

Mesure par RMN de la diffusion des espèces absorbées

Flavien Guenneau

Sorbonne Université, CNRS, Collège de France
Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, LCMCP,
4 place Jussieu, F-75005, Paris, France

Diffusion et transport dans les poreux

■ Nombreux domaines d'application



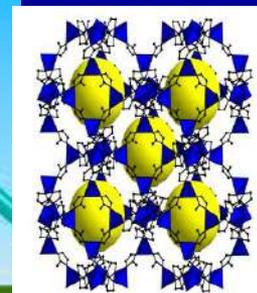
Zéolithe

Catalyse hétérogène

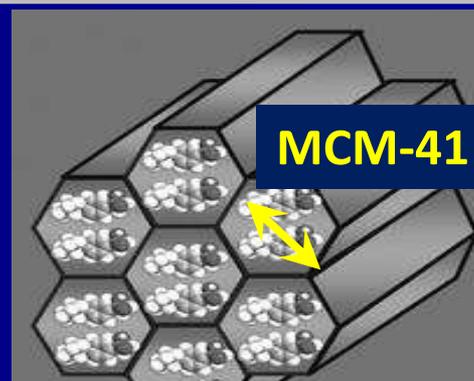


MOF

Stockage du CO₂



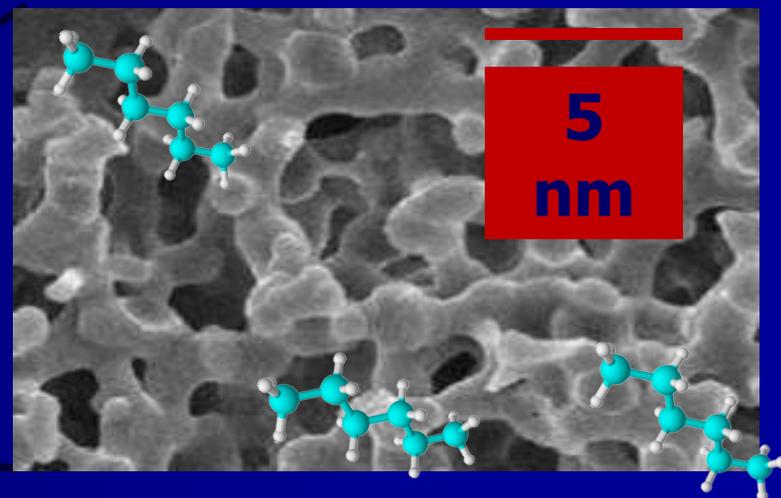
Encapsulation et
vectorisation de principes
pharmaceutiques



MCM-41

Diffusion et transport dans les poreux

■ Accès à l'échelle nanométrique

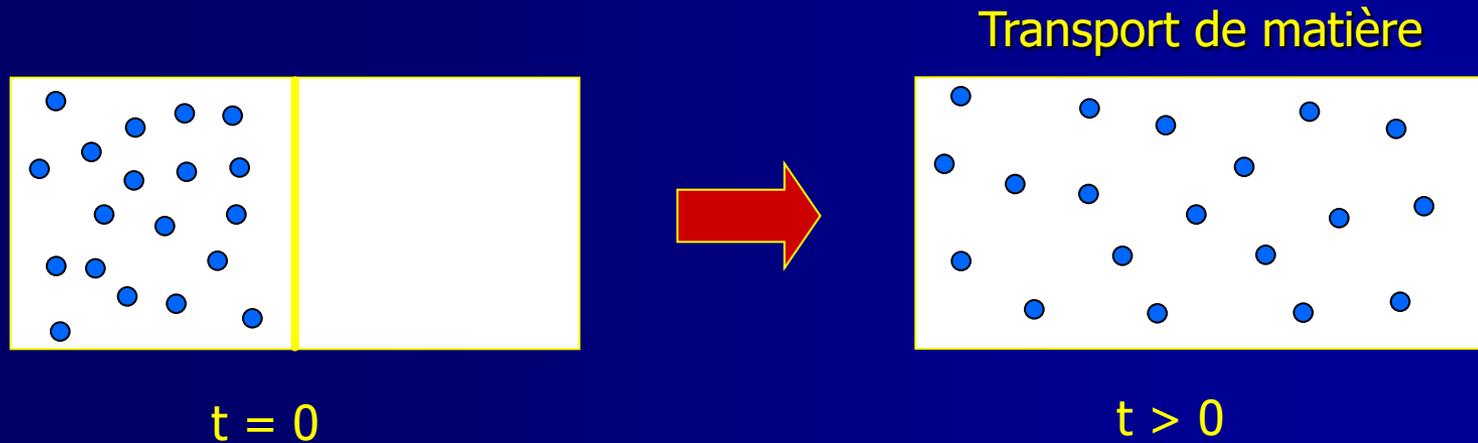


Déplacement moléculaire influencé par:

- Géométrie des pores
- Interactions molécule/pore
- Etc...

Echelle
NANOMETRIQUE

Diffusion ?

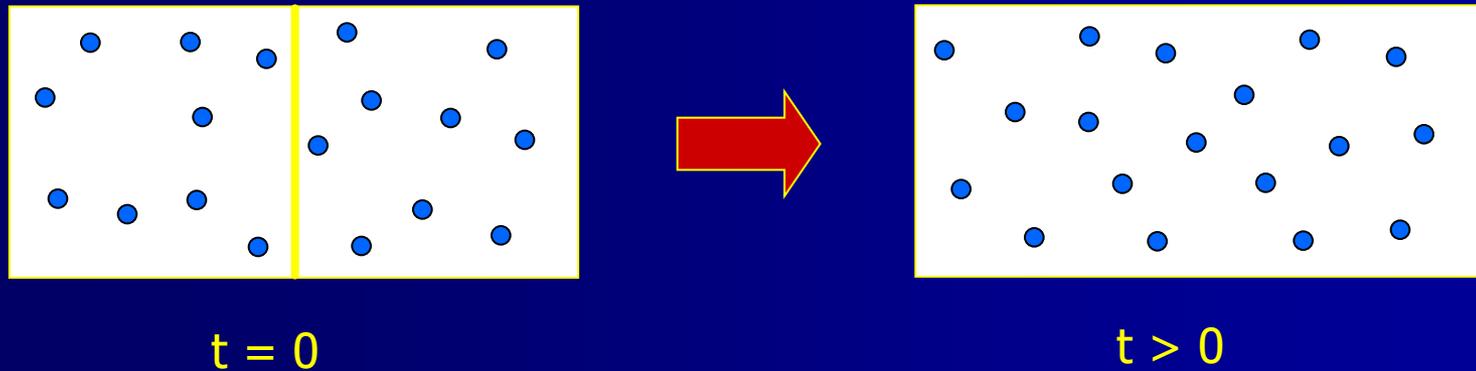


Processus hors-équilibre

■ 2^{ème} loi de Fick :
$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_t \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (1 \text{ dimension})$$

– D_t : coefficient de diffusion de transport.

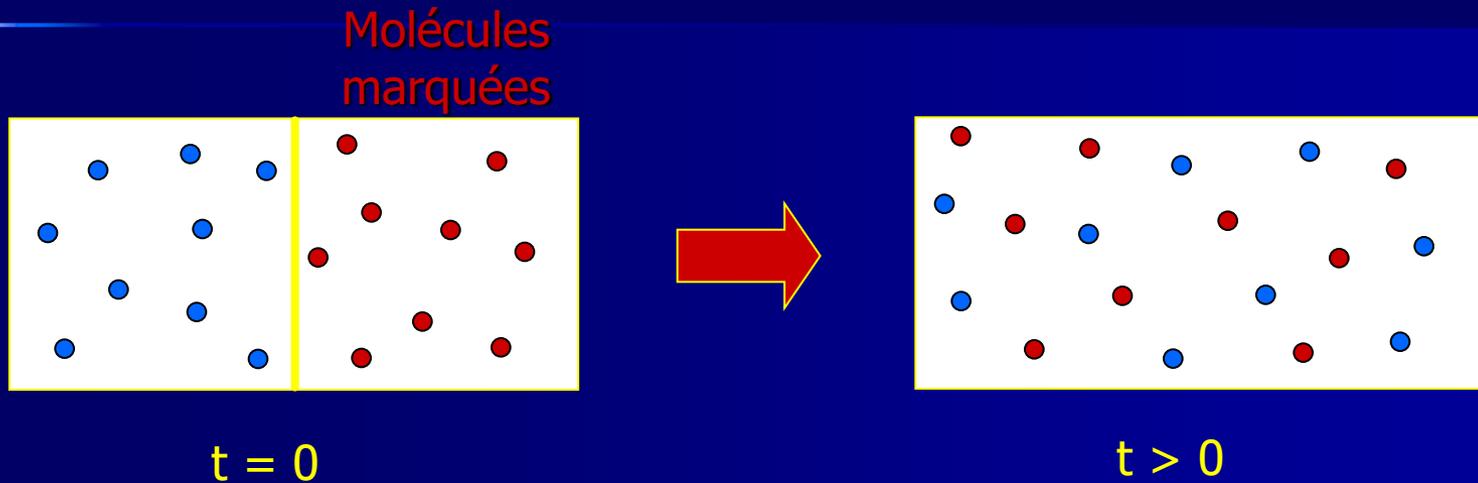
Diffusion ?



