

La RMN à l'état solide

Un outil clé pour la compréhension moléculaire des catalyseurs hétérogènes bien définis

David Gajan, Giuseppe Lapadula, Martin Schwarzwälder et Christophe Copéret

Résumé

Le développement rationnel des catalyseurs hétérogènes nécessite de comprendre en détails leur structure à l'échelle moléculaire. Cet article résume l'apport de la RMN à l'état solide comme outil clé de l'identification d'espèces de surface, en particulier par la compréhension de la connectivité entre les atomes les constituant. Ceci fait intervenir la mesure ou la mise en évidence de couplage dipolaire ou couplage scalaire et implique en particulier le développement de la RMN multidimensionnelle. La RMN à l'état solide permet non seulement de s'intéresser à la structure des catalyseurs de départ (pré-catalyseurs), mais aussi d'identifier des intermédiaires réactionnels et d'étudier la dynamique de ces systèmes. En revanche, cette technique souffre de sa faible sensibilité, qui est d'autant plus exacerbée que les espèces de surface ne constituent qu'une faible fraction de l'échantillon. Ce problème majeur pourrait être résolu grâce au développement récent de la RMN de surface exaltée par polarisation nucléaire dynamique (SENS) qui permet de diminuer le temps d'acquisition d'un facteur 2 à 15 000 et donc de réaliser des expériences non imaginables auparavant.

Mots-clés

RMN, solide, catalyseurs hétérogènes, surface, SENS.

Abstract

Solid-state NMR: a key tool for the understanding at a molecular level of well-defined heterogeneous catalysts

Rational development of heterogeneous catalysts needs detailed comprehension of their structure at a molecular level. This review summarizes how solid-state NMR provides critical information for the identification of surface species, especially their atom connectivities. This is possible by exploiting and measuring dipolar and scalar couplings, which heavily relies on the development of multidimensional NMR. Solid state NMR allows not only the characterization of pre-catalysts but also of reaction intermediates. Furthermore, it also provides information about the dynamics of the active sites. However, this technique suffers from its low sensitivity in addition to the low content of active species (some %). Recent development of surface enhanced NMR spectroscopy by dynamic nuclear polarization (SENS) resulted in a gain of acquisition time by a factor of 2 to 15.000. This allows undertaking experiments that were not possible before in view of increase time efficiency.

Keywords

NMR, solid, heterogeneous catalysts, surface, SENS.

La catalyse est sans doute l'un des outils clés du développement durable et donc des siècles à venir. Elle permet en effet *in fine* une transformation efficace des matières premières, qu'elles soient de source fossile ou renouvelable (faible coût énergétique et sélectivité accrue). Ce domaine a été historiquement fragmenté en trois sous-disciplines : la catalyse homogène, la catalyse hétérogène et la biocatalyse, ayant chacune ses avantages et ses inconvénients. Ainsi, suivant le type de molécules et de procédés considérés, on choisira plutôt l'une ou l'autre des approches.

En particulier, les catalyseurs hétérogènes ont un avantage clé pour la mise en œuvre de procédés continus car ils sont plus facilement séparables (du milieu réactionnel), régénérables et recyclables. Néanmoins, ils sont souvent de formulation complexe, et à l'instar de leurs homologues homogènes qui sont basés sur des systèmes bien identifiés, ils souffrent d'une méconnaissance de la structure de leurs sites actifs. Ceci rend leur développement par des approches structure-réactivité souvent difficile, voire impossible. Au vu de leur intérêt, un effort de recherche considérable a été orienté

vers la mise au point de catalyseurs hétérogènes par une approche moléculaire, souvent appelée chimie organométallique de surface [1], ce qui permet une approche plus rationnelle du développement de ces catalyseurs. Ce n'est donc pas surprenant que la RMN du solide ait joué un rôle important, pour ne pas dire fondamental, dans la caractérisation de ces systèmes. Il est bien évident que cette technique vient en renfort d'autres techniques puissantes comme la spectroscopie vibrationnelle ou d'adsorption des rayons X (EXAFS), et qu'associée aux approches de « chimie théorique », elle permet une réelle compréhension des sites de surface à l'échelle moléculaire [2].

De nombreux groupes de recherche se sont illustrés dans ce domaine et leurs travaux ont été souvent relayés dans des revues [3]. Nous nous sommes limités ici en grande partie à des études ciblées de nos travaux de recherche réalisés en commun avec le Centre européen de RMN à très hauts champs (C-RMN, Lyon). L'objectif est d'illustrer l'apport de la RMN à la compréhension des catalyseurs bien définis et de présenter une nouvelle approche prometteuse

de la caractérisation des sites de surface, qui devrait avoir une portée au-delà de la communauté de la catalyse. Cette technique a été appelée (en anglais dans le texte) « surface enhanced solid-state NMR spectroscopy » (SENS), car elle permet d'exalter préférentiellement les signaux des espèces présentes en surface de matériaux.

RMN 1D de noyaux de spin 1/2

Proton

Malgré une abondance naturelle de 100 % et une très bonne sensibilité définie principalement par le rapport gyromagnétique γ ($\gamma_H = 267,5 \cdot 10^6 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$), la RMN du solide du proton est souvent ignorée dans le domaine des matériaux et de la catalyse, car ces systèmes comportent typiquement une forte densité de protons, ce qui induit un élargissement colossal des signaux RMN (par couplages dipolaires). Néanmoins, les avancées méthodologiques (c'est-à-dire séquences modernes de découplage proton) et technologiques (rotation à l'angle magique à très haute vitesse – « magic angle spinning » (MAS) – avec $\nu_{\text{MAS}} = 30\text{-}65 \text{ kHz}$) ont permis des avancées considérables dans ce domaine.

Dans le cas particulier des complexes de surface à site unique, obtenus par greffage de complexes moléculaires sur des surfaces fortement déshydroxylées, le réseau de protons est typiquement peu dense, et la RMN solide du proton effectuée dans des conditions standards ($\nu_{\text{MAS}} = 5\text{-}12 \text{ kHz}$) et sans découplage permet déjà d'obtenir de bonnes résolutions spectrales (largeur du pic à mi-hauteur $\Delta\nu_{1/2} = 200\text{-}300 \text{ Hz}$) et ainsi d'identifier différents sites.

Néanmoins, la résolution peut être accrue en modifiant ses séquences impulsionnelles, en ajoutant du découplage ou un écho de spin dans la séquence ($\Delta\nu_{1/2} < 100 \text{ Hz}$) [4].

