



**HAL**  
open science

## Les spins nucléaires : des espions pour explorer la structure des matériaux

Florence Babonneau, Christian Bonhomme, Christel Gervais, Thierry Azaïs, Guillaume Laurent, Olivier Lafon, Lionel Montagne, Julien Trébosc, Laurent Delevoye, Grégory Tricot, et al.

### ► To cite this version:

Florence Babonneau, Christian Bonhomme, Christel Gervais, Thierry Azaïs, Guillaume Laurent, et al.. Les spins nucléaires : des espions pour explorer la structure des matériaux. *L'Actualité Chimique*, 2012, Danses avec les spins: la RMN en chimie, 364-365, pp.73-81. hal-01520904

**HAL Id: hal-01520904**

<https://hal.sorbonne-universite.fr/hal-01520904v1>

Submitted on 24 Sep 2019

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Les spins nucléaires : des espions pour explorer la structure des matériaux

Florence Babonneau, Christian Bonhomme, Christel Gervais, Thierry Azaïs, Guillaume Laurent, Olivier Lafon, Lionel Montagne, Julien Trébosc, Laurent Delevoye, Grégory Tricot, Jean-Paul Amoureux, Thibault Charpentier, Frédéric Angeli, Franck Fayon, Michaël Deschamps, Sylvian Cadars, Pierre Florian et Dominique Massiot

## Résumé

Cet article illustre combien la RMN du solide, qui est par nature une technique spectroscopique locale, est aussi capable de faire dialoguer les spins nucléaires entre eux sur des distances allant au-delà du nanomètre. L'accès à ces échelles de distances est rendu en particulier possible par des expériences mono- ou multidimensionnelles qui enregistrent la signature non pas d'un atome unique témoignant de la nature de son environnement, mais d'un groupe d'atomes chimiquement liés ou proches spatialement. En ce sens, elle apparaît comme un outil d'investigation parfait pour des matériaux aux compositions et structures de plus en plus complexes. Les exemples choisis appartiennent à des familles de matériaux développés pour répondre à des applications relevant des domaines de l'énergie (verres pour le stockage de déchets nucléaires), de la santé (matériaux hybrides pour le relargage de principes actifs) et du développement durable (catalyseurs hétérogènes).

## Mots-clés

**RMN du solide, verres, matériaux hybrides, catalyseurs, interfaces, surfaces, modélisation, calculs DFT.**

## Abstract

### **Nuclear spins as spies to explore the structure of materials**

This article illustrates how solid state NMR, which is by nature a local spectroscopic technique, is also able to establish dialogs between nuclear spins over distances up to few nanometers. Access to such length scales is possible through one-dimensional and multidimensional experiments that give chemical signatures not only from one unique atom in relation with its environment, but from groups of atoms chemically bonded or spatially close. In that sense, solid state NMR appears as a perfect investigation tool for materials with more and more complex compositions and structures. The selected examples belong to families of materials that have been developed for applications in the fields of energy (glasses for nuclear waste management), health (hybrid materials for controlled release of drugs) and sustainable development (heterogeneous catalysts).

## Keywords

**Solid state NMR, glasses, hybrid materials, catalysts, interfaces, surfaces, modelling, DFT calculations.**

Les matériaux sont de plus en plus incontournables dans la vie de tous les jours afin de répondre à des besoins sociétaux importants. Dans les domaines de l'énergie, de la santé ou du développement durable, une demande de plus en plus forte de matériaux innovants a vu le jour, ce qui a conduit les chimistes à faire preuve de créativité pour élaborer des compositions et des nanostructures de plus en plus complexes, alliant non seulement des composantes minérales cristallisées ou non, mais également des composantes organiques.

Les développements remarquables de la RMN du solide dans les deux dernières décennies ont ouvert des perspectives immenses dans le domaine de la caractérisation structurale de ces matériaux. Cette technique spectroscopique, qui est une sonde locale par nature, est aussi capable de faire dialoguer les spins nucléaires entre eux sur des distances de l'ordre de quelques angströms à quelques nanomètres. En ce

sens, la RMN du solide apparaît désormais comme un outil d'investigation parfait pour des matériaux aux compositions et structures de plus en plus complexes. La versatilité de l'approche RMN est basée sur la possibilité de jouer avec toutes les interactions RMN, à savoir le déplacement chimique ( $\delta$ ), le couplage scalaire ( $J$ ), les interactions dipolaires ( $D$ ) et quadripolaires ( $Q$ , pour des noyaux de spin  $I > 1/2$ ), mais aussi de pouvoir prédire les signatures spectroscopiques RMN par des calculs *ab initio*.

Récemment, des améliorations spectaculaires en termes de résolution ont été réalisées pour les noyaux quadripolaires en utilisant des méthodes sophistiquées comme l'expérience MQ MAS (« multiple quantum magic angle spinning ») ou en tirant parti des augmentations de sensibilité et de résolution à hauts champs magnétiques. Certains de ces noyaux comme l'aluminium-27 ( $^{27}\text{Al}$ ) ou le bore-11 ( $^{11}\text{B}$ ), très accessibles par RMN du fait de leur forte sensibilité, ont largement bénéficié

de ces avancées, mais également l'oxygène-17 ( $^{17}\text{O}$ ) qui est évidemment un noyau clef pour la description de réseaux d'oxydes complexes. Dans ce dernier cas, sa faible abondance naturelle requiert la préparation d'échantillons isotopiquement enrichis. La spectroscopie  $J$  à l'état solide, basée sur l'interaction de couplage indirect, a offert aussi récemment de nouvelles opportunités pour décrire l'enchaînement des liaisons au sein du réseau solide. Quant aux proximités spatiales entre sites, elles peuvent être établies en utilisant l'interaction dipolaire,  $D$ , et le processus de diffusion de spins. L'expérience de polarisation croisée (notée CP pour « cross polarisation »), souvent employée dans l'étude de solides par RMN, permet de mettre en contact des spins couplés par cette interaction dipolaire, interaction qui est proportionnelle à  $1/r^3$ ,  $r$  désignant la distance internucléaire. L'utilisation de cette séquence, déclinée en version bidimensionnelle, est donc une méthode de choix pour mettre directement en évidence des proximités spatiales entre sites *via* des couplages dipolaires hétéronucléaires.

Dans cet article, nous avons choisi d'illustrer les apports de la RMN du solide par des exemples appartenant à trois familles de matériaux développés pour répondre à des applications relevant des domaines de l'énergie (verres pour le stockage de déchets nucléaires), de la santé (matériaux hybrides pour le relargage de principes actifs) et du développement durable (catalyseurs hétérogènes).

## Notions d'ordres chimique et géométrique

La RMN du solide apporte un point de vue complémentaire à d'autres méthodes comme les techniques de diffraction ou de diffusion (rayons X, neutrons, lumière), partant de l'échelle de la première sphère de coordination de l'atome (échelle de l'ångström) pour aller vers l'échelle du motif moléculaire au-delà du nanomètre.

L'accès à ces échelles de distances est rendue en particulier possible par des expériences mono- ou multidimensionnelles qui enregistrent la signature non pas d'un atome unique témoignant de la nature de son environnement, mais d'un groupe d'atomes chimiquement liés (interaction de couplage indirect,  $J$ ) ou proches spatialement (interaction dipolaire,  $D$ ). L'approche utilisant les interactions caractéristiques des liaisons chimiques, qui sont généralement faibles, a été longtemps peu utilisée en RMN du solide. Ce n'est que récemment qu'elle s'est révélée particulièrement pertinente pour décrire l'enchaînement de motifs moléculaires au sein d'un réseau [1]. De plus, ces couplages  $J$  peuvent être mesurés et les valeurs peuvent être comparées à des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : « density functional theory ») portant sur des éléments de structure (clusters) ou des réseaux périodiques pour mieux identifier les structures locales de phases complexes [2], ou approcher directement les distributions d'angles de liaisons dans des systèmes vitreux [3].

Ces expériences peuvent prendre des formes diverses et reposent sur la capacité d'exciter des états de cohérence collective (cohérences multi-quanta). Les contributions spectrales peuvent être séparées par analyse de Fourier [2] ou filtrage [3], permettant de mettre en évidence les paires, triplets, quartets de noyaux couplés et leurs signatures spectrales. Les états sélectionnés peuvent correspondre à des ensembles de noyaux d'une même famille –  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$ ,  $^{29}\text{Si}$ - $^{29}\text{Si}$ ,  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  – ou de familles différentes –  $^{27}\text{Al}$ - $^{31}\text{P}$ ,  $^{27}\text{Al}$ - $^{29}\text{Si}$ ,  $^{17}\text{O}$ - $^{27}\text{Al}$ , etc.