Systeme à l'équilibre

- Macroscopiquement rien ne change : $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$

Diffusion ?



Systeme à l'équilibre

■ Macroscopiquement rien ne change : $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$

■ Microscopiquement : $\frac{\partial c}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$

– D_s : coefficient d'autodiffusion

Détermination expérimentale de D_s

- Pour mesurer D_s , il faut :
 - ① marquer les molécules,
 - ① pouvoir détecter le déplacement des molécules marquées dans le temps,
 - ② résoudre l'équation de diffusion en tenant compte des conditions aux limites,
 - ③ ajuster l'équation obtenue aux données expérimentales avec D_s en paramètre.

① Marquage et détection

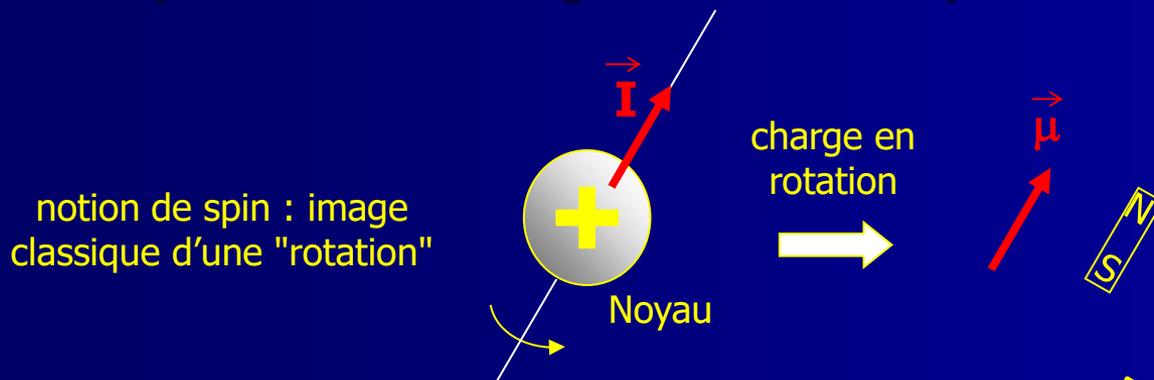
- Isotopes radioactifs (^3H p. ex.)
→ mesure de la radioactivité
- Isotopes stables (^2H p. ex.)
→ pesée, RMN/IRM
- Groupements fluorescents (fluorophores)
→ microscopie CLS (confocal laser scanning)
- ...
- Phase de l'aimantation nucléaire
→ RMN à gradients de champ pulsés (PFG)

① Marquage et détection (techniques)

	Non-Equilibrium		Equilibrium
	transient	stationary	
macroscopic	<p>Sorption/Desorption</p> <p>Frequency Response</p> <p>Zero Length Column</p> <p>IR-FR</p> <p>Positron Emission Profiling (PEP)</p> <p>Temporal Product Analysis (TAP)</p> <p>IR Spectroscopy</p>	<p>Membrane-Permeation</p> <p>Effectiveness Factor in Chemical Reactions</p>	<p>Tracer Sorption/Desorption</p> <p>Tracer ZLC</p>
mesoscopic	<p>IR Microscopy</p>	<p>Single-Crystal-Permeation</p>	<p>Tracer-IR-Microscopy</p>
microscopic	<p>Interference Microscopy</p>		<p>Pulsed Field Gradient NMR (PFG NMR)</p> <p>Stray Field Gradient NMR (SFG NMR)</p> <p>Quasi-Elastic Neutron Scattering (QENS)</p>

RMN et spin nucléaire

- Propriété de **spin** du noyau



- Moment **angulaire** de spin \vec{I}
- Noyau chargé \Leftrightarrow moment **magnétique** de spin $\vec{\mu}$ associé

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I}$$

γ = **rapport gyromagnétique**, caractéristique d'un noyau donné

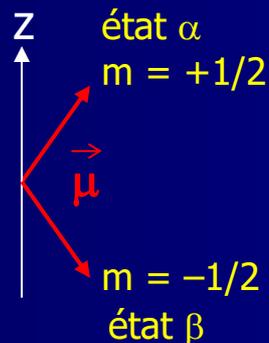
Quantification du spin

- Projection sur l'axe z (direction de B_0)

$$\mu_z = \gamma \mathbf{I}_z = \gamma \hbar m$$

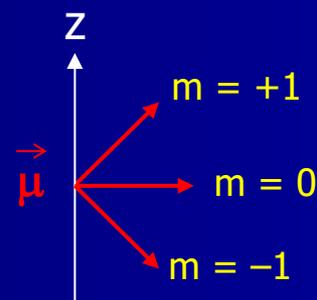
- m = nombre quantique magnétique, **$(2I + 1)$ valeurs possibles**

Exemple d'un noyau ^1H : $I = 1/2$



2 états (notés α et β)

Exemple d'un noyau ^2H : $I = 1$



3 états

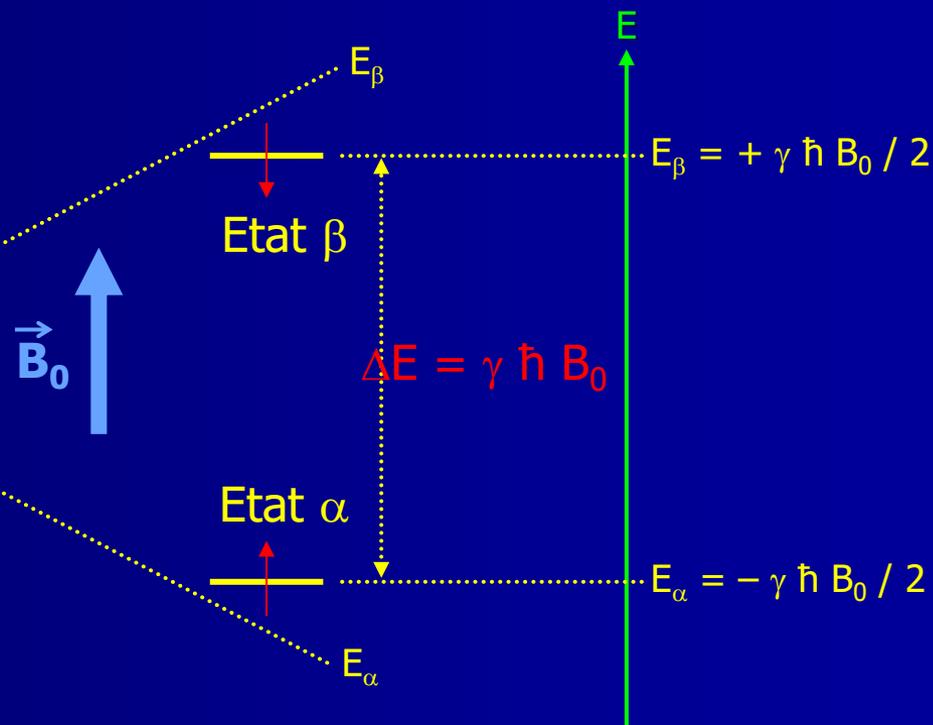
Effet Zeeman

■ Cas d'un spin $I = 1/2$ (^1H p.ex.)