La résolution peut être aussi fortement augmentée par l'utilisation de très haute vitesse de rotation à l'angle magique. Ainsi, dans le cas des matériaux hybrides, qui comportent une plus grande densité de protons (de un à plusieurs ordres de grandeur), cette technique est indispensable pour obtenir des spectres comportant de bonnes résolutions. Par exemple, il est difficile de distinguer les différents sites présents à la surface d'un matériau hybride à une vitesse de rotation de 10 kHz, alors qu'à 60 kHz, les protons des aromatiques, du phénol et des fragments éthoxy de surface sont bien résolus et identifiables (figure 1, [5]). Cette approche combinée à des techniques multidimensionnelles (*vide infra*) permet d'obtenir une attribution aisée des signaux en RMN du proton d'espèces de surface.

Carbone-13

La RMN du solide du carbone-13 est particulièrement difficile sur les systèmes non enrichis de par la faible densité de site, la faible abondance naturelle de cet isotope (1,1 %) et sa plus faible sensibilité ($\gamma_C/\gamma_H = 0,25$). L'acquisition de spectres RMN est typiquement réalisée avec des séquences impliquant un transfert de la polarisation des protons vers les

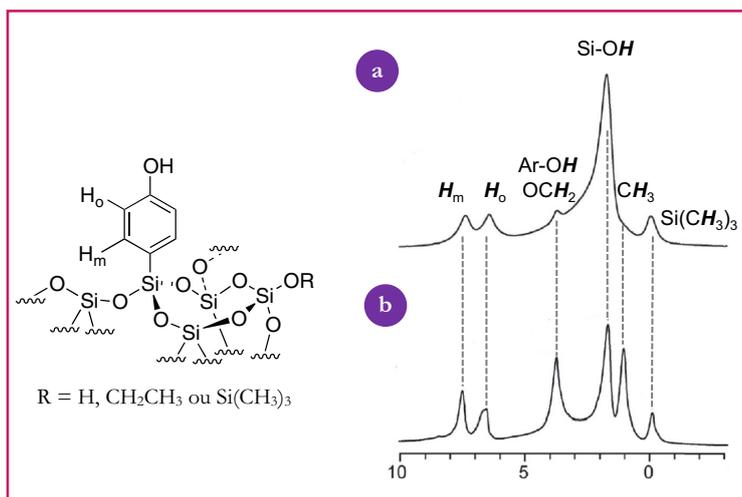


Figure 1 - Comparaison de spectres RMN ^1H à 10 kHz (a) et à 60 kHz (b) d'un matériau hybride contenant des fonctionnalités phénols [5].

Tableau I - Déplacement chimique du carbone-13 dans des complexes perhydrocarbyles.

		Composés									
		Ti Zr Hf			Ta		W Mo		W Mo		Re
Déplacements chimiques (δ_{iso})	M≡C	-	-	-	-	318	329	-	-	292	263
	M=C	-	-	-	245	-	-	255	279	247	-
	M-C	113	96	106	96	95	90	60	56	44	22

carbones dans les conditions optimales de Hartman-Ahn : $\omega_H = \gamma_H B_H = \gamma_C B_C = \omega_C$ (polarisation croisée, en anglais « cross-polarization », CP), ce qui a l'avantage d'exalter l'intensité des carbones. Néanmoins, dans le cas de la caractérisation des espèces de surface, il est tout de même nécessaire d'enrichir ces échantillons au carbone-13 (10-100 %). Malgré ces problèmes, c'est une méthode de choix pour l'identification de composés de surface. En effet, les déplacements chimiques associés au carbone directement lié au métal sont bien spécifiques, et il est relativement facile de différencier des fragments alkyles (40-100 ppm), alkylidènes (150-250 ppm), ou alkylidynes (250-350 ppm) (tableau I, groupe 4 (Ti, Zr et Hf) [6], Ta [7], groupe 6 (Mo et W [7]), Re [7], Os [8]), ainsi que les métallacycles [9].

Azote-15

Tout comme le carbone-13, la RMN de l'azote-15 souffre de la faible abondance naturelle de cet isotope (0,37 %) en plus de sa plus faible sensibilité ($\gamma_N/\gamma_H = 0,1$). Néanmoins, certains systèmes peuvent être facilement marqués, ce qui permet une identification des composés de surface. Par exemple, la réaction de l'ammoniac avec l'hydrure de tantale permet d'identifier la nature du ligand azoté grâce à la grande gamme de déplacement chimique de l'azote-15 : amine coordonnée ($\delta = -390 \text{ ppm}$), amidure ($\delta = -270 \text{ ppm}$), imidure

Tableau II - Déplacement chimique de l'azote-15 de la pyridine chimisorbée sur divers supports en fonction du type d'interactions [11].

Déplacement chimique (ppm)	Exemple de support	Type d'interaction
- 65	silice	physisorption
- 88	silice	liaison hydrogène
- 110	zircone	acidité de Lewis
- 180	zircone sulfatée	acidité de Brønsted

($\delta = -90$ ppm) [10]. Enfin, la pyridine marquée à l'azote-15 est une sonde idéale pour évaluer l'acidité de Lewis et de Brønsted de sites de surface (tableau II) [11].

Phosphore-31

La RMN du phosphore-31 a l'avantage, comme le proton, de reposer sur un noyau ayant une abondance isotopique idéale (100 %), même si sa sensibilité est inférieure au proton ($\gamma_P/\gamma_H = 0,40$). Néanmoins, ce noyau est particulièrement intéressant car les dérivés organophosphorés sont des ligands classiques de la chimie organométallique. Par exemple, l'addition de triméthylphosphine sur des complexes de surface d'Au(I) a permis de mettre en évidence deux types de sites et ainsi d'illustrer l'hétérogénéité d'une surface de silice : 30 % des sites pouvant coordonner deux phosphines, et les autres, une seule (figure 2) [12]. Enfin, les oxydes de phosphines, en particulier l'oxyde de triéthylphosphine, sont utilisés comme sondes pour mesurer l'acidité d'un centre métallique (échelle de Drago) [13].

Silicium-29

Enfin, pour les matériaux siliciques, la RMN du silicium-29 est particulièrement importante car elle permet de distinguer les sites suivant le nombre d'atomes d'oxygène liés au silicium et si ces oxygènes sont liés ou non à d'autre silicium (sites Q_n et T_n , tableau III) [14].