Une illustration particulièrement intéressante est l'application de ces méthodes à la caractérisation de structures vitreuses, mais le domaine d'applicabilité est très étendu, allant de la caractérisation de phases cristallines aux variations obtenues par dopage, substitution, solution solide, amorphisation ou vitrification. Considérons une phase cristalline, supposément parfaitement ordonnée, qui peut être décrite par un nombre limité de sites cristallographiquement inéquivalents. En RMN haute résolution du solide, chacun de ces sites donne lieu à une raie de résonance. L'introduction progressive d'un désordre se traduit par un élargissement des résonances témoignant de distributions des paramètres RMN et aboutissant à des spectres le plus souvent larges et peu résolus (*figure 1*).

Comme démontré dans le cas de systèmes moléculaires impliquant un désordre structural, il est possible, dans des expériences de corrélation, de mettre en évidence l'ordre local sous-jacent dans un désordre géométrique global [4]. Dans le cas des verres de phosphates étudiés par RMN du phosphore-31, l'application de filtres de paires et de triplets permet de séparer les monomères, les dimères, les fins de chaînes de trimères, les milieux de chaînes de tétramères ou de pentamères, etc., et de mesurer pour chacun, d'une part une valeur de déplacement chimique moyen, et d'autre part une distribution (largeur de raie gaussienne) correspondant alors à la contribution du désordre géométrique pour chaque espèce chimique [5-6]. Des démarches similaires s'appliquent aux silicates et aluminosilicates (le plus souvent après enrichissement en silicium-29 pour la réalisation des expériences RMN) [3, 7-8] pour lesquels ces expériences permettent de faire la part, dans un spectre large et peu informatif par lui-même, entre les contributions liées au *désordre chimique* et au *désordre géométrique* [8]. Ce faisant, notre description de la structure du matériau s'étend de l'ångström à celle du nanomètre en considérant les motifs moléculaires ainsi identifiés. Ces résultats nous incitent à révisiter sous un jour nouveau les notions d'homogénéité chimique, de séparation de phases ou de démixtion spinodale dans les verres et les liquides de haute température dont ils sont issus [9].

## Structures vitreuses

Les verres sont aujourd'hui des matériaux dont l'usage est de plus en plus répandu car leurs propriétés macroscopiques peuvent être adaptées à des exigences très diverses. En effet, elles peuvent être modulées de manière précise par la complexité de leur composition chimique et par les nombreux paramètres physiques qui contrôlent leurs procédés d'élaboration. Dans le contexte des verres de confinement des radio-nucléides issus du traitement des combustibles nucléaires usés, la compréhension précise de leurs propriétés physico-chimiques est un sujet de recherche très actif pour répondre aux évolutions des exigences d'élaboration, de solubilisation d'une grande variété d'éléments à incorporer (produits de fission, terres rares...) et de résistance à des sollicitations internes (auto-irradiation, stabilité thermique) et externes (altération par l'eau souterraine). L'omniprésence des verres dans notre société fait que la compréhension des relations entre la composition chimique du verre et ses propriétés macroscopiques est au cœur d'enjeux scientifiques et industriels importants. À ce titre, l'amélioration de notre connaissance de la structure des verres à l'échelle atomique est cruciale. Comme illustré précédemment, la RMN du solide est particulièrement bien adaptée aux matériaux (dits amorphes) tels que les verres : malgré l'absence d'ordre à longue distance des arrangements atomiques constitutifs du matériau, elle est capable d'identifier les motifs structuraux de base (trièdre, tétraèdre, pentaèdre...), ainsi que leurs enchaînements qui construisent le « squelette » du matériau (le réseau vitreux).

Un verre nucléaire a généralement une composition très complexe (pouvant contenir plus de trente oxydes) dont la base est un verre aluminoborosilicaté. Nombre de ces oxydes ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ...) contiennent des noyaux actifs en RMN :  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{17}\text{O}$  et  $^{43}\text{Ca}$ . Cela multiplie d'autant les possibilités de sonder sa structure et d'appréhender sa grande complexité chimique et géométrique. Une question essentielle et fondamentale est de comprendre le rôle de chaque élément : comment participe-t-il à la structure du verre ? Comment les éléments interagissent entre eux ? Quel est leur comportement au cours du temps ? Ce sont des questions délicates auxquelles la RMN peut répondre, notamment grâce à l'étude de verres de composition simplifiée permettant d'isoler les paramètres prépondérants pouvant être ensuite extrapolés aux verres complexes comme les verres nucléaires [10]. Par exemple, le bore peut s'insérer dans le réseau sous forme de deux motifs structuraux dont les proportions peuvent notablement influencer la viscosité du verre fondu (et donc sa température d'élaboration) ainsi que sa durabilité chimique. Le bore peut se trouver sous forme soit d'un trièdre  $\text{BO}_3$ , soit d'un tétraèdre  $(\text{BO}_4)^-$  inséré dans le réseau silicaté (nécessitant la présence à proximité d'un cation dit compensateur de charge tel que  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ). La proportion relative de ces deux espèces, très fortement dépendante de la composition chimique du verre, peut être déterminée très précisément par RMN du bore-11 (*figure 2a*). La connaissance de la spéciation du bore est indispensable pour l'élaboration de modèles structuraux de verres borosilicatés [11] ; en comprenant mieux la distribution du bore au sein de la matrice vitreuse, il devient alors possible d'adapter la formulation du verre en fonction des propriétés recherchées. Par exemple, dans un verre soumis à une irradiation électronique, la sensibilité de la RMN du bore-11 permet d'observer clairement la conversion des unités  $(\text{BO}_4)^-$  en  $\text{BO}_3$  qui accompagne la formation d'oxygène moléculaire mais révèle aussi l'existence de phénomènes de migrations d'alcalins [12].

Bien que nécessitant un enrichissement isotopique, l'oxygène-17 a aussi démontré un formidable potentiel, tel qu'une vision globale des enchaînements des motifs structuraux qui participent à la construction de l'édifice atomique du verre. Si la résolution des expériences unidimensionnelles (MAS) est insuffisante pour des verres complexes (en pratique au-delà de deux oxydes) (*figure 2b*), l'utilisation d'expériences à deux dimensions (MQ-MAS) permet de révéler toute la richesse des liaisons chimiques et électrostatiques présentes (*figure 2c*). Ce sont les sites d'oxygènes dits pontants tels que Si-O-Si, Si-O-B, Si-O-Al, B-O-B qui construisent le réseau vitreux et les sites d'oxygènes dits non pontants,  $\text{Si-O}^-$  porteur d'une charge négative, dont la compensation peut être soit simple (par exemple  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) soit partagée, mettant en évidence l'existence de régions mixtes de cations (par exemple  $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ ) [13-14] (*figure 2d*). La RMN de l'oxygène-17 permet aussi de suivre directement la formation de la pellicule d'altération qui se forme lors de réactions d'hydrolyse et de condensation des formateurs de réseaux, en particulier le silicium, à la surface du verre [14] : le verre est altéré dans une solution enrichie en oxygène-17, ce qui permet de mettre en évidence les échanges entre le verre et la solution. Cette approche est complémentaire d'approches multinucléaires basées sur des techniques de polarisation croisée entre le proton ( $^1\text{H}$ ) et un autre noyau tel que le silicium-29 ou l'aluminium-27. Le proton permet en effet d'être sélectif sur uniquement la pellicule hydratée du verre [15]. Le suivi de l'évolution structurale de cette dernière montre les paramètres qu'il convient de considérer pour développer des modèles mécanistiques prédictifs de l'altération des verres. De telles prédictions sont au cœur de défis scientifiques majeurs pour comprendre et modéliser le comportement du verre (et des matériaux de manière générale) sur des échelles de temps difficilement accessibles expérimentalement et parfois théoriquement par des calculs numériques. La RMN apporte de nombreux éléments d'information sur la structure qu'il convient d'assembler ou de coordonner dans de nouvelles stratégies de modélisation telles que les méthodes de Monte Carlo.

La RMN du calcium-43, un domaine actuellement en pleine expansion, notamment pour les systèmes biocompatibles, a aussi démontré de fortes potentialités pour mieux comprendre la structure des verres silicatés [16]. L'application de la RMN haute résolution à des matériaux radioactifs est actuellement en cours ; la faisabilité de mesures a déjà été démontrée sur une céramique modèle  $\text{ZrSiO}_4$  dopée au plutonium [17]. Concernant l'utilisation d'isotopes radioactifs, l'introduction du tritium dans le giron de la RMN haute résolution (MAS) est récente [18] et offre aussi de nombreuses perspectives dans le contexte des matériaux pour le nucléaire.