■ **champ magnétique nul** : états **dégénérés**

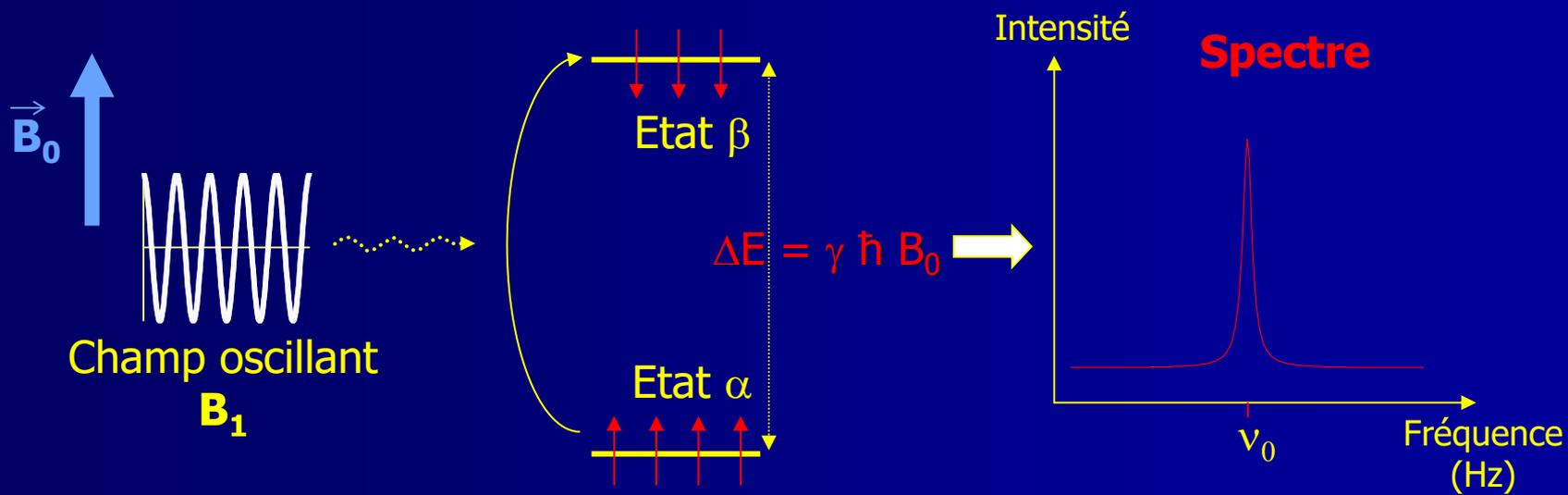


■ **levée de dégénérescence par \vec{B}_0**



Transition de spin

- Application d'une onde magnétique : champ magnétique oscillant B_1



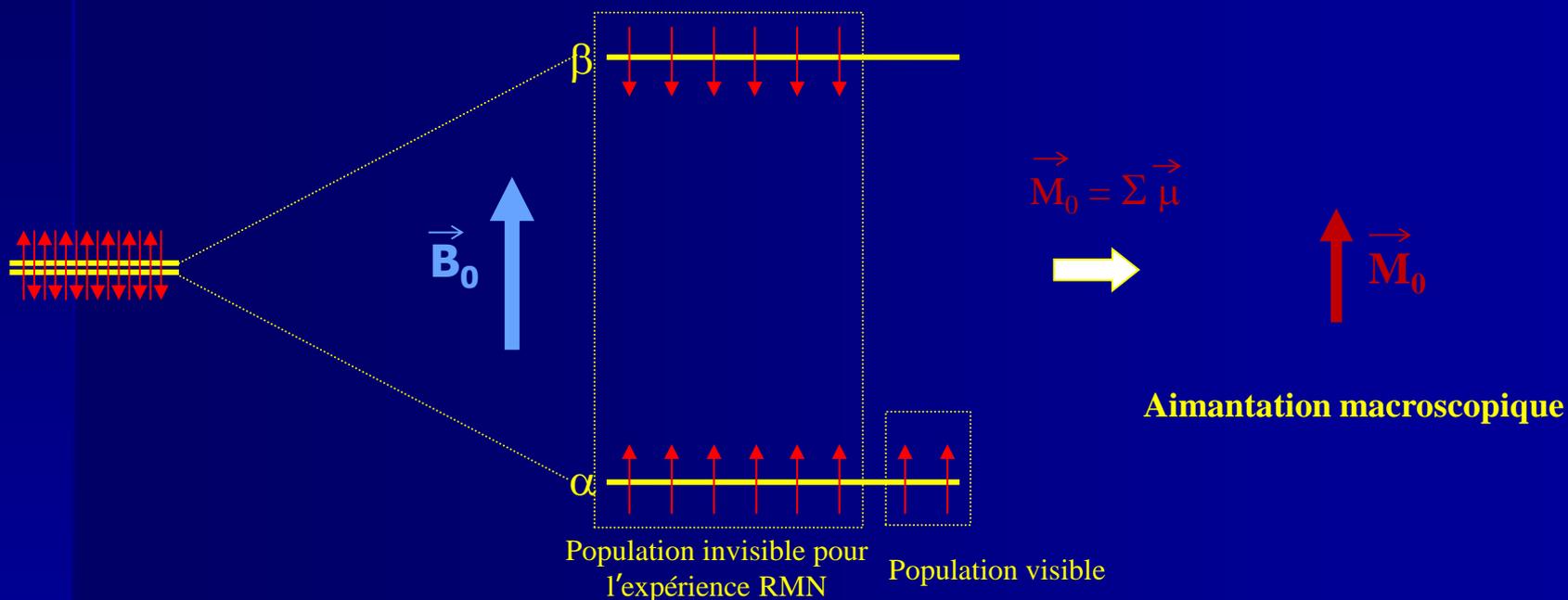
relation de Bohr $\Delta E = h \nu_0 = \hbar \gamma B_0$

- Fréquence de Larmor :

$$\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$$

RMN et sensibilité

■ Aimantation résultante



Faible différence de population entre les niveaux de spin

➔ La RMN est une technique spectroscopique **peu sensible** !

Propriétés magnétiques de quelques noyaux

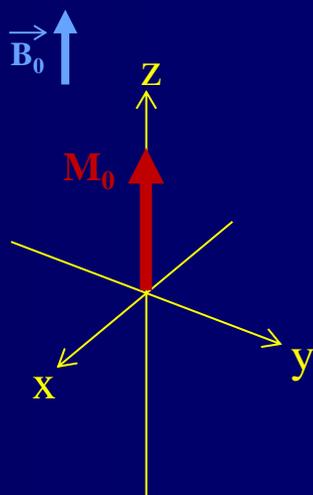
- Sensibilité RMN dépend de γ + abondance naturelle du noyau

	Noyau	Nombre de spin nucléaire I	Rapport gyromagnétique γ (rad T ⁻¹ s ⁻¹)	Abondance naturelle (%)
H {	¹ H	1/2	26,752 × 10 ⁷	99,98
	² H	1	4,107 × 10 ⁷	0,02
C {	¹² C	0		98,9
	¹³ C	1/2	6,728 × 10 ⁷	1,11
N {	¹⁴ N	1	1,934 × 10 ⁷	99,63
	¹⁵ N	1/2	-2,713 × 10 ⁷	0,37
O {	¹⁶ O	0		99,76
	¹⁷ O	5/2	-3,628 × 10 ⁷	0,04
F	¹⁹ F	1/2	25,162 × 10 ⁷	100
P	³¹ P	1/2	10,839 × 10 ⁷	100

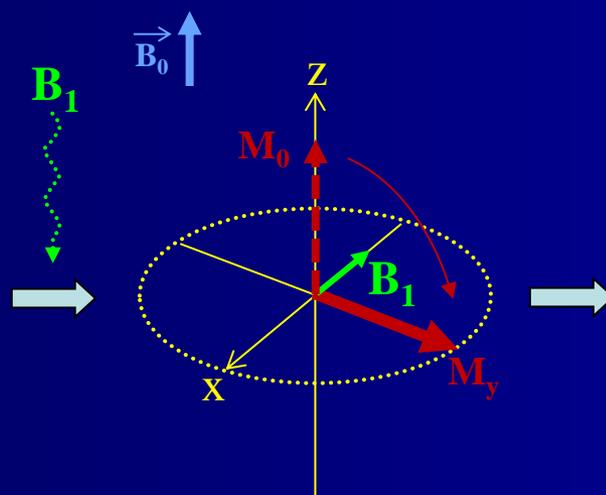
Aimantation nucléaire

■ Modèle vectoriel

1) Equilibre

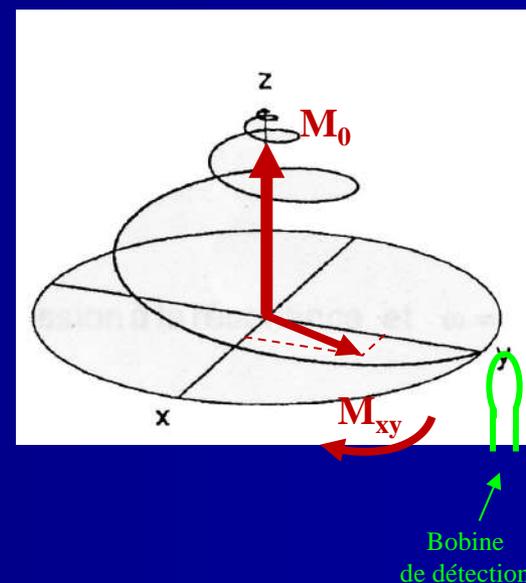


2) Impulsion B_1



Création d'une
 aimantation
 transversale M_{xy}

3) Acquisition du signal

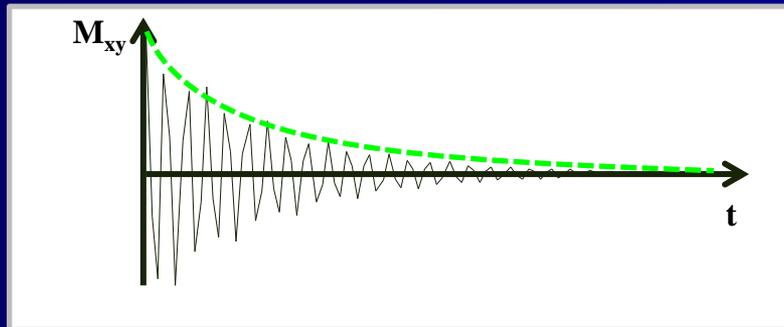


Retour à l'équilibre :
 mouvement de
précession de M_{xy}

Relaxation de l'aimantation

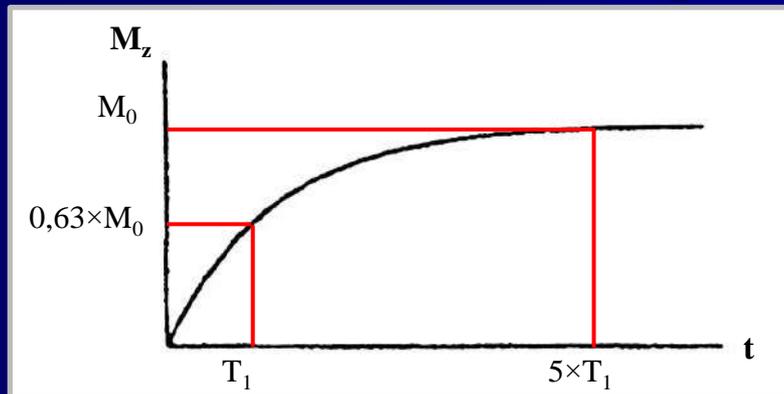
■ Retour à l'équilibre

– Disparition de M_{xy} : T_2



$$M_{xy} = M_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right)$$

– Reconstruction de M_z : T_1



$$M_z = M_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right)\right)$$

① Marquage et détection : PFG

- Champ magnétique B_0 homogène :