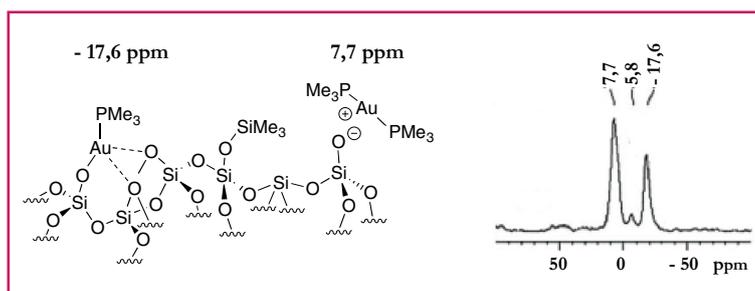


Figure 2 - RMN ^{31}P CP-MAS de l'espèce de surface Au(I) après réaction avec un excès de PMe_3 [12b].

Le signal à - 5,8 ppm correspond à OPMe_3 , impurité présente au cours de la réaction.

Tableau III - Différents sites Q_n et T_n et leurs déplacements chimiques en RMN ^{29}Si [14].

Site	Q_4	Q_3	Q_2	T_3	T_2	T_1
Structure						
δ	-110 ppm	-101 ppm	-90 ppm	-80 ppm	-70 ppm	-62 ppm

Néanmoins, elle souffre de la faible abondance naturelle du silicium (4,7 %), de sa faible sensibilité ($\gamma_{Si}/\gamma_H = 0,20$) et souvent d'un temps de relaxation très important (plusieurs dizaines de minutes dans des conditions inertes). Les méthodes CP et CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill), impliquant une série d'échos de spins, permettent évidemment d'accélérer les méthodes d'analyse, mais en perdant alors toute information quantitative.

Fluor-19

Malgré des caractéristiques intéressantes (100 % d'abondance naturelle, $\gamma_F/\gamma_H = 0,94$), peu de composés de surface fluorés ont été étudiés – à noter, l'étude des espèces de surface de silice fluorées [15].

Noyaux quadropolaires

Même si peu de travaux ont été réalisés sur les noyaux quadropolaires en chimie de surface, il est difficile de ne pas en discuter brièvement ; en particulier, la RMN de l'aluminium-27 permet de caractériser les silico-aluminates et les aluminates. En effet, les déplacements caractéristiques des aluminiums tétra-, penta- et hexacoordinés diffèrent fortement (environ 70, 40 et 10 ppm respectivement). En revanche, comme tous noyaux quadropolaires, la largeur du signal (plusieurs MHz) dépend largement de la symétrie du système et rend difficile l'observation des sites de surface [16].

Il est certain que des études sur des systèmes quadropolaires apparaîtront dans le futur au vu des applications récentes dans le domaine de la chimie organométallique moléculaire et de la catalyse. Néanmoins la richesse de l'information apportée par les noyaux quadropolaires (δ_{iso} , C_Q , η) permet, combinée avec des études théoriques, de définir à l'échelle moléculaire des sites aluminium provenant de l'interaction d'un organoaluminique avec une silice (tableau IV) [17].

Connectivité par RMN multidimensionnelle

RMN multidimensionnelle homonucléaire double quanta proton-proton

Les séquences RMN 2D double quanta permettent d'observer sélectivement les protons voisins interagissant par couplage dipolaire (interactions à travers l'espace) [18]. Les spectres 2D obtenus se présentent sous la forme d'une carte 2D avec l'échelle de déplacement chimique dans la dimension F_2 (e.g. 0-13 ppm) et l'échelle double-quanta en F_1 (échelle double, e.g. 0-26 ppm). Ainsi, deux protons H_A et H_B ayant des déplacements chimiques différents, δ_A et δ_B respectivement, apparaissent en F_2 à leur déplacement chimique respectif et en F_1 à la somme de leur déplacement chimique ($\delta_A + \delta_B$). Les protons ne percevant pas de voisin n'apparaîtront pas dans la deuxième dimension (exclus par la règle de sélection double quanta), et les protons voisins équivalents, de même déplacement chimique, δ_C , feront apparaître une tâche de corrélation à ($2 \times \delta_C$) en F_1 (figure 3a).

Ainsi la RMN double quanta permet aussi de repérer des sites et de suivre leur changement lors de réactions, par exemple le proton

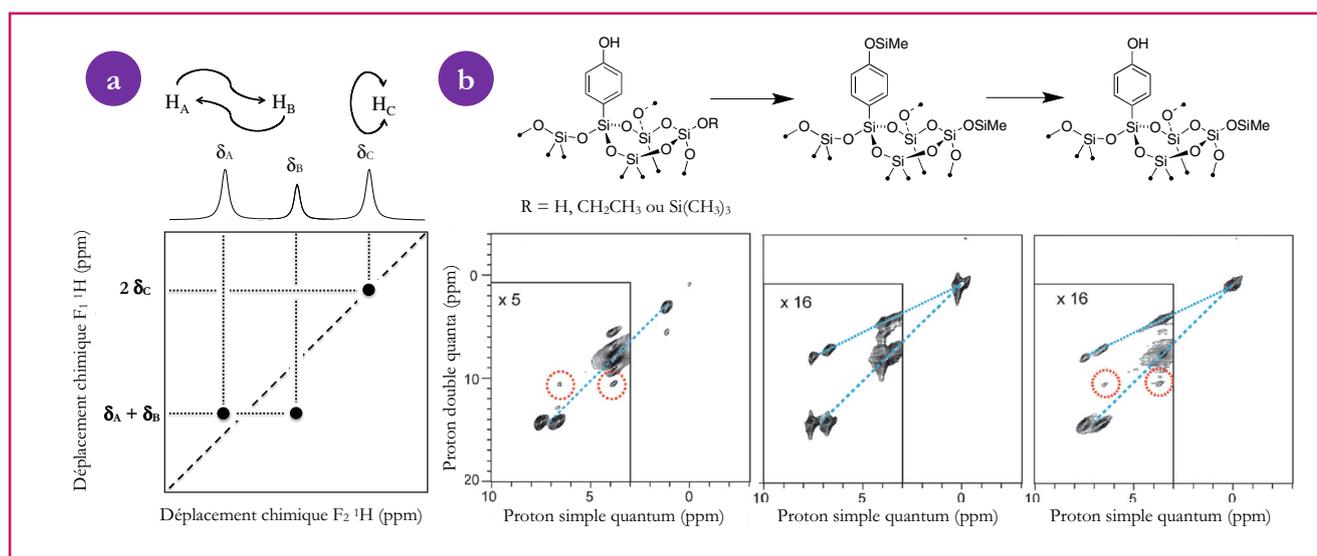


Figure 3 - RMN multidimensionnelle double quanta proton-proton.

a) Modèle des pics de corrélation attendus entre deux protons A et B, ayant pour déplacements chimiques respectifs δ_A et δ_B , couplés dipolairement et deux protons C ayant le même déplacement chimique, δ_C . b) Suivi de réaction du proton échangeable d'une fonctionnalité phénolique d'un matériau hybride par RMN double quanta [5].