D'une manière générale, l'étude des verres continue de bénéficier largement de l'amélioration quasi continue des techniques RMN comme celles évoquées dans le paragraphe précédent. Toutefois, le niveau de sophistication atteint apportant un accroissement continu de son pouvoir de résolution structurale demande aujourd'hui le développement d'outils plus précis et puissants pour l'interprétation, la modélisation et le traitement des données collectées. Dans le contexte de l'étude des verres, ce n'est que récemment que l'utilisation combinée de simulations par dynamique

moléculaire et de calculs de chimie quantique par la fonctionnelle de la densité (DFT) a ouvert de nouvelles perspectives pour une compréhension plus approfondie des données RMN [19]. En effet, la très grande sensibilité des paramètres RMN à de faibles variations de la structure locale (angle de liaison, longueur de liaison, distance interatomique avec les seconds voisins...) peut être désormais quantifiée à l'aide de ces méthodes de calculs, et sur des environnements plus représentatifs de la structure du verre que des approximations par fragments moléculaires (la boîte complète modélisant le verre est prise en compte dans le calcul des paramètres RMN, ce qui permet notamment d'intégrer l'influence des interactions de longue portée). Ces modélisations permettent aussi de mieux caractériser l'effet du désordre sur les spectres RMN qui se manifeste par une distribution parfois complexe de paramètres RMN (au-delà du simple modèle populaire de la distribution normale ou gaussienne). Il est alors possible de proposer une transposition du spectre RMN en une distribution de paramètres structuraux, tels que les angles de liaison (non accessibles directement par les techniques de diffraction qui sont plus sensibles aux distances interatomiques entre premier et second voisins). Cette méthodologie en pleine émergence [19] a été appliquée à des verres simples –  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO-SiO}_2$  et  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  –, mais l'accroissement continu des performances des moyens de calculs permet d'envisager des compositions plus complexes et des systèmes de plus grande taille. C'est le cas d'une étude portant sur des verres biocompatibles ( $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) ; ces calculs se sont montrés indispensables pour l'interprétation avancée des données : l'absence de liaison chimique entre sites phosphore et silicium et l'existence d'une fraction non négligeable de point de rupture des chaînes silicatées sont des points essentiels qui expliquent les propriétés biocompatibles de ce verre. Malgré leur introduction récente, ces calculs sont arrivés à un niveau de maturité qui les rend désormais pratiquement incontournables (voire indispensables) dans toute la richesse des domaines concernés par la RMN [19].

## Matériaux hybrides

Les verres décrits dans le paragraphe précédent étaient obtenus par fusion. Mais depuis quelques décennies, une voie alternative pour la fabrication des verres a vu le jour, qui met en jeu des réactions d'hydrolyse-condensation de précurseurs moléculaires en solution conduisant à la formation d'un réseau d'oxyde dans des conditions douces de synthèse. Cela a donné naissance à ce que l'on appelle les procédés sol-gel, largement utilisés pour élaborer une grande variété de matériaux inorganiques, mais surtout hybrides

organiques-inorganiques [20]. En effet, les conditions de synthèse employées, en solution et à température ambiante, permettent la construction de très nombreux matériaux innovants alliant une composante organique au réseau inorganique, soit par liaison covalente, soit par liaison faible, souvent de type liaison hydrogène. Certains biomatériaux naturels comme l'os ou la nacre sont de merveilleux exemples de matériaux hybrides pour lesquels l'arrangement des composantes organiques et inorganiques à plusieurs échelles confère des propriétés, en particulier mécaniques, remarquables. Leur observation a conduit les chimistes des matériaux à développer des modes de construction bioinspirés, qui ne permettent néanmoins pas encore d'atteindre les mêmes performances.

Une large famille de matériaux hybrides est à base de silice, un composé qui joue un rôle important dans de nombreux secteurs industriels. Avec leur inertie chimique et thermodynamique et leur faible coût, les poudres de silice sont couramment utilisées dans une large gamme d'applications (pneus, cosmétiques, dispositifs en microélectronique, abrasifs, supports de catalyseurs, colonnes chromatographiques...). Il est possible de contrôler très finement leur morphologie et leur porosité (taille et distribution des pores, topologie du réseau poreux), et beaucoup d'applications innovantes sont liées aux possibilités quasi infinies offertes au chimiste de moduler les propriétés de surface par fonctionnalisation.

De par sa forte biocompatibilité, son hydrophilicité et sa dissolution en milieu aqueux qui dépend du pH, la silice apparaît aussi comme un composé très intéressant dans le domaine de la santé, pour le développement de nouveaux vecteurs permettant le relargage contrôlé de principes actifs. Or d'un point de vue pharmaceutique, il est très important de caractériser précisément l'état physique d'un médicament dans sa forme galénique. En effet, le polymorphisme d'un médicament peut conduire à différentes propriétés physiques et chimiques. Parmi les différentes techniques spectroscopiques développées pour caractériser le principe actif, l'excipient et la forme galénique finale, la spectroscopie RMN occupe une place de choix car elle permet non seulement de différencier les différentes formes à l'état solide du principe actif, mais aussi de sonder intimement ses caractéristiques structurales et ses éventuelles interactions avec l'excipient.

Des poudres de silice à large porosité ( $> 1\ 000\ \text{m}^2/\text{g}$ ) et avec des pores parfaitement calibrés (de 2 à 15 nm) peuvent être élaborées, en particulier par l'utilisation d'agents structurants amphiphiles, et ont été étudiées comme potentiels vecteurs de principes actifs, en considérant l'ibuprofène, un anti-inflammatoire non stéroïdien, comme composé modèle [21]. Tout d'abord, elles peuvent encapsuler une quantité importante d'ibuprofène ( $\leq 500\ \text{mg/g}$  de silice), un principe actif peu soluble dans l'eau. Ceci permet ainsi une meilleure solubilisation du principe actif, mais aussi sa libération programmée dans le

temps, une meilleure protection contre le milieu extérieur et un ciblage de l'organe ou de la lésion à traiter.

La caractérisation par RMN à l'état solide a permis de démontrer que l'ibuprofène encapsulé présente un état physique différent de l'ibuprofène pur qui est un solide cristallin (*figure 3b et d*) [21-22]. En fait, les molécules qui occupent un volume d'environ  $0,5 \times 0,8 \times 1,1 \text{ nm}^3$ , une fois piégées dans des pores de taille variant entre 3 et 10 nm, ont le comportement d'un fluide visqueux en raison des effets de confinement. En jouant astucieusement avec les séquences RMN employées (la séquence de polarisation croisée, basée sur le couplage dipolaire hétéronucléaire  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ , d'une efficacité optimale dans le cas de systèmes rigides, et la séquence INEPT tirée des séquences de RMN en solution et basée sur les couplages  $J$ ), il est possible d'éditer sélectivement les sites  $^{13}\text{C}$  selon leur mobilité (*figure 3*). Dans l'étude de ces systèmes, la RMN apparaît comme un outil précieux à plusieurs titres. Au niveau de leur synthèse, elle permet de confirmer, avec une meilleure sensibilité que la diffraction des rayons X, l'efficacité des étapes de lavage qui servent à éliminer les molécules qui auraient pu recristalliser en surface des grains poreux de silice après les étapes d'imprégnation. Au niveau des performances comme vecteurs de principes actifs, l'étude par RMN permet de corréliser les cinétiques de relargage des molécules encapsulées et leur état physique (mobilité, interactions avec le support poreux), et ceci en fonction de la taille des pores et de la topologie du réseau poreux.

La RMN est aussi une méthode de choix pour caractériser les interfaces organiques-inorganiques présentes dans les matériaux hybrides [23-24]. Ceci a été élégamment illustré par une étude menée là encore sur un matériau spécialement imaginé pour servir de dispositif de relargage contrôlé [25]. Il s'agit de liposils qui associent un liposome (bicouche unilamellaire et sphérique de phospholipides) à une coque de silice amorphe précipitée par voie sol-gel. Comparés au précédent exemple, ces matériaux offrent l'avantage de pouvoir solubiliser, selon son affinité, le principe actif dans les phases aqueuse ou hydrophobe du liposome. Une étude complète menée par RMN a été réalisée afin de caractériser la nature des interactions entre la tête polaire des liposomes (un groupe phosphatidylcholine) et la surface de la silice par des expériences de double transfert de polarisation  $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si} \rightarrow ^1\text{H}$  permettant de filtrer sélectivement les protons spatialement proches de la surface de silice, ainsi que la dynamique locale des phospholipides au sein des liposils, *via* une étude en température des paramètres d'anisotropie de déplacement chimique  $^{31}\text{P}$ . Ces données spectroscopiques ont été combinées à des calculs DFT pour déterminer les configurations les plus favorables de la tête du phospholipide adsorbée sur une surface de silice amorphe préalablement modélisée ; des molécules d'eau interfaciales ont dû être introduites afin de rendre compte de la valeur de déplacement chimique  $^{31}\text{P}$  de la tête phosphate et de proposer une configuration possible, qui est aussi en accord avec la dynamique observée (*figure 4*).