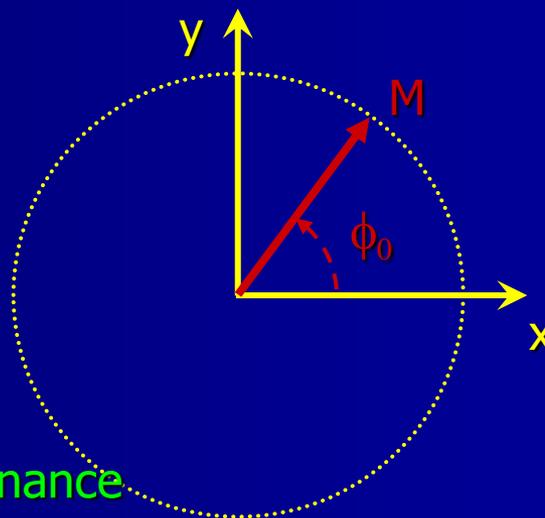
$$\omega_0 = \gamma B_0$$

- ω_0 : fréquence (pulsation) de Larmor
- γ : rapport gyromagnétique du noyau

- Précession de l'aimantation transversale :

$$\phi_0 = \omega_0 t = \gamma B_0 t$$

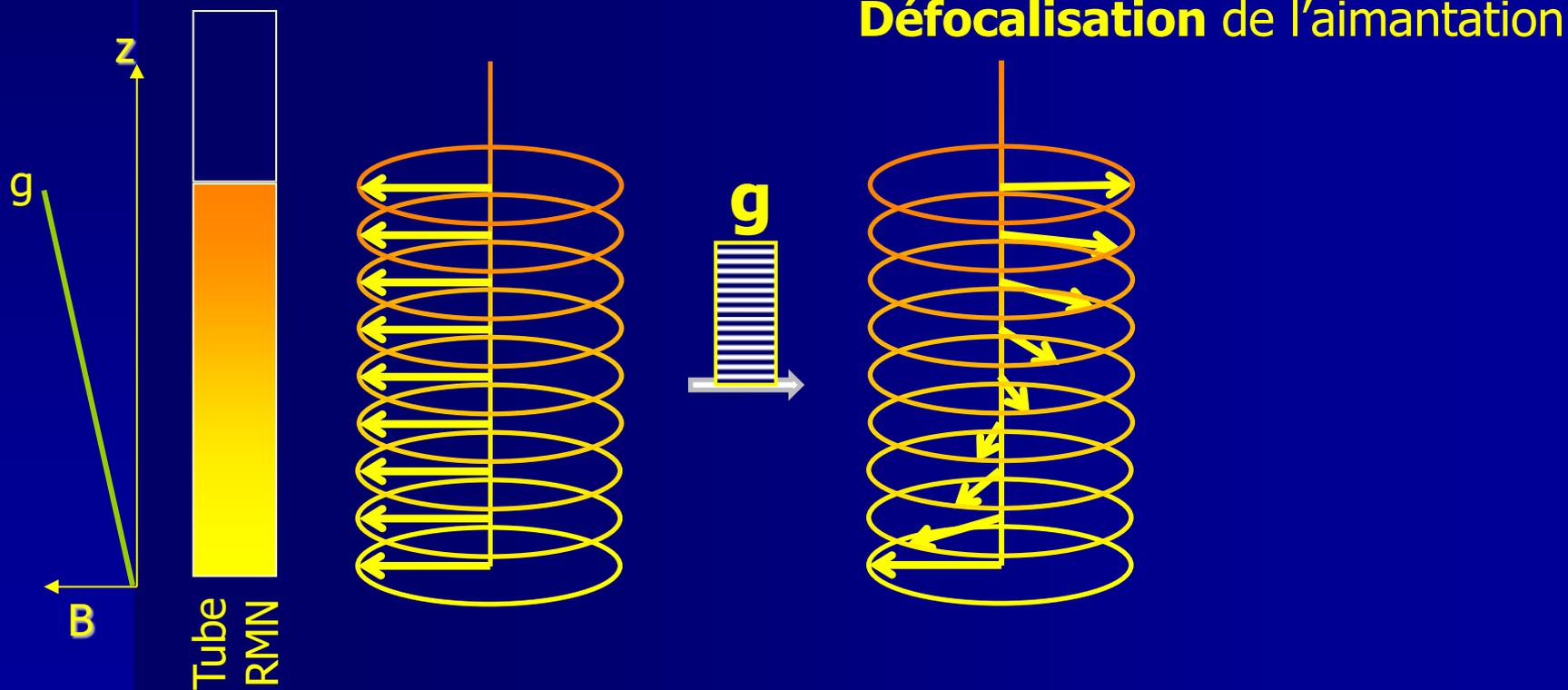
$$\begin{aligned} \mathbf{M} &= M_x + i M_y \\ &= M_0 \exp(i\phi_0) \end{aligned}$$



Facteur de phase

A la résonance

① Marquage et détection : PFG



① Marquage et détection : PFG

■ Gradient de champ g_z selon B_0 :

$$\omega_0 = \gamma(B_0 + g_z \cdot z)$$

Fréquence dépendant de z

$$\phi = \gamma(B_0 + g_z \cdot z)t$$

t : durée d'application du gradient

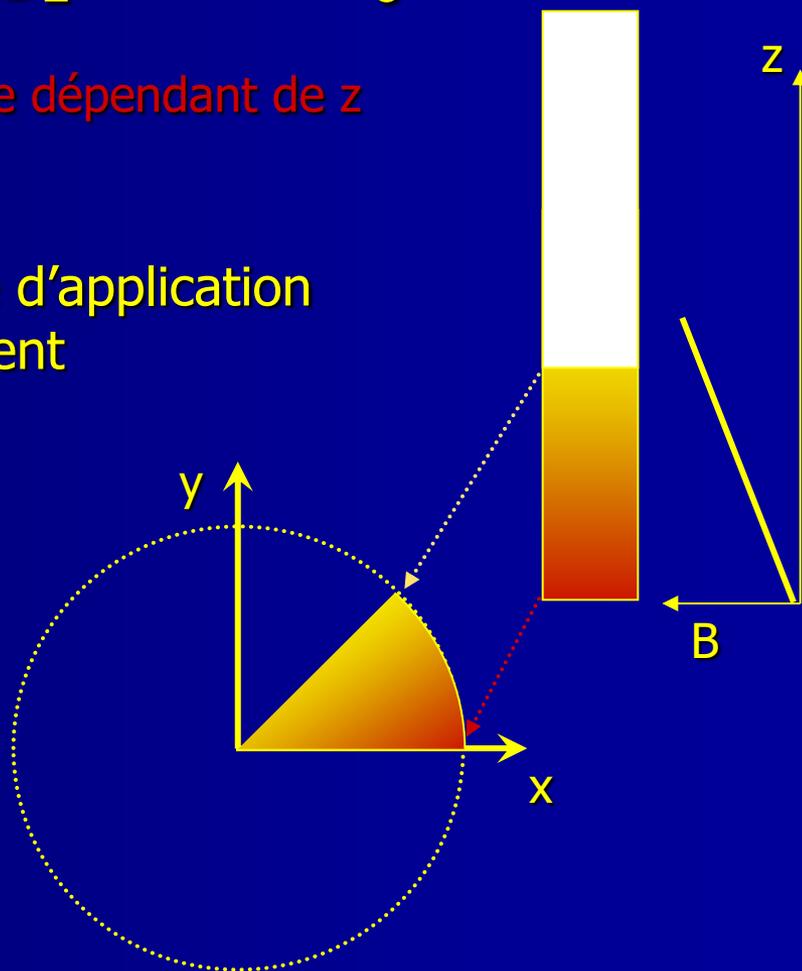
$$= \cancel{\phi_0} + \phi(z)$$

Pour chaque position selon z :