Tableau IV - Identification des espèces de surface provenant de la réaction d'un organoaluminique avec une silice grâce à la combinaison des valeurs expérimentales et théoriques de la RMN ^{27}Al [17].

		Composés								
Valeurs de ^{27}Al (RMN)		δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	η_Q	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	η_Q	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	η_Q
Experimental	X = Si _{surf}	98	19,9	0,8	154	27,3	0,8	60	15,1	0,4
Théorique	X = H	104	18	0,9	150	26	0,8	52	17	0,5

échangeable d'une fonctionnalité phénol d'un matériau hybride (figure 3b) [5]. On remarque que les protons voisins (CH_2 , CH_3 des éthoxys de surface et CH_3 des SiMe_3 de surface) corrélient entre eux (ligne en tirets bleus), alors que les protons aromatiques corrélient seulement avec leurs voisins mais pas sur la ligne d'autocorrélation (14 ppm en F_1 , 7,5 et 6,5 ppm en F_2). De plus, on note une corrélation à 11,5 ppm en F_1 et 6,5 et 4 ppm en F_2 , correspondant au couplage dipolaire entre les OH phénoliques et les protons aromatiques en ortho (cercles en pointillés rouges). Cette corrélation disparaît suite à la réaction avec une espèce passivante (formation de fonctionnalité OSiMe_3) et réapparaît après la déprotection sélective des OH phénoliques. On peut aussi observer, suite à la réaction avec l'espèce passivante, la présence d'une corrélation avec $\delta F_1 = \delta F_2$ (ligne en pointillés bleus), correspondant à l'interaction des espèces de surface avec les fonctionnalités OSiMe_3 de $\delta = 0$ ppm (en fait, $\delta F_1 = \delta F_2 + 0$, ce qui respecte les règles de corrélation de la RMN double quanta, DQ).

Enfin, il est possible de modifier les règles de sélection pour n'observer que les corrélations entre trois spins (RMN triple quanta, TQ). En combinant RMN DQ et TQ, il a ainsi été possible d'établir la structure de dérivés amidures et imidures provenant de la coupure de N_2 sur l'hydru de tantale [10, 19].

RMN multidimensionnelle hétéronucléaire

De la même façon qu'en solution, la RMN hétéronucléaire apporte des informations essentielles pour établir la connectivité au sein de fragments organo-métalliques supportés. En RMN du solide, les techniques classiques HETCOR (« heteronuclear correlation », ou corrélation hétéronucléaire) exploitent les interactions dipolaires à travers l'espace entre atomes voisins, ce qui permet d'évaluer indirectement la connectivité. Ainsi, en optimisant le temps de contact (court, soit 0,5-1 ms, ou long, soit 5 ms), il est possible de « sélectionner » des couples de spins plus ou moins éloignés, les temps courts favorisant les interactions à courte distance et donc les atomes les plus proches. Grâce à ces techniques, il a été possible de déterminer pas à pas (corrélation à courtes et longues distances) la connectivité de composés de surface et d'établir la structure de ces derniers (par exemple Mo [4] et Re [20]). Par cette approche, il a même été possible de caractériser la formation d'intermédiaires réactionnels sur la surface d'un catalyseur de métathèse des alcènes – les métallacyclobutanes et les alkylidènes – et de montrer leur implication dans le cycle catalytique de cette réaction (figure 4) [21].

Mesure de constantes de couplage J et considérations structurales

Au-delà de la connectivité, la constante de couplage scalaire J est une signature caractéristique de l'hybridation d'un noyau considéré, ce qui permet donc dans certains cas d'évaluer les angles de liaison. Par exemple, la constante $J_{\text{C-H}}$ des carbones de ligands alkylidènes liés à un métal de transition est très sensible et rend compte de la présence et de la force d'une liaison agostique (liaison trois centres-deux électrons), car la constante de couplage est liée à l'angle M-C-H (plus

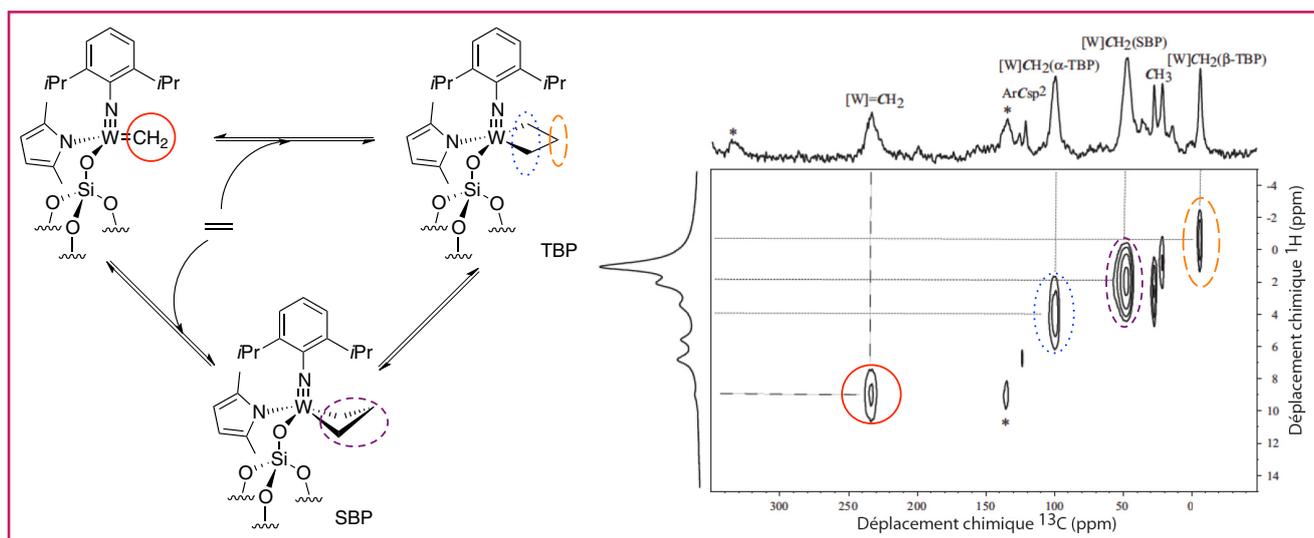


Figure 4 - Mise en évidence des intermédiaires métallocyclobutanes et alkyldènes de la métathèse des oléfines avec un complexe de tungstène (W) supportés sur silice [9].