## Catalyseurs hétérogènes

La catalyse hétérogène est une pierre angulaire de l'industrie chimique puisque 80 % des procédés industriels reposent sur l'emploi de catalyseurs hétérogènes. Elle intervient notamment pour la production d'énergie (raffinage), de composés chimiques et la dépollution. La recherche de gain de productivité, l'accroissement de la consommation énergétique mondiale, la raréfaction des ressources pétrolières et le renchérissement des matières premières stimulent, aujourd'hui plus que jamais, l'amélioration des procédés catalytiques, qui se doivent d'être à la fois économes en matières et en énergie.

Pour concevoir de façon rationnelle de nouveaux catalyseurs hétérogènes, il est nécessaire de caractériser leur structure et leur dynamique aux différentes échelles spatiales et temporelles (*figure 5a*). Cependant, pour ces systèmes complexes, cet objectif d'une description exacte et complète reste malheureusement hors d'atteinte dans l'état actuel des techniques analytiques. Plusieurs raisons concourent à rendre difficile la caractérisation de ces systèmes : (i) ils sont généralement constitués de plusieurs phases de composition complexe ; (ii) ils sont la plupart du temps mal cristallisés, voire amorphes ; (iii) leur réactivité est souvent liée à l'existence de défauts de surface, qui ne peuvent pas être observés par les techniques de diffraction ; (iv) les phases actives sont constituées de quelques couches atomiques, déposées sur un support, parfois associées à des agents promoteurs ; et (v) la mobilité moléculaire au sein des catalyseurs peut être élevée. Les techniques employées pour caractériser les catalyseurs hétérogènes comprennent notamment les microscopies électroniques, la diffraction des rayons X et les spectroscopies de photoélectrons induits par rayons X, d'absorption des rayons X, UV-visible, IR, Raman, RPE et RMN (*figure 5a*).

Parmi ces différentes techniques d'analyse, la spectroscopie RMN fournit des informations spécifiques sur la structure et la dynamique à l'échelle atomique. En particulier, sa grande sensibilité à l'environnement chimique des atomes et son applicabilité pour des systèmes désordonnés en font une des techniques de choix pour la caractérisation des catalyseurs. De nombreuses études de catalyseurs ont exploité les avancées récentes en RMN des solides pour l'observation des proximités spatiales ou des connectivités *via* des liaisons covalentes [26]. Cependant, la spectroscopie RMN est une méthode d'analyse de cœur et elle est *a priori* peu sensible à l'état de surface des matériaux. Par conséquent, l'observation sélective des interfaces nécessite l'emploi d'expériences de transfert de polarisation entre moments magnétiques présents dans des phases distinctes [27], comme illustré précédemment avec l'étude sur les liposils. La faible sensibilité de la RMN empêche aussi l'observation des noyaux de faible abondance naturelle et/ou de faible rapport gyromagnétique ( $^{17}\text{O}$ ,  $^{47,49}\text{Ti}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{61}\text{Ni}$ ,  $^{67}\text{Zn}$ ,  $^{95}\text{Mo}$ ,  $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{105}\text{Pd}$ ...), qui représentent souvent une proportion importante des isotopes présents au sein des catalyseurs.

La RMN des solides souffre aussi d'un manque de résolution spectrale, notamment pour les systèmes paramagnétiques, les noyaux soumis à des fortes interactions quadripolaires ou les réseaux de protons fortement couplés.

Plusieurs voies sont suivies actuellement par les équipes de méthodologie en RMN des solides afin de répondre aux demandes de caractérisation des catalyseurs hétérogènes. Pour observer les sites actifs peu concentrés ou les isotopes peu abondants, une solution prometteuse repose sur l'utilisation du phénomène de polarisation nucléaire dynamique (DNP) [28]. Cette méthode consiste à transférer la polarisation d'électrons non appariés au sein d'espèces paramagnétiques vers les noyaux environnants, et permet d'augmenter la sensibilité d'un ou deux ordres de grandeur. Dès lors que la sensibilité est suffisante, des expériences RMN spécifiques, illustrées sur la *figure 5b*, peuvent être employées afin d'extraire les informations structurales et dynamiques pertinentes, telles que les proximités et les connectivités interatomiques ou encore les vitesses d'échange entre sites. Par exemple récemment, des techniques hétéronucléaires ont été proposées pour mesurer, de façon très précise, la distance  $^{31}\text{P}$ - $^{51}\text{V}$  dans un composé polyoxométallate  $\text{K}_4\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}$  [29]. Ce composé est utilisé comme catalyseur pour l'oxydation sélective des hydrocarbures. Des techniques hétéronucléaires bidimensionnelles ont aussi été introduites pour mettre en évidence les proximités spatiales entre noyaux de spin  $\frac{1}{2}$  ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) et noyaux quadripolaires ( $^{27}\text{Al}$ ). Ces expériences ont par exemple été exploitées pour caractériser des catalyseurs microporeux ainsi que des hydrures d'aluminium supportés [26]. Ces derniers sont utilisés pour catalyser les réactions de polymérisation et d'hydrogénation des hydrocarbures.

L'intérêt de la RMN des solides pour l'étude des catalyseurs hétérogènes est bien illustré par l'exemple des zéolites (*figure 5*). Les zéolites figurent parmi les catalyseurs les plus utilisés pour le raffinage du pétrole, puisqu'elles sont employées comme catalyseurs acides hétérogènes dans de nombreux procédés tels que le craquage, l'isomérisation, l'alkylation ou la dismutation des hydrocarbures. Elles interviennent notamment dans la production des biocarburants (conversion du méthanol en éthylène et propylène) ou de synthons essentiels, comme le *para*-xylène ou les alkylbenzènes. L'activité et la sélectivité des zéolites proviennent de la présence (i) de sites acides de Brønsted (groupements hydroxyles pontant SiOHAl) et (ii) de pores ayant des dimensions comparables aux tailles moléculaires (sélectivité de forme). L'activité et la sélectivité des zéolites sont accrues lorsqu'elles sont désaluminées (par exemple par chauffage sous vapeur d'eau). La RMN des solides s'est révélée être une méthode de choix pour la compréhension de ce mécanisme de désaluminisation. Par exemple, en sondant les proximités spatiales entre les noyaux  $^{27}\text{Al}$  via les couplages dipolaires  $^{27}\text{Al}$ - $^{27}\text{Al}$ , il a été possible d'identifier les sites aluminium extraréseau formés lors de cette réaction en fonction de la température de désaluminisation, et de proposer un mécanisme en plusieurs étapes pour ce procédé de désaluminisation [30]. Ces techniques de RMN des solides permettent ainsi une optimisation raisonnée des procédés catalytiques utilisés en pétrochimie.

Un dernier défi pour la RMN des catalyseurs hétérogènes est l'observation des protons, qui sont présents au sein des catalyseurs sous différentes formes : les réactifs et les produits ( $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , hydrocarbures...), les intermédiaires réactionnels ou les protons de surface (hydrures, Si-H, Si-OH...). Les protons sont facilement détectables par RMN car ils sont abondants et ont des moments magnétiques élevés. Mais la RMN  $^1\text{H}$  des solides souffre d'un manque de résolution spectrale qui empêche de distinguer les différents environnements chimiques. Ce manque de résolution est dû à des couplages

magnétiques élevés entre protons. Une solution pour identifier les sites  $^1\text{H}$  dans les catalyseurs consiste donc à atténuer les couplages  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  en combinant astucieusement la rotation de l'échantillon dans l'espace réel et la rotation des moments magnétiques des protons sous l'effet des champs radiofréquences appliqués [31].