$$m(z) = m_x(z) + i m_y(z)$$

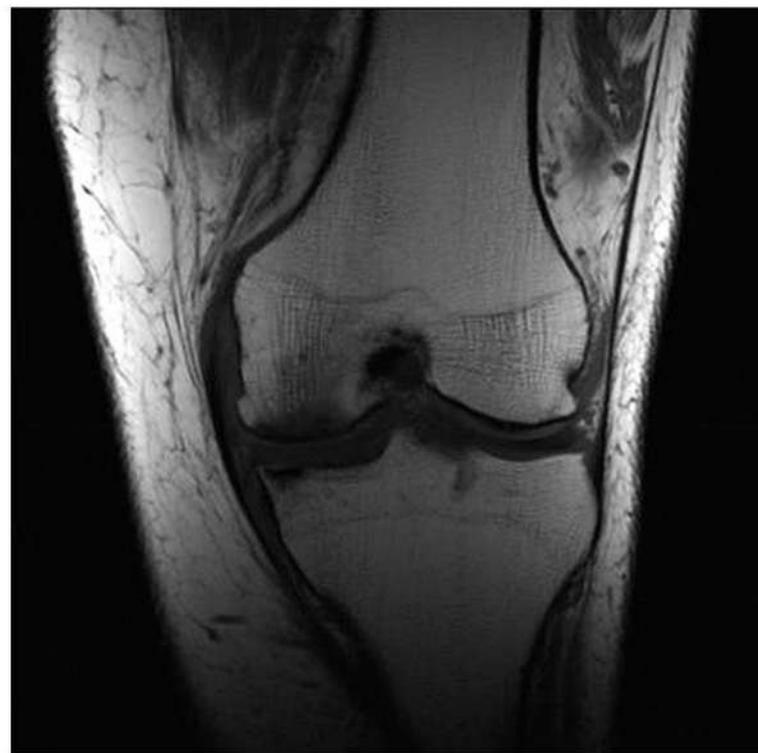
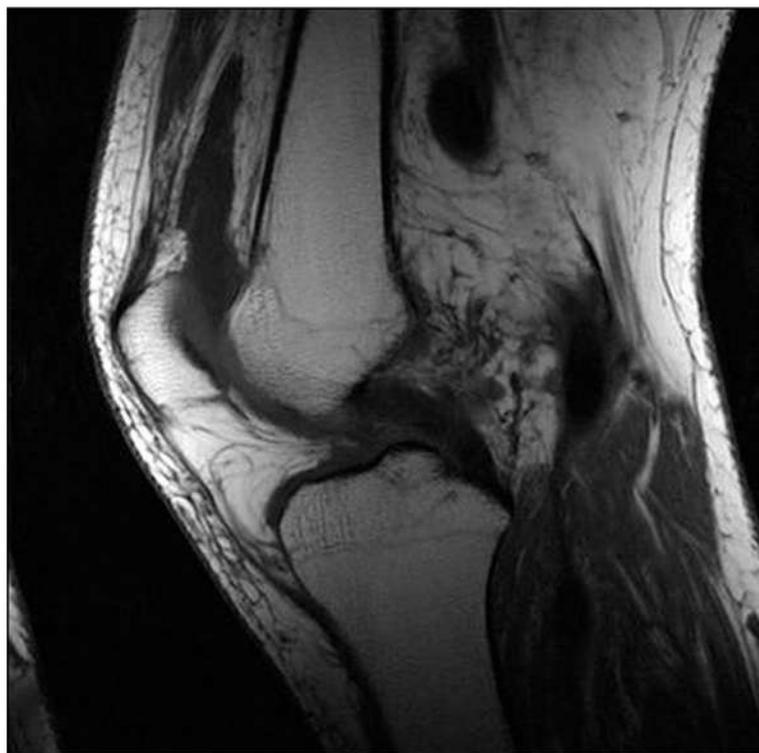
$$= m_0(z) \cdot \exp(i\phi(z))$$