Le cercle rouge indique la corrélation entre le carbone et les protons de $W=CH_2$, le cercle en pointillés bleus de $WCH_2(\alpha-TBP)$, le cercle en tirets violets de $WCH_2(SBP)$ et le cercle en tirets longs oranges de $WCH_2(\beta-TBP)$.

Tableau V - Comparaison des constantes de couplage $^1J_{CH}$ calculées à partir des angles M-C-H et déterminées expérimentalement par RMN [7].

		Composés					
Angle M-C-H (°)		94.5	98.8	98.9	99.5	103.5	121.8
$^1J_{CH}$ (Hz)	Calculé	94	105	106	107	107	141
	Expérimental	80	110	109	107	109	159

correspond au déplacement chimique isotrope mesuré en solution : $\delta_{iso} = 1/3(\delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33})$ (résultant du mouvement rapide des molécules qui moyenne ces valeurs). On caractérise la signature spectrale d'un site par , son anisotropie de déplacement chimique, $\Omega = \delta_{11} - \delta_{33}$, et son paramètre d'asymétrie, $\eta = \frac{(\delta_{22} - \delta_{11})}{(\delta_{33} - \delta_{iso})}$.

Sans rotation à l'angle magique, on aura, pour un solide amorphe, un signal large et on pourra facilement repérer δ_{11} , δ_{22} et δ_{33} (δ_{11} et δ_{33} correspondant aux bornes de ce signal et δ_{22} étant le déplacement chimique

du point de plus haute intensité de ce signal large). Ensuite, la rotation à l'angle magique va moyenner cette anisotropie, et pour une vitesse de rotation supérieure à l'anisotropie, on retrouvera un signal unique à la valeur de déplacement chimique δ_{iso} (la rotation à l'angle magique à grande vitesse va moyenner les valeurs comme en solution). Dans les cas intermédiaires, le signal RMN correspondra à une série de signaux fins espacés entre eux par la vitesse de rotation du rotor et ils décriront une enveloppe (correspondant au signal large observé sans rotation). Ainsi, la RMN du solide permet d'accéder à l'anisotropie de déplacement chimique et donc d'évaluer soit l'hybridation de l'atome (figure 5), soit la dynamique du système.

La mesure de l'anisotropie de déplacement chimique d'une série de complexes de surface comportant un ligand alkyldène a montré que les systèmes monogreffés à la surface de silice étaient assez rigides, malgré la liaison unique entre la surface et le centre métallique, et ceci en particulier pour les complexes comportant des ligands assez larges et aromatiques [7]. Ce manque de dynamique à température ambiante a été attribué à l'interaction de van der Waals entre la surface du matériau et les fragments organiques du complexe organométallique de surface.

Enfin, ces études ont montré que l'anisotropie de déplacement chimique des carbones C_{sp^2} du fragment alkyldène était aussi une bonne signature de la présence et de la force

ou moins inférieur à 120°). D'ailleurs, il existe une relation empirique (quadratique) entre ces deux paramètres, déterminée sur une série de complexes moléculaires. C'est ainsi que celle-ci peut donc servir à évaluer un angle de liaison par RMN. En RMN du solide, la mesure de cette constante de couplage n'est pas triviale car sa valeur est très inférieure à celle d'un couplage dipolaire et de l'anisotropie de déplacement chimique. Néanmoins, en optimisant les séquences d'impulsion et de découplage [22], il est possible d'y accéder et ainsi de mesurer un angle de liaison sur une surface. Ceci a été réalisé sur une série de complexes de surface, et les valeurs expérimentales sont très comparables avec les valeurs obtenues par calcul basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) (tableau V) [7].

Anisotropie de déplacement chimique pour la compréhension moléculaire des sites actifs (structures et dynamiques)

Le déplacement chimique est une valeur tensorielle (tenseur d'ordre 2), c'est-à-dire que sa valeur intrinsèque dépend de l'orientation de la molécule dans le champ magnétique B_0 du spectromètre. Si on positionne la molécule selon son axe naturel, le tenseur correspond à une matrice diagonale dont les valeurs (sur la diagonale) sont δ_{11} , δ_{22} et δ_{33} et leur moyenne

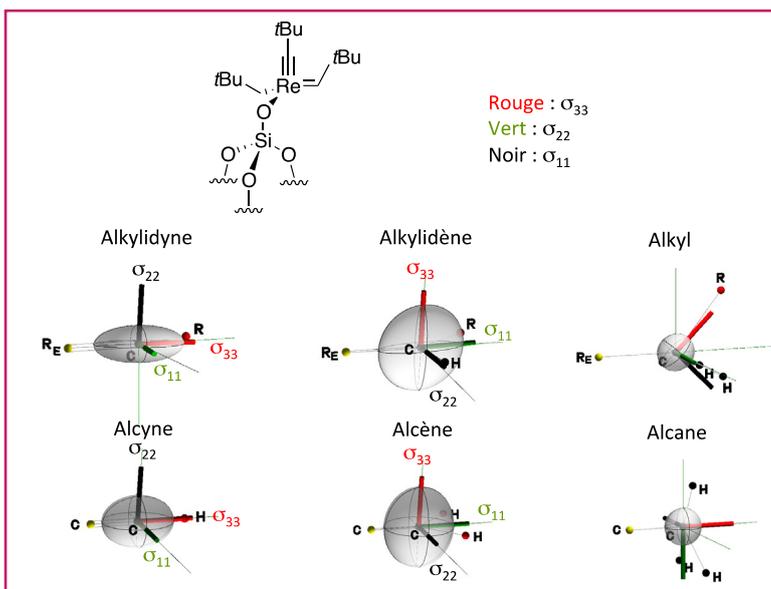


Figure 5 - Modélisation de l'orientation des tenseurs de déplacements chimiques de fragments organométalliques d'un complexe de Rhénium (Re) supporté sur silice : alkylidyne (Re=CR), alkyldène (Re=CHR) et alkyl (Re-CH₂R) comparés aux fragments organiques : alcyne (C≡CH), alcène (C=CH₂) et alcane (C-CH₃) [7].