## Conclusion

Dans cet article, nous avons voulu illustrer combien la RMN du solide est devenue une spectroscopie incontournable parmi les outils d'investigation structurale de matériaux. Grâce à des expériences mono- ou multidimensionnelles qui permettent d'accéder non seulement à l'environnement local d'un atome, mais également aux connectivités chimiques et proximités spatiales au sein de groupes d'atomes, l'accès à des échelles de distances au-delà du nanomètre est désormais possible. En exploitant la très grande sensibilité des paramètres RMN à de faibles variations de la structure locale, une description détaillée de réseaux vitreux, de surfaces d'oxydes ou d'interfaces organiques-inorganiques peut être obtenue. De plus, le niveau de sophistication atteint par les avancées tant techniques que méthodologiques apporte un accroissement continu du pouvoir de résolution structurale de cette technique spectroscopique, qui demande des outils de plus en plus précis pour interpréter, modéliser et traiter les données collectées. L'utilisation combinée de simulations par dynamique moléculaire et de calculs de chimie quantique par la théorie de la fonctionnelle de la densité a ouvert de nouvelles perspectives pour une compréhension toujours plus approfondie des données RMN. Cette approche combinée spectroscopie-modélisation est d'ailleurs maintenant utilisée dans de très nombreux groupes de RMN du solide travaillant dans le domaine des matériaux.

## Références

- [1] Massiot D., Fayon F., Deschamps M., Cadars S., Florian P., Montouillout V., Pellerin N., Hiet J., Rakhmatullin A., Bessada C., Detection and use of small J couplings in solid state NMR experiments, *C.R. Chim.*, **2010**, *13*, p. 117.
- [2] Cadars S., Brouwer D.H., Chmelka B.F., Probing local structures of siliceous zeolite frameworks by solid-state NMR and first-principles calculations of  $^{29}\text{Si}$ -O- $^{29}\text{Si}$  scalar couplings, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, *11* p. 1825.
- [3] Florian P., Fayon F., Massiot D., 2J Si-O-Si scalar spin-spin coupling in the solid-state: the case of crystalline and glassy wollastonite  $\text{CaSiO}_3$ , *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, p. 2562.
- [4] Cadars S., Lesage A., Emsley L., Chemical shift correlations in disordered solids, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, p. 4466.
- [5] Fayon F., King I.J., Harris R.K., Gover R.B.K., Evans J.S.O., Massiot D., Characterization of the room temperature structure of  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  by  $^{31}\text{P}$  through-space and through-bond NMR correlations spectroscopy, *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, p. 2234.
- [6] Fayon F., Roiland C., Emsley L., Massiot D., Triple-quantum correlation NMR experiments in solids using J-couplings, *J. Magn. Reson.*, **2006**, *179*, p. 50.
- [7] Deschamps M., Fayon F., Hiet J., Ferru G., Derieppe M., Pellerin N., Massiot D., Spin-counting NMR experiments for the spectral editing of structural motifs in solids, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2008**, *10*, p. 1298.
- [8] Hiet J., Deschamps M., Pellerin N., Fayon F., Massiot D., Probing chemical disorder in glasses using silicon-29 NMR spectral editing, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, *11*, p. 6935.
- [9] Martel L., Alix M., Millot F., Sarou-Kanian V., Véron E., Ory S., Massiot D., Deschamps M., Controlling the size of nanodomains in calcium aluminosilicate glasses, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, p. 18935.
- [10] a) Quintas A., Charpentier T., Majérous O., Caurant D., Dussossoy J.-L., Vermaut P., NMR study of a rare-earth aluminoborosilicate glass with varying  $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}$  ratio, *Appl. Magn. Reson.*, **2007**, *32*, p. 613 ; b) Quintas A., Caurant D., Majérous O., Charpentier T., Dussossoy J.-L., Effect of compositional variations on charge compensation of  $\text{AlO}_4$  and  $\text{BO}_4$  entities and on crystallization tendency of a rare-earth-rich aluminoborosilicate glass, *Mater. Res. Bull.*, **2009**, *44*, p. 1895 ; c) Caurant D., Majérous O., Fadel E., Quintas A., Gervais C., Charpentier T., Neuville D., Structural investigations of borosilicate glasses containing  $\text{MoO}_3$  by MAS NMR and Raman spectroscopies, *J. Nucl. Mater.*, **2010**, *296* p. 94.

- [11] Angeli F., Charpentier T., de Ligny D., Cailleteau C., Boron speciation in soda-lime borosilicate glasses containing zirconium, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **2010**, *93*, p. 2693.
- [12] Ollier N., Charpentier T., Boizot B., Petite G., A structural approach by MAS NMR spectroscopy of mechanisms occurring under beta-irradiation in mixed alkali aluminoborosilicate glasses, *J. Phys.-Condens. Mat.*, **2004**, *16*, p. 7625.
- [13] Angeli F., Villain O., Schuller S., Ispas S., Charpentier T., Insight into sodium silicate glass structural organization by multinuclear NMR combined with first principles calculations, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2011**, *75*, p. 2453.
- [14] Angeli F., Charpentier T., Gaillard M., Jollivet P., Influence of zirconium of pristine and leached soda-lime borosilicate glasses: Towards a quantitative approach by  $^{17}\text{O}$  MQMAS NMR, *J. Non-Cryst. Solids*, **2008**, *354*, p. 3713.
- [15] Angeli F., Gaillard M., Jollivet P., Charpentier T., Influence of glass composition and alteration solution on leached glass structure: A solid-state NMR investigation, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2006**, *70*, p. 2577.
- [16] Angeli F., Gaillard M., Jollivet P., Charpentier T., Contribution of  $^{43}\text{Ca}$  MAS NMR for probing the structural configuration of calcium in glass, *Chem. Phys. Letter*, **2007**, *440*, p. 324.
- [17] Farnan I., Cho H., Weber W.J., Quantification of actinide alpha-radiation damage in minerals and ceramics, *Nature*, **2007**, *445*, p. 190.
- [18] Yuen A.K., Lafon O., Charpentier T., Roy M., Brunet F., Berthault P., Sakellariou D., Robert B., Rimsky S., Pillon F., Cintrat J.-C., Rousseau B., Measurement of long-range interatomic distances by solid-state tritium NMR spectroscopy, *J. Amer. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, p. 1734.
- [19] Charpentier T., The PAW/GIPAW approach for computing NMR parameters: A new dimension added to NMR study of solids, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **2011**, *40*, p. 1.
- [20] Sanchez C., Rozes L., Ribot F., Laberty-Robert C., Grosso D., Sassoie C., Boissiere C., Nicole L., « Chimie douce »: A land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials, *C.R. Chim.*, **2010**, *13*, p. 3.
- [21] Azaïs T., Tourné-Péteilh C., Aussenac F., Baccile N., Coelho C., Devoisselle J.-M., Babonneau F., Solid state NMR study of ibuprofen confined in MCM-41 material, *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, p. 6382.
- [22] Azaïs T., Hartmeyer G., Quignard S., Laurent G., Babonneau F., Solution state NMR techniques applied to solid state samples: Characterization of benzoic acid confined in MCM-41, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, p. 8884.
- [23] Bonhomme C., Coelho C., Baccile N., Gervais C., Azaïs T., Babonneau F., Advanced solid state NMR techniques for the characterization of sol-gel derived materials, *Acc. Chem. Res.*, **2007**, *40*, p. 738.
- [24] Babonneau F., Baccile N., Laurent G., Maquet J., Azaïs T., Gervais C., Bonhomme C., Solid-state nuclear magnetic resonance: a valuable tool to explore organic-inorganic interfaces in silica-based hybrid materials, *C.R. Chim.*, **2010**, *13*, p. 58.
- [25] Folliet N., Roiland C., Begu S., Aubert A., Mineva T., Goursoat A., Selvaraj K., Duma L., Tielens F., Mauri F., Laurent G., Bonhomme C., Gervais C., Babonneau F., Azaïs T., Investigation of the interface in silica-encapsulated liposomes by combining solid state NMR and first principles calculations, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, p. 16815.
- [26] Mazoyer E., Trébosc J., Baudouin A., Boyron O., Pelletier J., Basset J.-M., Nicholas C.P., Vitorino M.J., Gauvin R.M., Taoufik M., Delevoye L., Heteronuclear NMR correlations to probe the local structure of catalytically active surface aluminum hydride species on  $\gamma$ -alumina, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, p. 9854.
- [27] Trébosc J., Wiench J.W., Huh S., Lin V.S.-Y., Pruski M., Studies of organically functionalized mesoporous silicas using heteronuclear solid-state correlation NMR spectroscopy under fast magic angle spinning, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, p. 7587.
- [28] Lafon O., Rosay M., Aussenac F., Lu X., Trébosc J., Cristini O., Klinowski C., Touati N., Vezin H., Amoureux J.-P., Beyond the silica surface by direct silicon-29 dynamic nuclear polarization, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, p. 8367.
- [29] Lu X., Lafon O., Trébosc J., Amoureux J.-P., Detailed analysis of the S-RESPDOR solid-state NMR method for inter-nuclear distance measurement between spin-1/2 and quadrupolar nuclei, *J. Magn. Reson.*, **2012**, *215*, p. 34.
- [30] Yu Z., Zheng A., Wang Q., Chen L., Xu J., Amoureux J.-P., Deng F., Insights into the dealumination of zeolite HY revealed by sensitivity-enhanced  $^{27}\text{Al}$  DQ-MAS NMR spectroscopy at high field, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, p. 1.
- [31] Lafon O., Wang Q., Hu B., Trébosc J., Deng F., Amoureux J.-P., Proton-proton homonuclear dipolar decoupling in solid-state NMR using rotor-synchronized z-rotation pulse sequences, *J. Chem. Phys.*, **2009**, *130*, p. 014504.