Facteur de phase dépendant de z



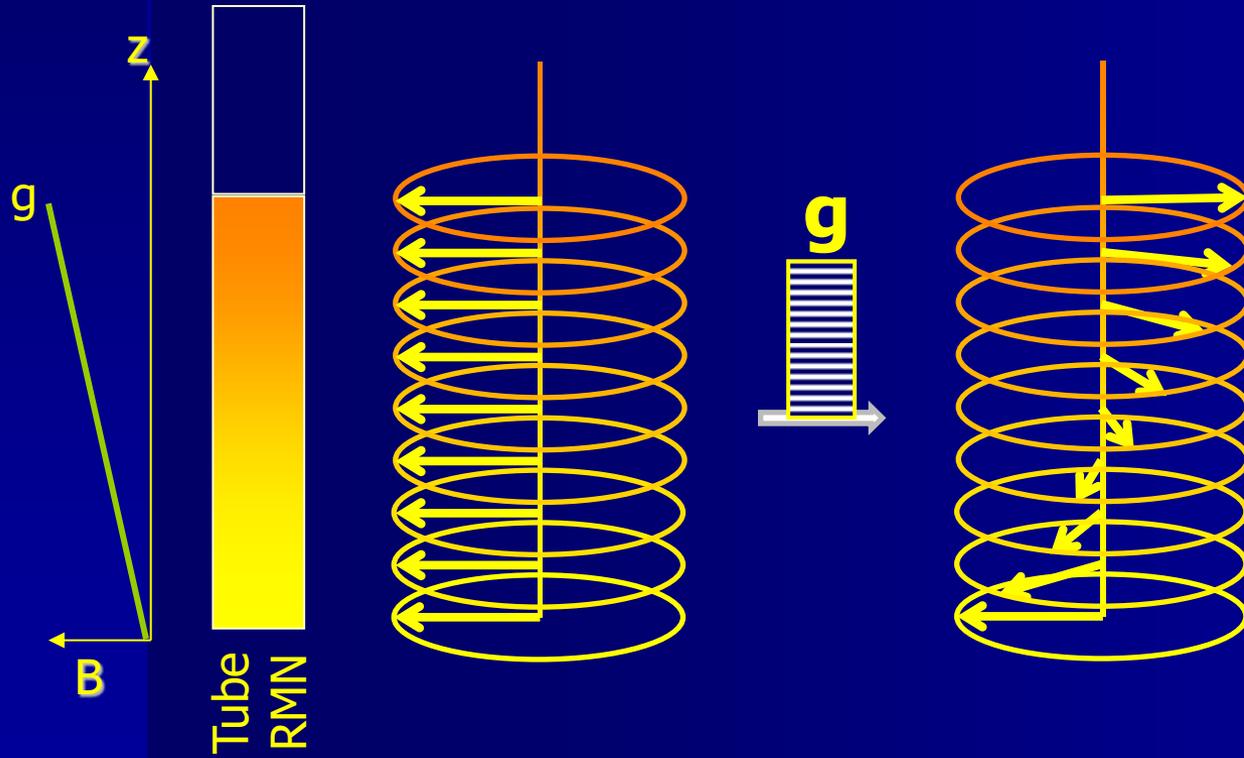
Imagerie de Résonance Magnétique

- Gradients selon 3 axes

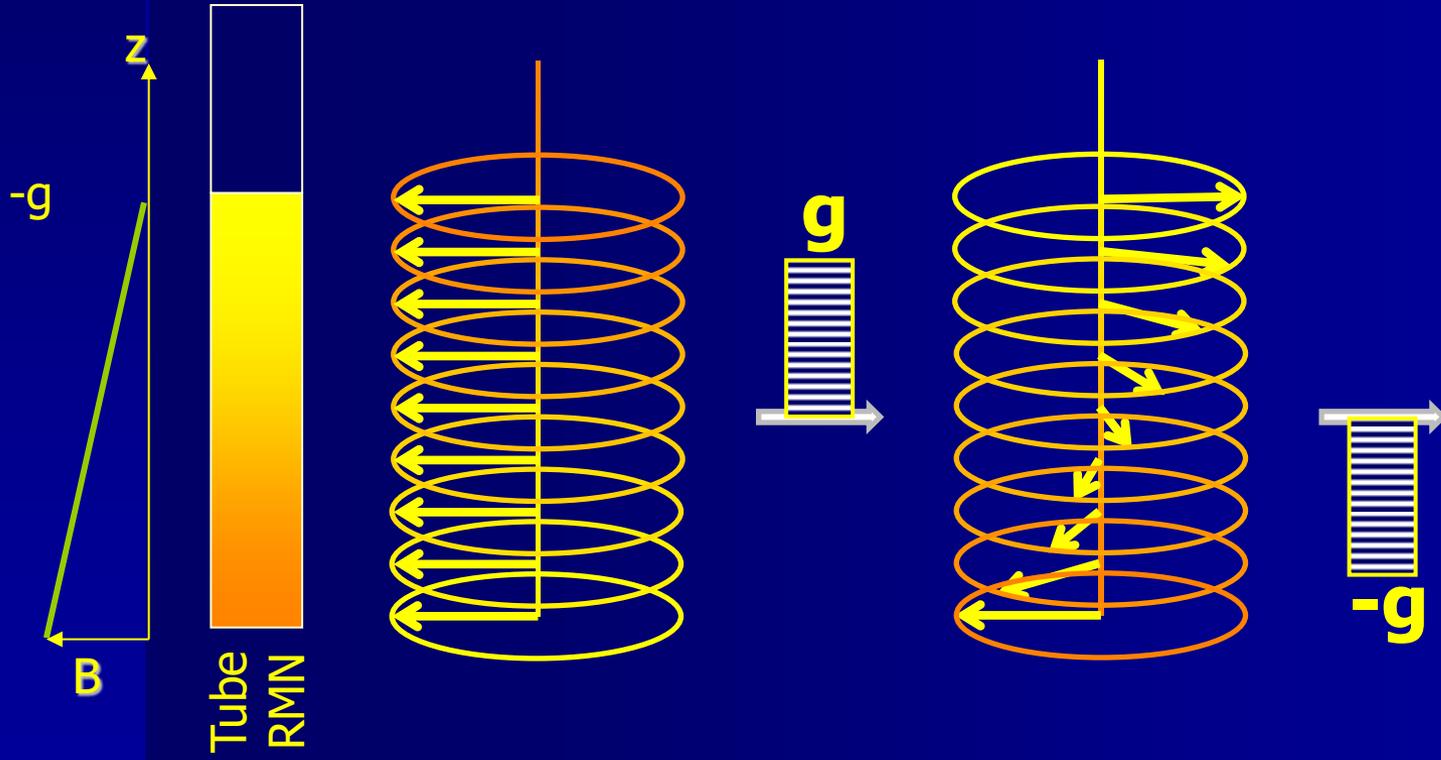


Coupes sagittale et coronale du genou en séquence d'écho de spin pondérée T1

① Marquage et détection : PFG

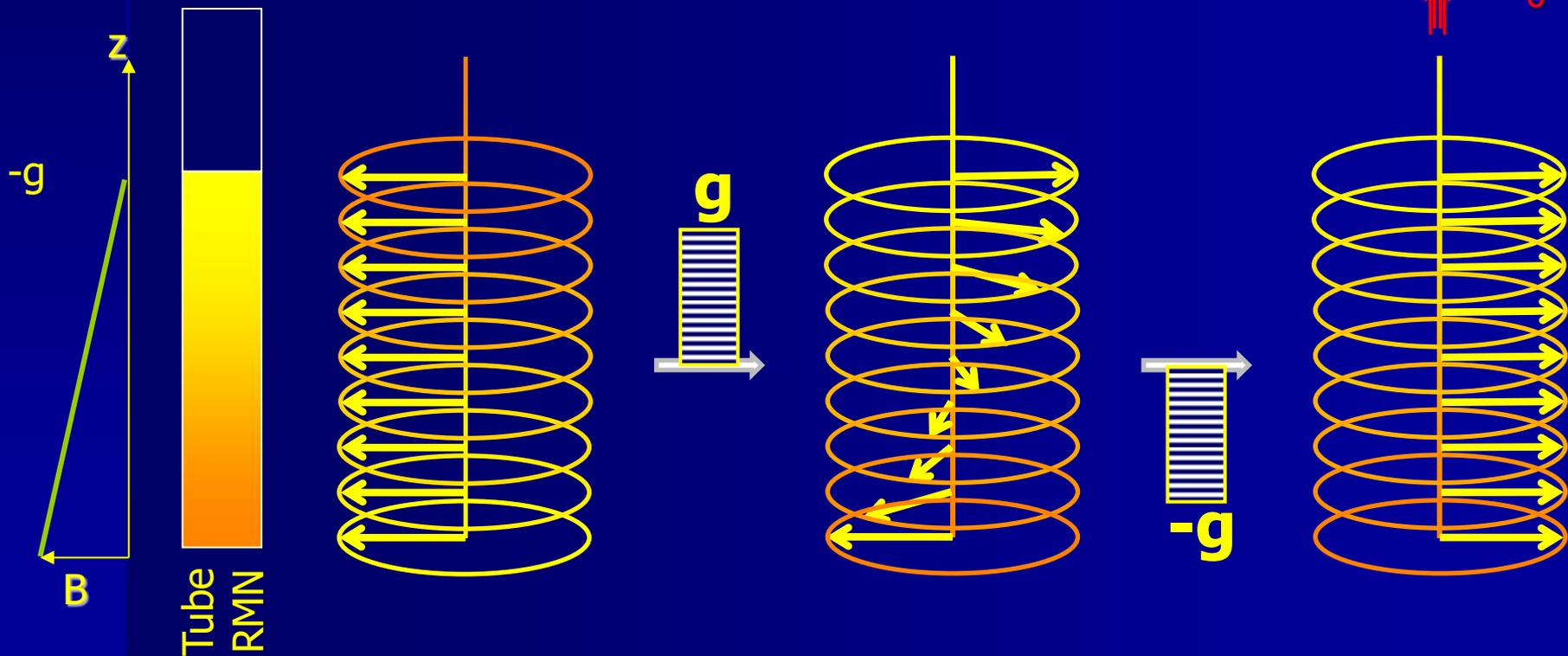


① Marquage et détection : PFG

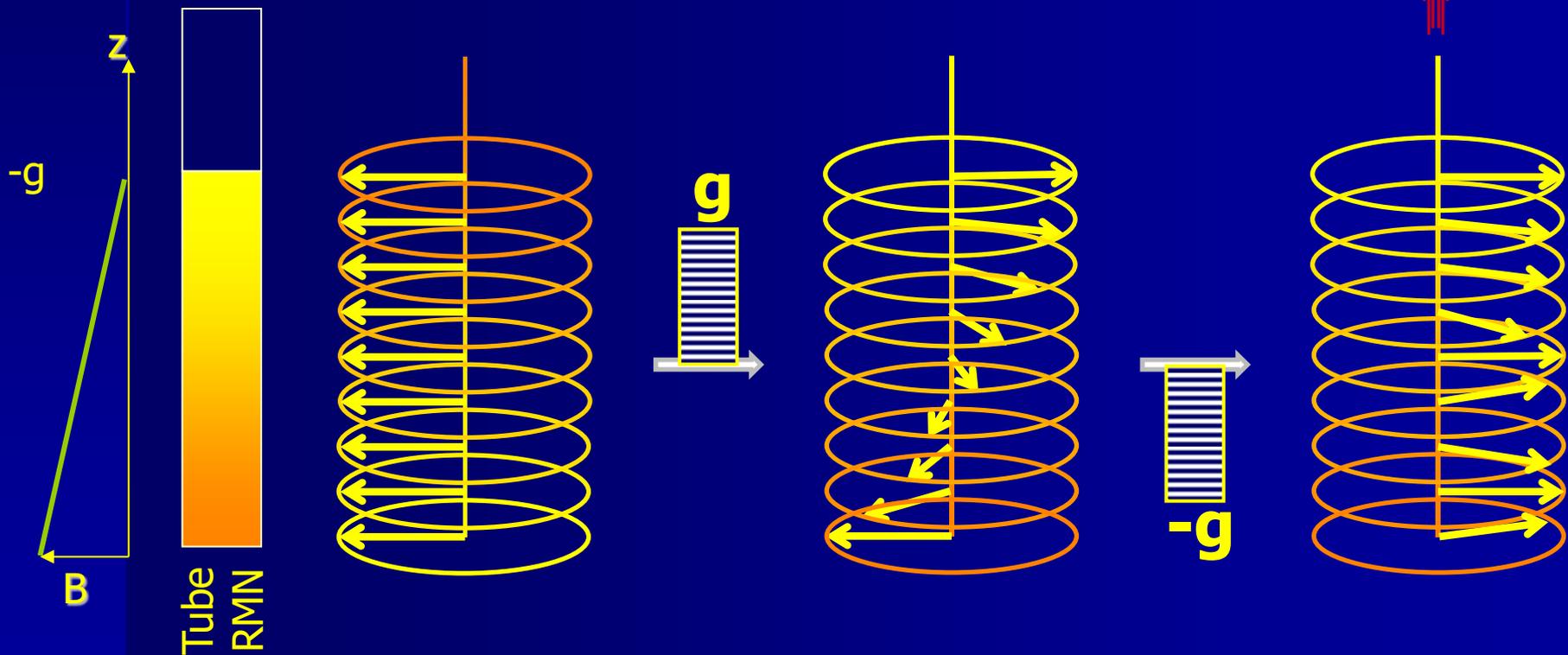


① Marquage et détection : PFG

Refocalisation de l'aimantation
 = Echo de gradient

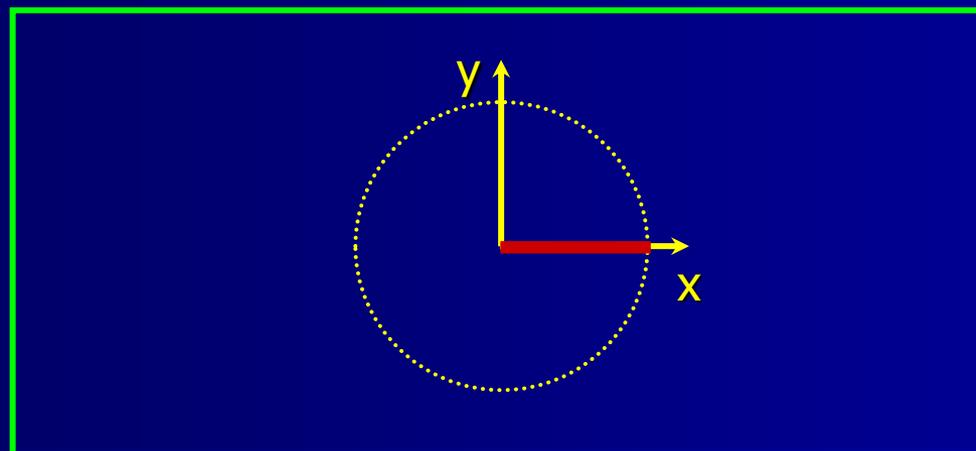
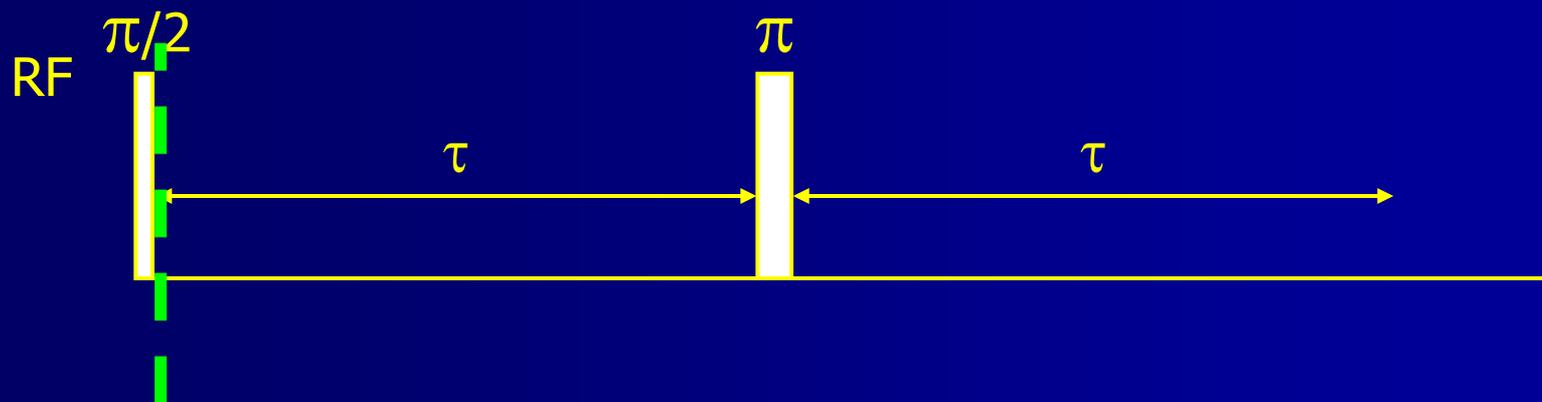