RMN de surface exaltée par polarisation nucléaire dynamique

L'un des problèmes majeurs de la RMN est sa faible sensibilité, qui est d'autant plus renforcée ici par le fait que les espèces en surface ne représentent qu'un faible pourcentage de l'échantillon (1 à 10 %), ce qui correspond à 0,1-2,0 mmol d'un atome particulier par gramme d'échantillon, ou encore pour le carbone-13 de 1 à 20 μmol de noyau actif par gramme d'échantillon. C'est pourquoi les études structurales d'espèces de surface par RMN requièrent souvent un marquage isotopique sélectif (e.g. carbone-13, azote-15...). Typiquement, l'exaltation des signaux de noyaux de faibles abondances naturelles est réalisée par polarisation croisée (CP) à partir des protons voisins (*vide supra*). Néanmoins, au vu de la faible abondance des espèces de surface, cette technique permet uniquement d'obtenir des spectres monodimensionnels dans des temps d'acquisition raisonnables (< 12-24 h pour un spectre carbone-13, 72 h pour le silicium-29), ce qui empêche donc d'utiliser toute technique plus avancée (RMN multidimensionnelle).

L'exaltation des signaux d'un noyau (i) par polarisation croisée avec les protons est directement reliée à leur rapport de constante gyromagnétique, γ_H/γ_i , et il est donc clair que les électrons, qui possèdent une constante gyromagnétique γ_e - 660 fois plus élevée que les protons sont de meilleurs « agents » de polarisation. Ceci a été proposé dès les premiers pas de la RMN et a conduit à l'utilisation de radicaux organiques stables (molécules organiques possédant un électron non apparié). Cette approche, appelée polarisation nucléaire dynamique (« dynamic nuclear polarization », DNP) a bénéficié d'avancées technologiques majeures [23].

Fort de ces résultats, il a donc été possible d'envisager d'appliquer cette technique pour augmenter le signal RMN des fonctionnalités de surface de matériaux. Un des points clés de cette technique a été la préparation de l'échantillon, qui implique d'utiliser une méthode d'imprégnation à sec (« incipient wetness impregnation », IWI). Ceci permet de mouiller le matériau avec une quantité minimale de solution contenant le radical organique (le volume correspond approximativement au volume poreux du matériau). Ensuite, le matériau, d'aspect légèrement mouillé – ressemblant un peu à de la neige de printemps – est introduit dans un

rotor en saphir ou un rotor en zircone comportant des parois fines, perméables aux micro-ondes du gyrotron, et les mesures sont réalisées à ca. 100 K avec rotation à l'angle magique de plusieurs kHz. Dans ces conditions, une exaltation du signal RMN est observée ; cette technique, appelée RMN de surface exaltée par polarisation nucléaire dynamique (RMN SENS, en anglais « surface enhanced solid-state NMR spectroscopy », SENS-NMR), permet d'exalter préférentiellement les signaux des espèces présentes à la surface de matériaux.

Les premiers résultats positifs ont été obtenus sur l'analyse de matériaux hybrides organiques-inorganiques, une nouvelle classe prometteuse de matériaux [24]. L'un des défis de ce domaine est de vérifier l'intégrité des fonctions organiques au sein de ces matériaux hybrides et leur interaction avec la surface inorganique, ce qui est souvent inaccessible

Tableau VI - Comparaison de l'évolution des tenseurs de déplacement chimique et la constante de couplage J_{C-H} avec la force de la liaison agostique.

	Composés			
Orientation du tenseur Rouge : σ_{33} Vert : σ_{22} Noir : σ_{11}				
Angle M-C-H (°)	94,5	98,8	103,5	121,8
$^1J_{CH}$ (Hz)	80	110	109	159

d'une liaison agostique. En effet, les composantes principales du tenseur de déplacement chimique changent d'orientation avec la force de la liaison agostique en passant de δ_{33} (la plus blindée) : aligné avec un axe perpendiculaire au plan du ligand alkyldène en l'absence de liaison agostique à δ_{33} , orienté le long de la liaison M-C pour un système comportant une liaison agostique forte. Ceci est en parfait accord avec le fait que le carbone évolue d'un carbone sp^2 à un carbone comportant de plus en plus de caractère sp avec l'augmentation de la liaison agostique. Ceci se passe en parallèle avec la diminution de la constante de couplage J_{C-H} (tableau VI).

Il est donc clair qu'une étude rigoureuse de l'anisotropie de déplacement chimique en combinant expérience et théorie peut être essentielle pour comprendre la variation de coordination d'un ligand sur un centre métallique à l'échelle moléculaire.

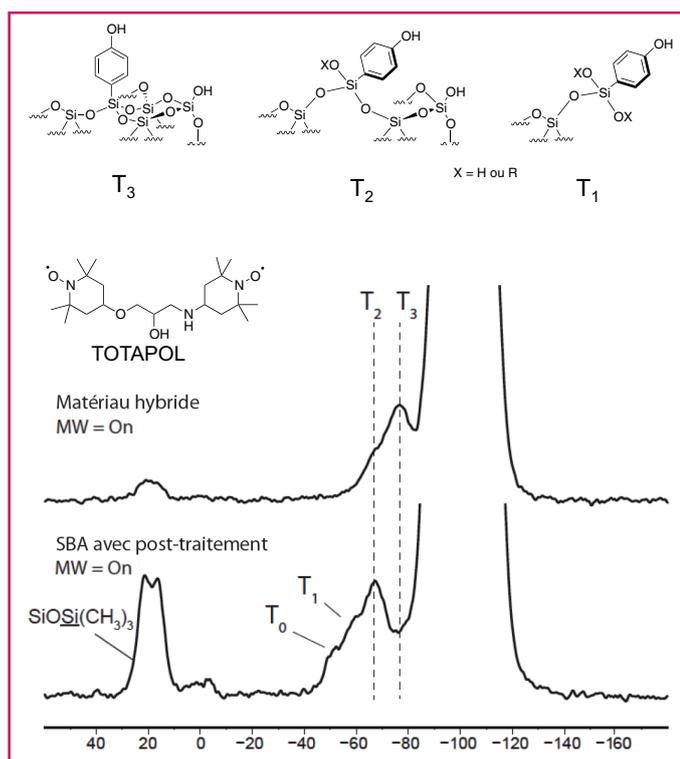


Figure 6 - Observation des sites T d'un matériau hybride préparé par synthèse directe (spectre du haut) ou par post-greffage sur silice SBA (spectre du bas) par RMN du silicium-29 exaltée par polarisation dynamique nucléaire (3,5 h d'acquisition) [24b].

avec des matériaux dilués (comportant souvent moins d'une fonctionnalité par nm^2 et peu de protons dans certains cas). Le matériau hybride étudié est un matériau mésoporeux comportant une fonctionnalité phénol par nm^2 [5]. Ainsi, la RMN du solide réalisée dans des conditions classiques permet d'obtenir en 24 h un spectre RMN du carbone-13 comportant les signaux caractéristiques de la fonction organique, mais avec un faible rapport signal sur le bruit. Néanmoins, un spectre RMN du silicium-29 de qualité, permettant de mettre en évidence l'intégration du fragment organique lié au silicium (les sites T, voir *tableau III* p. 84), ne peut même pas être obtenu en 60 h !