F. Babonneau



O. Lafon



T. Charpentier



D. Massiot

**Florence Babonneau** (auteur correspondant), directrice de recherche au CNRS, **Christian Bonhomme** et **Christel Gervais**, professeurs à l'Université Pierre et Marie Curie, **Thierry Azaïs**, maître de conférences à l'Université Pierre et Marie Curie, et **Guillaume Laurent**, ingénieur d'études au CNRS, sont membres du Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP)<sup>1</sup>.

**Olivier Lafon**, **Lionel Montagne** et **Jean-Paul Amoureux**, professeurs à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, **Julien Trébosc**, ingénieur de recherche au CNRS, **Laurent Delevoye**, chargé de recherche au CNRS, et **Grégory Tricot**, maître de conférences à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, sont membres de l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS)<sup>2</sup>.

**Thibault Charpentier** est chercheur au CEA, expert senior CEA, au Laboratoire de Structure et Dynamique par Résonance Magnétique (LSDRM) du CEA Saclay<sup>3</sup>.

**Frédéric Angeli** est chercheur CEA, expert senior CEA, au Laboratoire d'étude de Comportement à Long Terme des matrices de conditionnement (LCLT) au CEA Marcoule<sup>4</sup>.

**Dominique Massiot**, directeur de recherche au CNRS, **Franck Fayon** et **Sylvian Cadars**, chargés de recherche au CNRS, **Michaël Deschamps**, maître de conférences à l'Université d'Orléans, et **Pierre Florian**, ingénieur de recherche au CNRS, sont membres du CEMHTI (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation)<sup>5</sup>.

<sup>1</sup> Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP), Université Pierre et Marie Curie, UMR CNRS 7574, Collège de France, 11 place Marcelin Berthelot, F-75005 Paris.

Courriel : florence.babonneau@upmc.fr

<sup>2</sup> UMR 8181 CNRS/Université de Lille Nord France, Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS), Université de Lille 1, Sciences et Technologie, F-59652 Villeneuve d'Ascq.

<sup>3</sup> CEA, IRAMIS, SIS2M, UMR 3299 CEA/CNRS, F-91191 Gif-sur-Yvette Cedex.

<sup>4</sup> CEA-DEN, Laboratoire d'Étude de Comportement à Long Terme, F-30207 Bagnols-sur-Cèze.

<sup>5</sup> Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation, 1D avenue de la Recherche Scientifique, F-45071 Orléans Cedex 2.

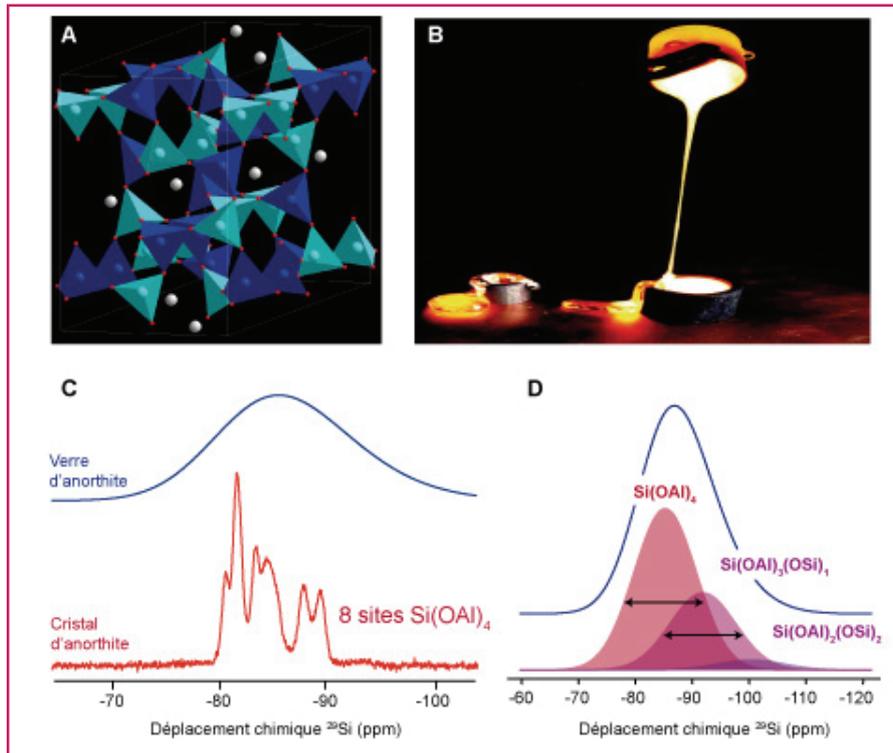


Figure 1 - L'anorthite, de formule  $\text{Si}_3\text{AlO}_8\text{Ca}$ , présente huit sites cristallographiques chimiquement semblables  $\text{Si}(\text{OAl})_4$ , mais inéquivalents par leurs angles et distances de liaisons (A) et partiellement résolus dans son spectre RMN du silicium-29 (C). Le verre de composition équivalente et préparé par fusion (B) présente un spectre large (C, D) qui peut être interprété à partir d'expérience de « comptage de spin » séparant successivement les différents environnements  $\text{Si}(\text{OAl})_{4-x}(\text{OSi})_x$  en comptant le nombre de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  autour d'un tétraèdre central. La largeur de chacune de ces contributions signe alors le désordre géométrique pour chaque motif chimique.

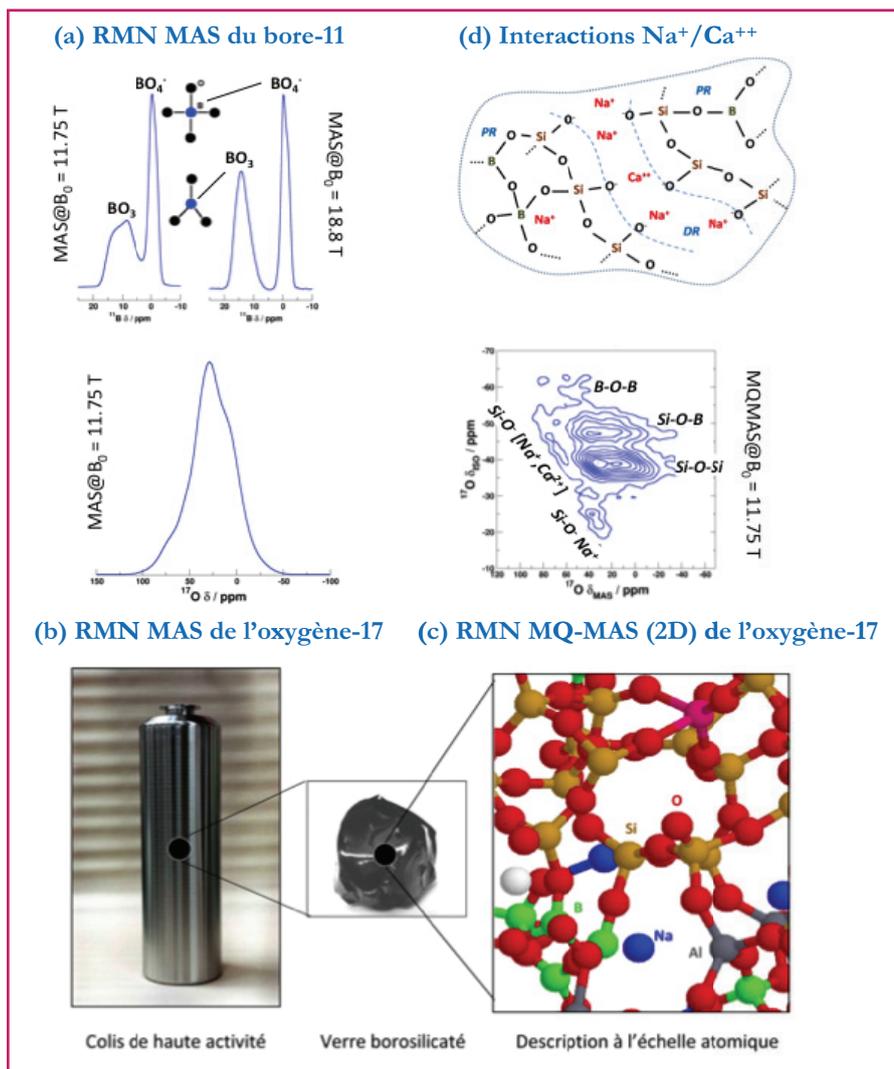


Figure 2 - Structure d'un verre borosilicaté  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ .

Pour un champ magnétique suffisamment fort (ici 11,75 T), la RMN du bore-11 permet de résoudre directement les deux environnements du bore. L'utilisation d'un champ magnétique plus intense (18,8 T) permet un accroissement de la résolution (a). Dans le cas de l'oxygène-17, la RMN MAS seule n'est pas capable de résoudre tous les environnements (b). Il est alors nécessaire de recourir à des techniques bidimensionnelles (RMN MQ-MAS) (c) qui permettent de révéler toutes les composantes sur spectres de RMN. On obtient alors de précieuses informations telles les liaisons chimiques entre le silicium et le bore (les éléments qui assurent la rigidité du verre) et les interactions électrostatiques entre les alcalins et alcalino-terreux (le sodium et le calcium). L'analyse détaillée et quantitative de ces données permet alors de bâtir des modèles structuraux du verre (d). Ici, la RMN de l'oxygène-17 permet notamment de mettre en évidence des régions mélangant sodium et calcium au sein de la matrice vitreuse.

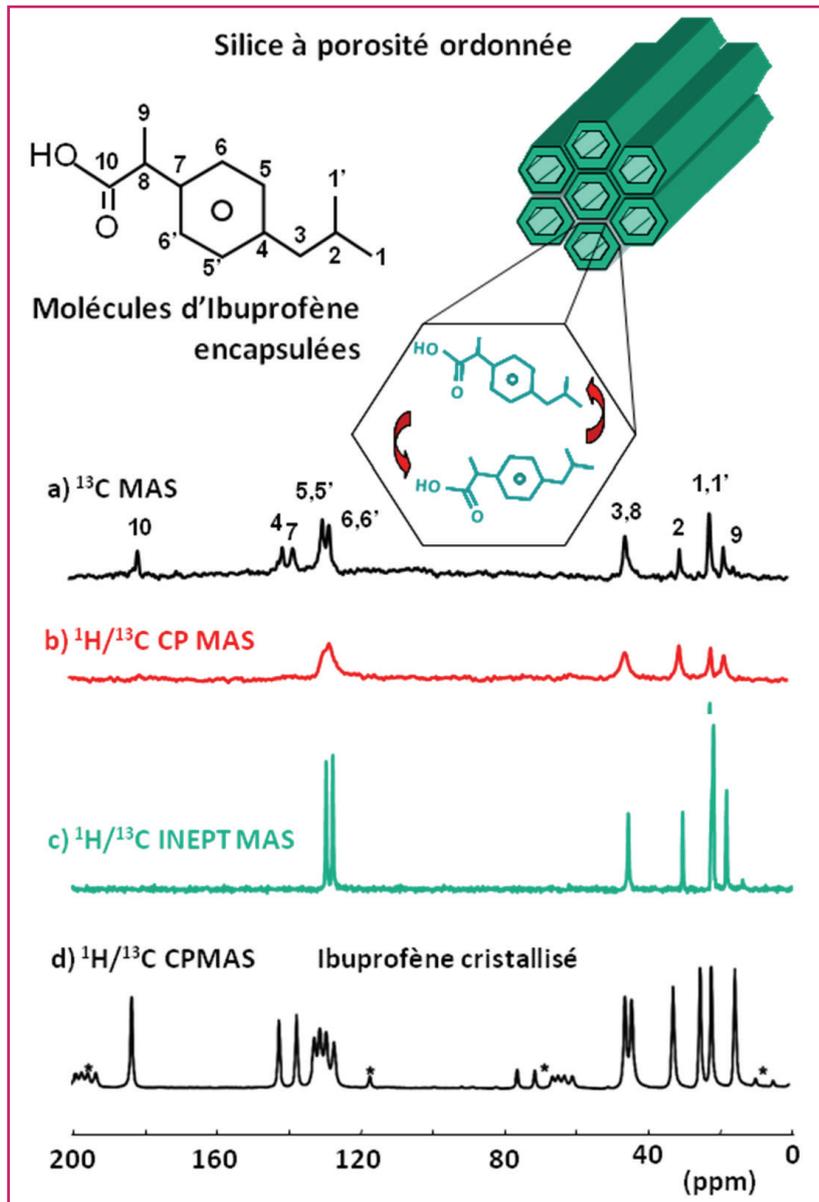


Figure 3 - Les silices mésoporeuses comme matrice-hôte pour le relargage de principes actifs.

Il est possible d'encapsuler dans des silices mésoporeuses de larges quantités de principes actifs hydrophobes (> 500 mg/g). Leur relargage en milieu biologique peut être contrôlé par une fonctionnalisation de surface qui va moduler les interactions hôte-invité et influencer la vitesse de relargage. La figure montre pour les molécules encapsulées une réponse spectrale très différente des mêmes molécules composant un réseau cristallin d'ibuprofène, traduisant une mobilité accrue due à des effets de confinement. Une utilisation astucieuse des interactions mises en jeu dans les séquences RMN multinucléaires  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  basées sur le couplage dipolaire  $D$  (qui agit à travers l'espace) ou le couplage scalaire  $J$  (qui lui agit à travers les liaisons) permet en fait de discriminer plusieurs populations de molécules selon leur mobilité : le spectre (a) est caractéristique de toutes les molécules d'ibuprofène encapsulées, alors que les spectres (b) et (c) distinguent deux populations selon leur mobilité, plus élevée pour (c) que pour (b). À remarquer que les carbones quaternaires, et donc non protonés, ne sont pas détectés dans le spectre CP (b) compte tenu des paramètres expérimentaux employés. Le symbole \* indique la présence de bandes de rotation liées à la rotation à l'angle magique, que l'on ne détecte que dans l'échantillon cristallin du fait de l'existence d'une anisotropie de déplacement chimique importante pour les sites de carbones de type  $\text{sp}^2$  (carbones aromatiques et groupe  $\text{C}=\text{O}$ ). Dans le cas des molécules encapsulées, leur mobilité permet une réduction de cette interaction, d'où l'absence de bandes de rotation pour la vitesse de rotation à l'angle magique utilisée.