① Marquage et détection : PFG

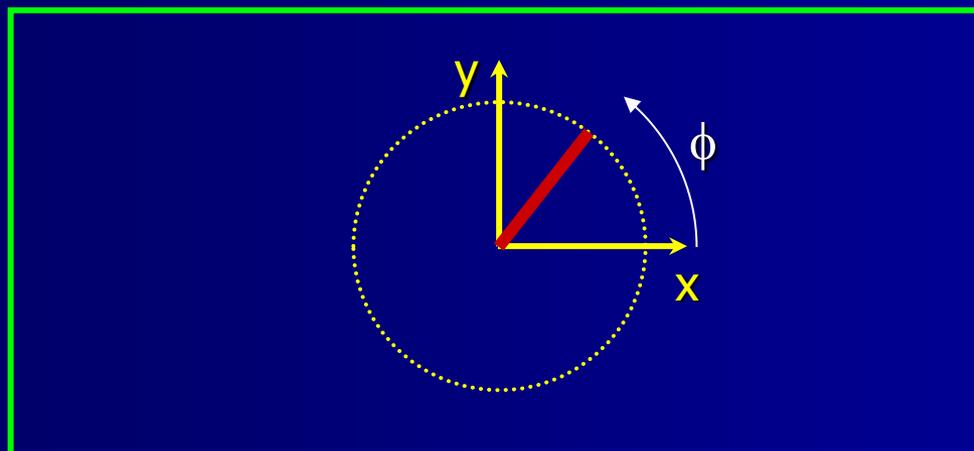
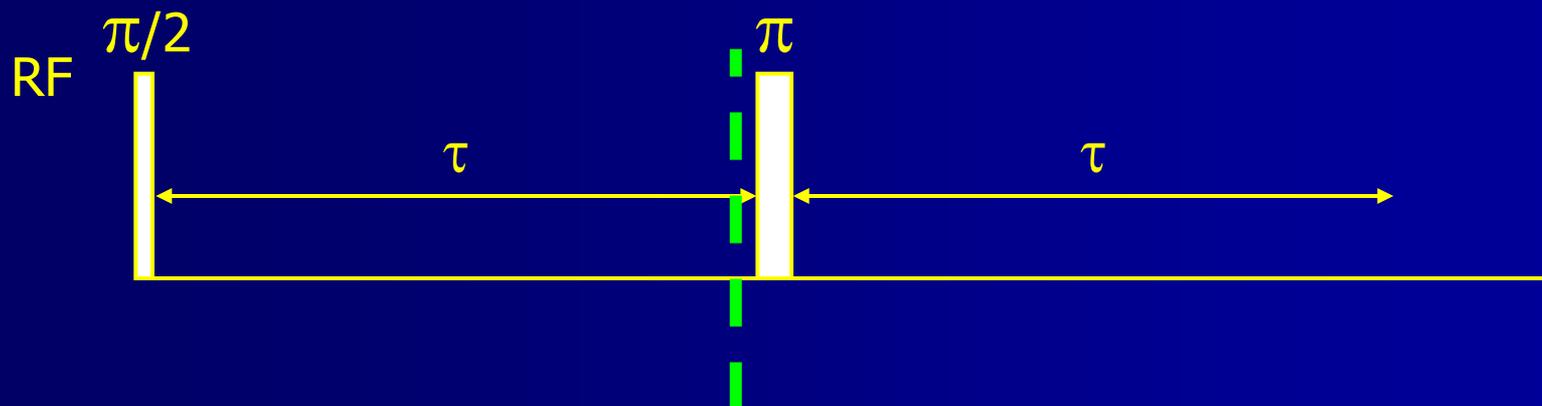


Mouvement des spins
 = Echo atténué

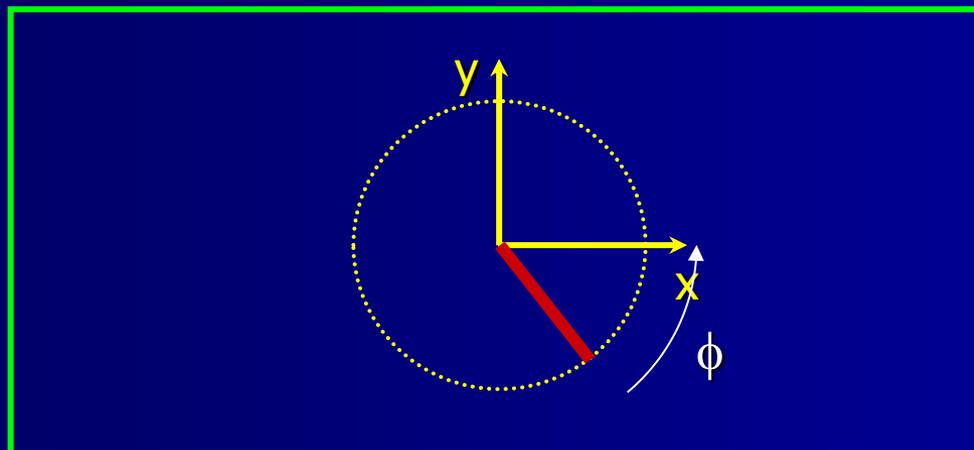
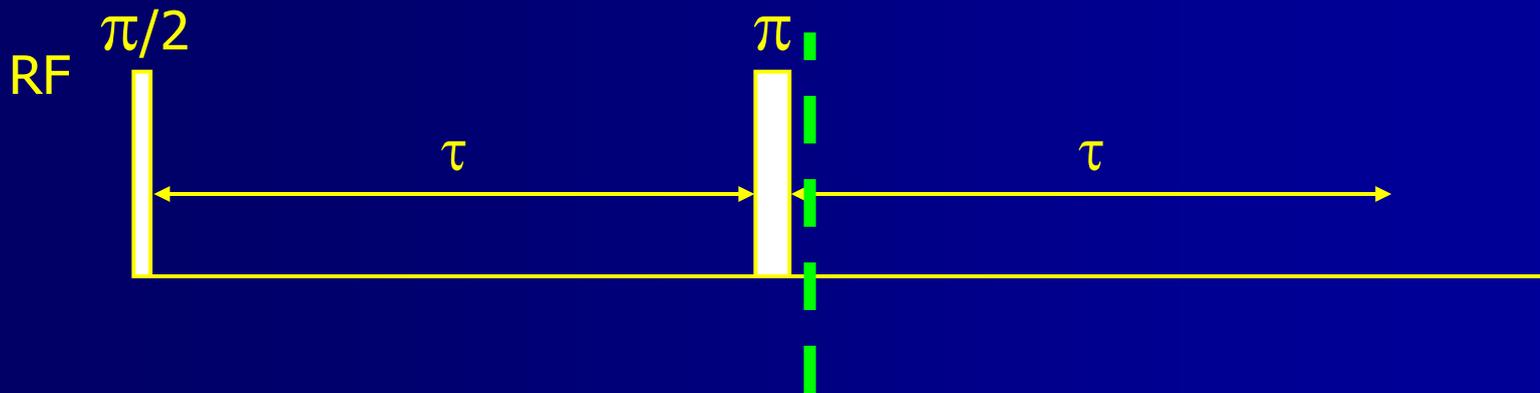
① Marquage et détection : Echo de spin