En utilisant la RMN SENS, on observe une augmentation du signal en RMN du carbone-13 [24a] et silicium-29 [24b] d'un facteur 40 à 50, ce qui permet d'effectuer des acquisitions de spectres dans des temps record, souvent en quelques dizaines de minutes (au lieu de dizaines d'heures). Par exemple, les signaux associés aux sites T du silicium, qui ne pouvaient pas être observés en 60 h dans des conditions classiques, le sont maintenant en quelques heures (*figure 6*) [5]. Cette méthode permet ainsi de distinguer facilement le mode d'ancrage des fonctionnalités organiques au sein des matériaux silicieux et de distinguer les matériaux hybrides suivant leurs méthodes de synthèse. Le matériau provenant de synthèse directe présente principalement le signal associé aux sites T_3 ainsi qu'à des sites T_2 minoritaires, montrant une incorporation quasi parfaite du fragment organique au sein de la matrice, alors que le matériau préparé par post-fonctionnalisation ne montre pas le signal associé aux sites T_3 , mais principalement ceux associés aux sites T_2 et T_1 , illustrant ainsi la difficulté d'intégrer le fragment organique par l'approche « greffage ». La diminution du temps d'acquisition permet aussi de réaliser des expériences RMN multi-dimensionnelles.

Enfin, tout dernièrement, nous avons montré que cette méthode était aussi utilisable avec une large gamme de solvants organiques non protiques en présence de radicaux solubles dans ces milieux. Ainsi, la RMN SENS réalisée à partir de solution 10 mM de bTbK (bis-TEMPO-bis-Kétal) dans le tétrachloroéthane permet d'obtenir des facteurs d'exaltation de l'ordre de 25 [25]. Ceci offre de nouvelles perspectives en ouvrant cette technique à une large gamme de systèmes solides, en particulier les matériaux sensibles aux conditions ambiantes (humidité/oxygène), comme souvent les catalyseurs hétérogènes ou les surfaces fonctionnalisées par des dérivés organométalliques ou issues de la chimie de coordination.

Conclusion

Dans ce bref exposé, principalement orienté vers la caractérisation des espèces de surface de catalyseurs hétérogènes, nous avons vu que l'apport de la RMN du solide est essentielle pour la compréhension de ces derniers à l'échelle moléculaire (structure et dynamique) et donc pour envisager une approche vraiment moléculaire de la chimie de surface et des catalyseurs hétérogènes en particulier. Les avancées aussi bien méthodologiques (séquences de pulses de plus en plus sophistiquées) que technologiques (sondes à haute vitesse, cryosondes, RMN par DNP) ont révolutionné le domaine de la chimie de surface. Parmi celles-ci, la RMN SENS, avec la possibilité d'augmenter *sélectivement* le signal RMN des sites de surface, souvent difficilement accessible par d'autres méthodes de la chimie du solide, devrait permettre des percées majeures dans le domaine de la chimie de surface, avec l'obtention de données structurales qui étaient difficilement envisageables auparavant. « *Time will tell !* »

Références

- [1] a) Copéret C., Chabanas M., Petroff Saint-Arroman R., Basset J.M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, p. 156 ; b) Thomas J.M., Raja R., Lewis D.W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, p. 6456 ; c) Tada M., Iwasawa Y., *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, *251*, p. 2702.
- [2] a) Solans-Monfort X., Copéret C., Eisenstein O., *Quantum Chemical Calculations of Surfaces and Interfaces*, V.A. Basiuk, P. Ugliengo (eds), American Scientific Publishers, **2009**, p. 145 ; b) Sautet P., Delbecq F., *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, p. 1788.
- [3] a) Massiot D., *High Magnetic Fields: Applications in Condensed Matter Physics and Spectroscopy*, C. Berthier, L.P. Levy, G. Martinez (eds), Springer-Verlag, **2001**, vol. 595, p. 435-453 ; b) Bonhomme C., Coelho C., Baccile N., Gervais C., Azais T., Babonneau F., *Acc. Chem. Res.*, **2007**, *40*, p. 738 ; c) Blanc F., Copéret C., Lesage A., Emsley L., *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, p. 518 ; d) Lesage A., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, *11*, p. 6876 ; e) Rossini A.J., Mills R.W., Briscoe G.A., Norton E.L., Geier S.J., Hung I., Zheng S., Autschbach J., Schurko R.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, p. 3317.
- [4] Blanc F., Copéret C., Thivolle-Cazat J., Basset J.M., Lesage A., Emsley L., Sinha A., Schrock R.R., *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, p. 9587.
- [5] Roussey A., Gajan D., Maishal T.K., Mukerjee A., Veyre L., Lesage A., Emsley L., Copéret C., Thieuleux C., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, *13*, p. 4230.
- [6] Petroff Saint-Arroman R., Basset J.M., Lefebvre F., Didillon B., *Appl. Catal. A-Gen.*, **2005**, *290*, p. 181.
- [7] Blanc F., Basset J.M., Copéret C., Sinha A., Tonzetich Z.J., Schrock R.R., Solans-Monfort X., Clot E., Eisenstein O., Lesage A., Emsley L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, p. 5886.
- [8] Berthoud R., Rendon N., Blanc F., Solans-Monfort X., Copéret C., Eisenstein O., *Dalton Trans.*, **2009**, p. 5879.
- [9] Blanc F., Berthoud R., Copéret C., Lesage A., Emsley L., Singh R., Krickmann T., Schrock R.R., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2008**, *105*, p. 12123.
- [10] Avenier P., Lesage A., Taoufik M., Baudouin A., De Mallmann A., Fiddy S., Vautier M., Veyre L., Basset J.-M., Emsley L., Quadrelli E.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, p. 176.
- [11] Haw J.F., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, *4*, p. 5431.
- [12] a) Gajan D., Guillois K., Delichere P., Basset J.M., Candy J.P., Caps V., Copéret C., Lesage A., Emsley L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, p. 14667 ; b) Gajan D., Levine D., Zocher E., Copéret C., Lesage A., Emsley L., *Chem. Sci.*, **2011**, *2*, p. 928.

