6 h)

- Introduction
- Structure des peptides
- Formation de la liaison peptidique
- Protection des groupements fonctionnels
- Problèmes rencontrés en synthèse peptidique
- Synthétiseur de peptides

4 - *Lipides* (Valérie Alain et Cécile Dumas, 8 h)

- Les différentes classes de lipides:

Acides gras (saturés et insaturés), Leucotriènes, prostaglandines et thromboxanes, glycérides (neutres et phosphoglycérides), lipides polaires (phosphoglycérides et sphingolipides), stéroïdes (cholestérol et hormones), complexes (lipoprotéines, chylomicrons), composés liposolubles (vitamines, coenzymes).

- Biosynthèse, structure et fonction de chaque classe
- Synthèses classiques de certains dérivés lipidiques:
prostaglandines (Corey), thromboxanes (Hanessian), phosphoglycérides (vecteurs et analogues), stéroïdes (Deslongchamps), vitamine E (Negishi, Bienaymé), macrolides.

Travaux Dirigés (5 h) :

Contrôle des Connaissances / évaluation : Examen