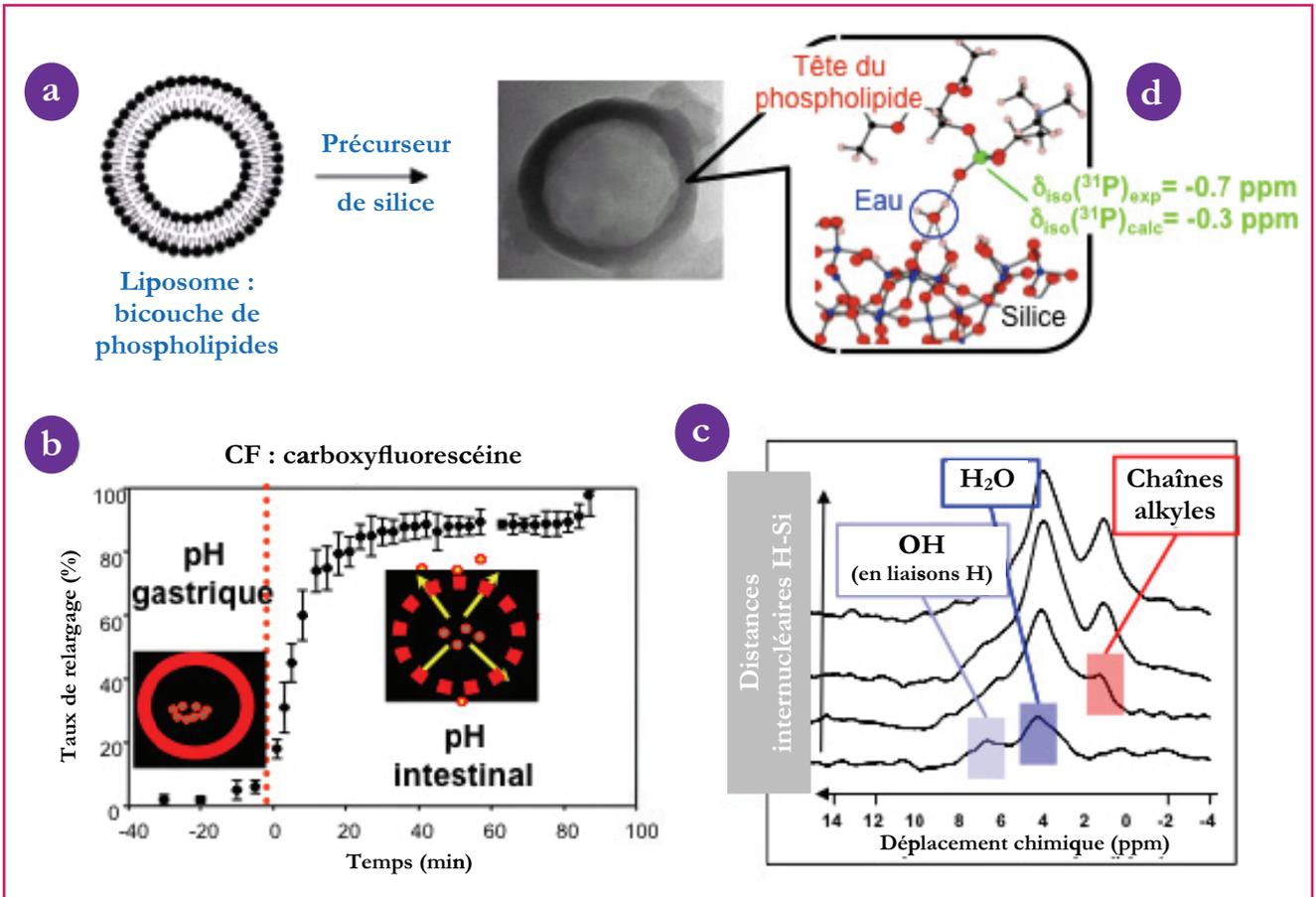


Figure 4 - Les liposils, des objets hybrides insolites.

Les liposils sont des liposomes recouverts d'une couche de silice amorphe (a) qui présentent d'intéressantes propriétés de relargage de substances organiques, modulées en fonction du pH (b). Une étude complète menée par RMN (c) a été combinée avec une étude de modélisation par dynamique moléculaire (d) afin de déterminer la façon dont le phospholipide interagit avec la surface de silice. La présence de molécules d'eau a dû être considérée pour rendre compte des données spectroscopiques, en particulier en termes de dynamique.

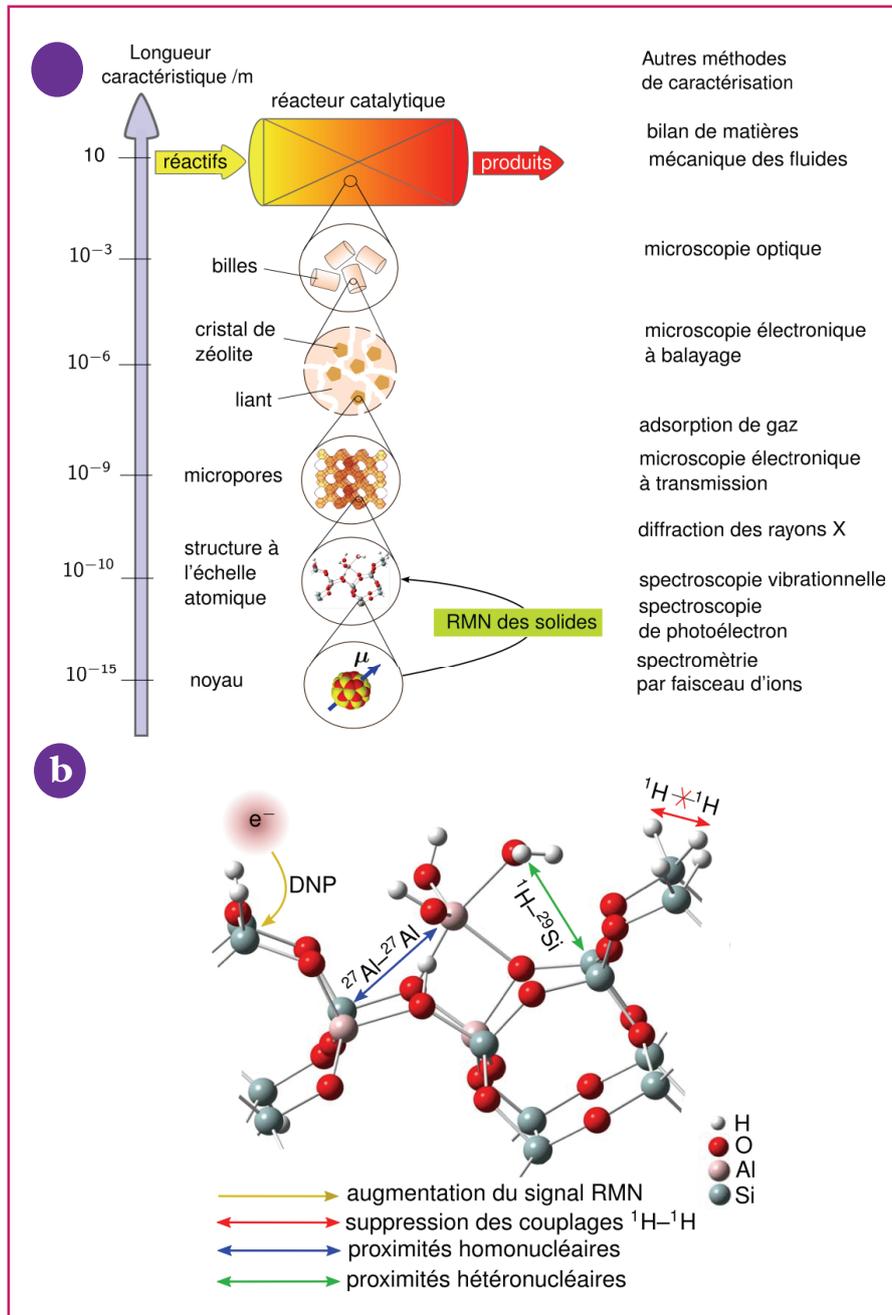


Figure 5 - Sites de surface d'un catalyseur hétérogène.

(a) Organisation des catalyseurs hétérogènes à base de zéolites aux différentes échelles spatiales : depuis l'échelle macroscopique jusqu'à l'échelle subatomique. Dans les réacteurs catalytiques, les cristaux de zéolite de 1 à 5  $\mu\text{m}$  sont dispersés au sein d'un matériau liant (argile, alumine, polymère...). Ce mélange est ensuite extrudé sous forme de billes de diamètre de l'ordre du millimètre. Ce matériau liant présente un réseau de macropores dont les diamètres sont compris entre 0,5 et 5  $\mu\text{m}$ . Les cristaux de zéolite comportent, eux, des micropores ayant des diamètres de l'ordre du nanomètre. En outre, la structure des zéolites présente des défauts tels que des sites aluminium extra-réseau. Différentes méthodes de caractérisation sont donc nécessaires pour décrire la structure de ces catalyseurs hétérogènes aux différentes échelles spatiales. En particulier, la spectroscopie RMN des solides permet d'obtenir des informations spécifiques sur la structure à l'échelle atomique, en observant les moments magnétiques des noyaux atomiques. (b) Sites de surface d'un catalyseur hétérogène. Il s'agit d'un agrandissement de la structure à l'échelle atomique présentée en (a). L'intérêt des principales méthodes de RMN des solides pouvant être employées pour l'étude des catalyseurs hétérogènes est illustré pour une surface de zéolite HY comportant une espèce aluminium extra-réseau,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+-\text{H}_2\text{O}$ . Des expériences RMN bidimensionnelles homo- et hétéronucléaires ont permis de mieux comprendre la structure de ce catalyseur et de préciser en particulier la structure des sites Al extra-réseau, qui influent sur l'activité catalytique des zéolites. La structure présentée sur cette figure a été optimisée par des calculs DFT, qui ont permis de prédire les déplacements chimiques isotropes  $^{27}\text{Al}$ , et qui ont pu être comparés aux valeurs expérimentales, extraites d'expériences RMN multidimensionnelles.