- [13] Osegovic J.P., Drago R.S., *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, p. 147.
 [14] Burkett S.L., Sims S.D., Mann S., *Chem. Commun.*, **1996**, p. 1367.
 [15] Hartmeyer G., Marichal C., Lebeau B., Caullet P., Hernandez J., *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, p. 6634.
 [16] Magnenet C., Massiot D., Klur I., Coutures J.P., *J. Mater. Sci.*, **2000**, *35*, p. 115.
 [17] Kerber R.N., Kermagoret A., Callens E., Florian P., Massiot D., Lesage A., Copéret C., Delbecq F., Rozanska X., Sautet P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, p. 6767.
 [18] a) Brown S.P., Schnell I., Brand J.D., Mullen K., Spiess H.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, p. 6712; b) Brown S.P., Spiess H.W., *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, p. 4125.
 [19] Avenier P., Taoufik M., Lesage A., Solans-Monfort X., Baudouin A., de Mallmann A., Veyre L., Basset J.M., Eisenstein O., Emsley L., Quadrelli E.A., *Science*, **2007**, *317*, p. 1056.
 [20] Chabanas M., Baudouin A., Copéret C., Basset J.M., Lukens W., Lesage A., Hediger S., Emsley L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, p. 492.
 [21] Blanc F., Thivolle-Cazat J., Basset J.M., Copéret C., *Chem.-Eur. J.*, **2008**, *14*, p. 9030.
 [22] Lesage A., Emsley L., Chabanas M., Copéret C., Basset J.M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, p. 4535.
 [23] N° thématique consacré à la polarisation nucléaire dynamique : *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, p. 5725.
 [24] a) Lesage A., Lelli M., Gajan D., Caporini M.A., Vitzthum V., Mieville P., Alauzun J., Roussey A., Thieuleux C., Mehdi A., Bodenhausen G., Copéret C., Emsley L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, p. 15459; b) Lelli M., Gajan D., Lesage A., Caporini M.A., Vitzthum V., Mieville P., Heroguel F., Rascon F., Roussey A., Thieuleux C., Boualleg M., Veyre L., Bodenhausen G., Copéret C., Emsley L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, p. 2104.
 [25] Zagdoun A., Rossini A.J., Gajan D., Bourdolle A., Ouari O., Rosay M., Maas W.E., Tordo P., Lelli M., Emsley L., Lesage A., Copéret C., *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, p. 654.



De gauche à droite : G. Lapadula, M. Schwarzwälder, C. Copéret et D. Gajan.

David Gajan est post-doctorant, **Giuseppe Lapadula** et **Martin Schwarzwälder** sont doctorants, et **Christophe Copéret** (auteur correspondant) est professeur, à l'ETH Zürich*.

* ETH Zürich, Department of Chemistry, Wolfgang Pauli Strasse 10, CH-8093 Zürich (Suisse).
 Courriel : ccoperet@inorg.chem.ethz.ch



Le Centre de Biophysique Moléculaire (CBM) a pour vocation générale le développement de recherches à l'interface triple entre la Chimie, la Biologie et la Physique. L'objectif commun de ces recherches est de mettre en œuvre les méthodes de la Chimie et de la Physique pour développer une investigation multi-échelles des systèmes vivants, de la molécule à la Biologie intégrative, afin d'en comprendre les mécanismes de fonctionnement. Ces recherches fondamentales débouchent sur des applications dans des domaines aussi divers que le cancer et la cosmétique. Le CBM regroupe 26 chercheurs CNRS, 4 chercheurs Inserm, 19 enseignants-chercheurs et 38 ingénieurs et techniciens. Les thématiques de recherche s'organisent autour de 3 départements qui fédèrent 15 équipes de recherche.

LES DEPARTEMENTS

► Aspects moléculaires du vivant

Comprendre les mécanismes fondamentaux qui sous-tendent l'activité et la régulation des biomolécules en abordant 1) les interactions ARN-protéine et ADN-protéine ; 2) la migration cellulaire ; 3) les petites protéines de défense riches en cystéine et 4) la biologie computationnelle pour la dynamique, les mouvements et les interactions des biomolécules.

► Biologie cellulaire et cibles thérapeutiques

Identifier des cibles thérapeutiques au travers des voies de signalisation cellulaires et de l'apoptose. Rechercher des thérapies innovantes pour le cancer et les maladies génétiques et dégénératives, en développant notamment la vectorisation des acides nucléiques médicamenteux par des cellules endothéliales, des méthodes ultrasonores et des vecteurs chimiques. Les techniques d'imagerie sont des outils essentiels pour ces recherches.

► Imagerie, Spectroscopie et Chimie du vivant

Visualiser les molécules qui sont la signature d'une pathologie donnée, ce qui représentera une percée en biologie et pour le diagnostic clinique. Cette évolution exige une interaction étroite entre les spécialistes de l'imagerie et les chimistes. Les principales techniques d'imagerie sont la résonance magnétique (IRM et SRM), l'imagerie optique, l'imagerie spectrale Raman et la microscopie à force atomique. Le développement d'approches originales d'imagerie repose sur la conception de sondes chimiques à base de complexes métalliques et de lanthanides luminescents.

CENTRE DE BIOPHYSIQUE MOLECULAIRE
 Directrice : Eva JAKAB TOTH
 Centre de Biophysique Moléculaire
 CNRS UPR4301
 Rue Charles-Sadron
 45071 Orléans Cedex 2
 Secrétariat : 02 38 25 55 89
<http://cbm.cnrs-orleans.fr/>

LES PLATEFORMES

Quatre plateformes sont ouvertes à la communauté scientifique régionale, nationale et internationale, qu'il s'agisse de laboratoires publics (CNRS, Université,...) ou d'entreprises privées.

► Spectroscopie Optique

Ce plateau technique permet de regrouper en un seul lieu de nombreux appareils de spectroscopie optique pour la caractérisation biophysique d'échantillons biologiques.

► Cytométrie et Imagerie cellulaire

Ce plateau constitue un ensemble unique offrant l'accès à une grande diversité de méthodes et techniques d'analyse en fluorescence au niveau cellulaire, intracellulaire et tissulaire par cytométrie en flux, vidéo-microscopie en flux et microscopie confocale.

► Spectrométrie de masse

Outre les analyses classiquement réalisées en spectrométrie de masse, ce plateau permet des études plus spécifiques : interactions moléculaires, spectrométrie de masse native, identification de protéines par méthodes protéomiques, identification de structures moléculaires...

► RMN

Les équipements permettent une large variété d'applications de la RMN chimique et biologique : Spectres 1D, 2D proton (COSY, TOCSY, NOESY ...), Spectres 1D hétéronucléaires ^{13}C , ^{31}P ; Spectres 2D hétéronucléaires $^1\text{H}/^{13}\text{C}$, $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ (HSQC, HMBC ...).