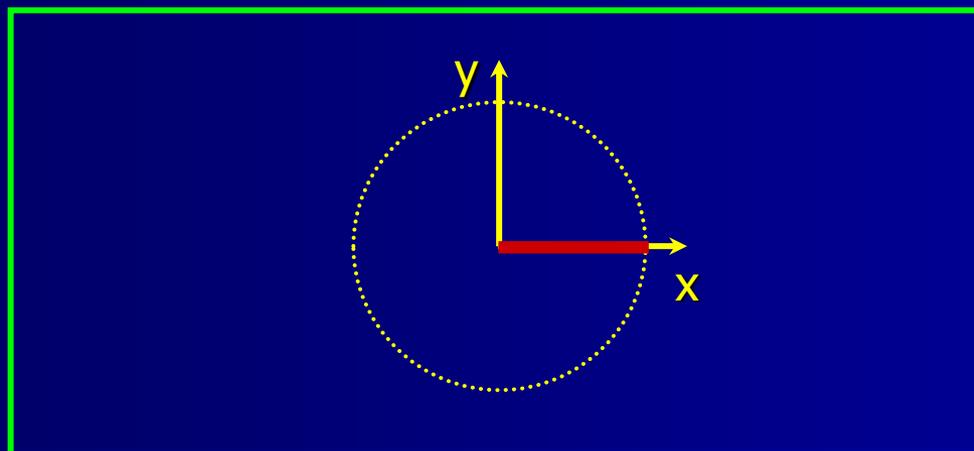
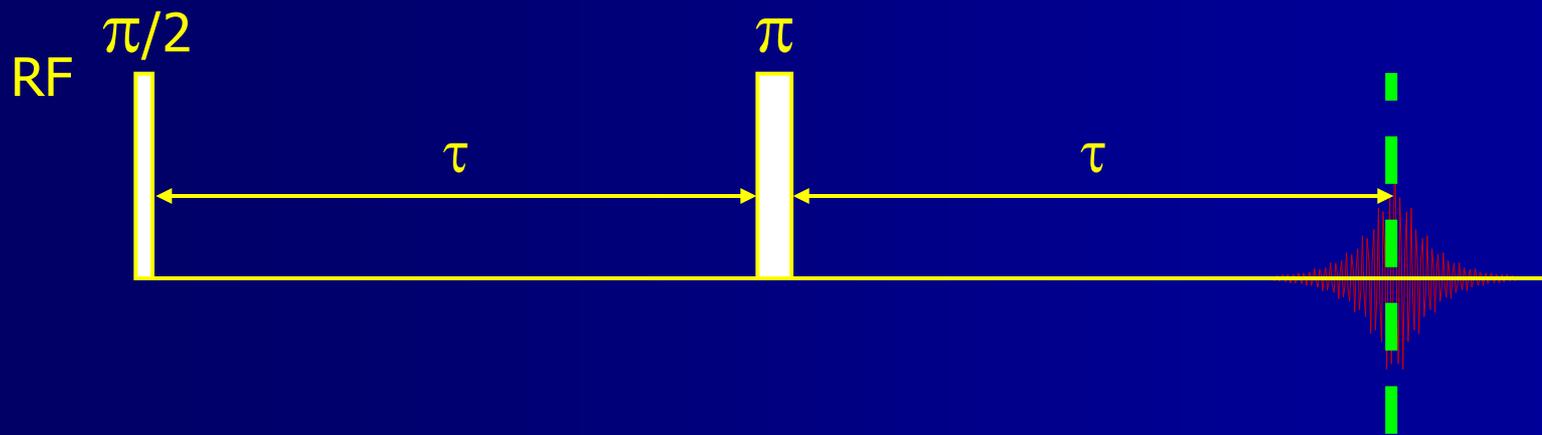
① Marquage et détection : Echo de spin



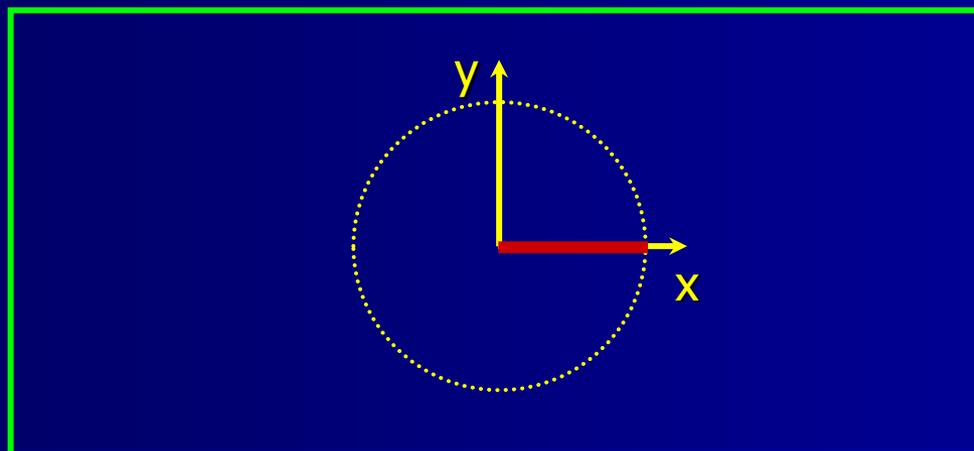
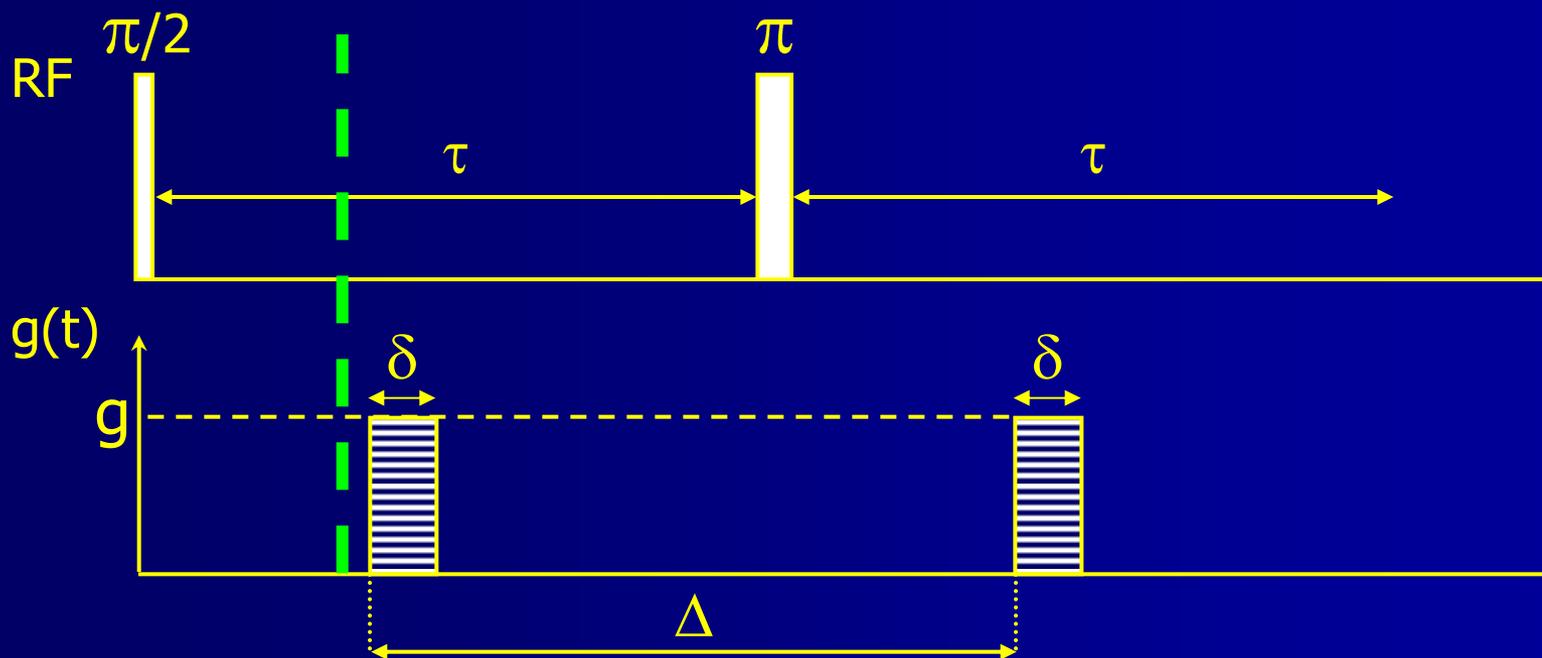
① Marquage et détection : Echo de spin



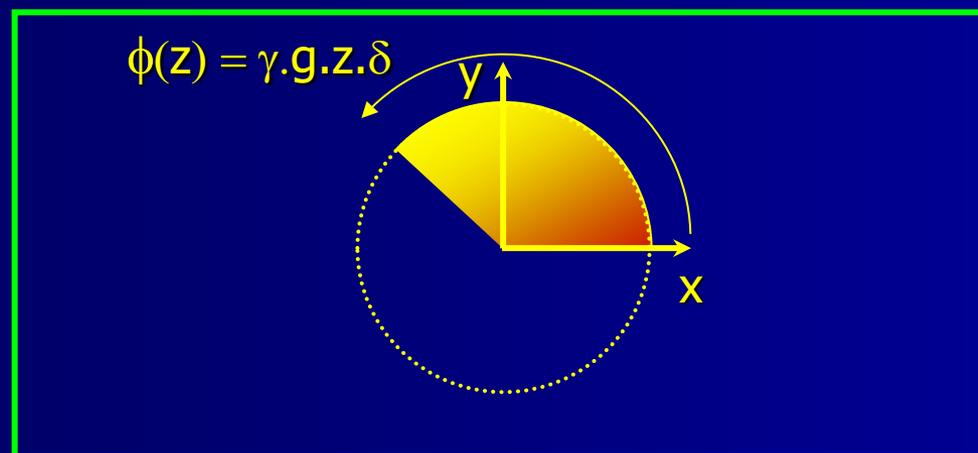
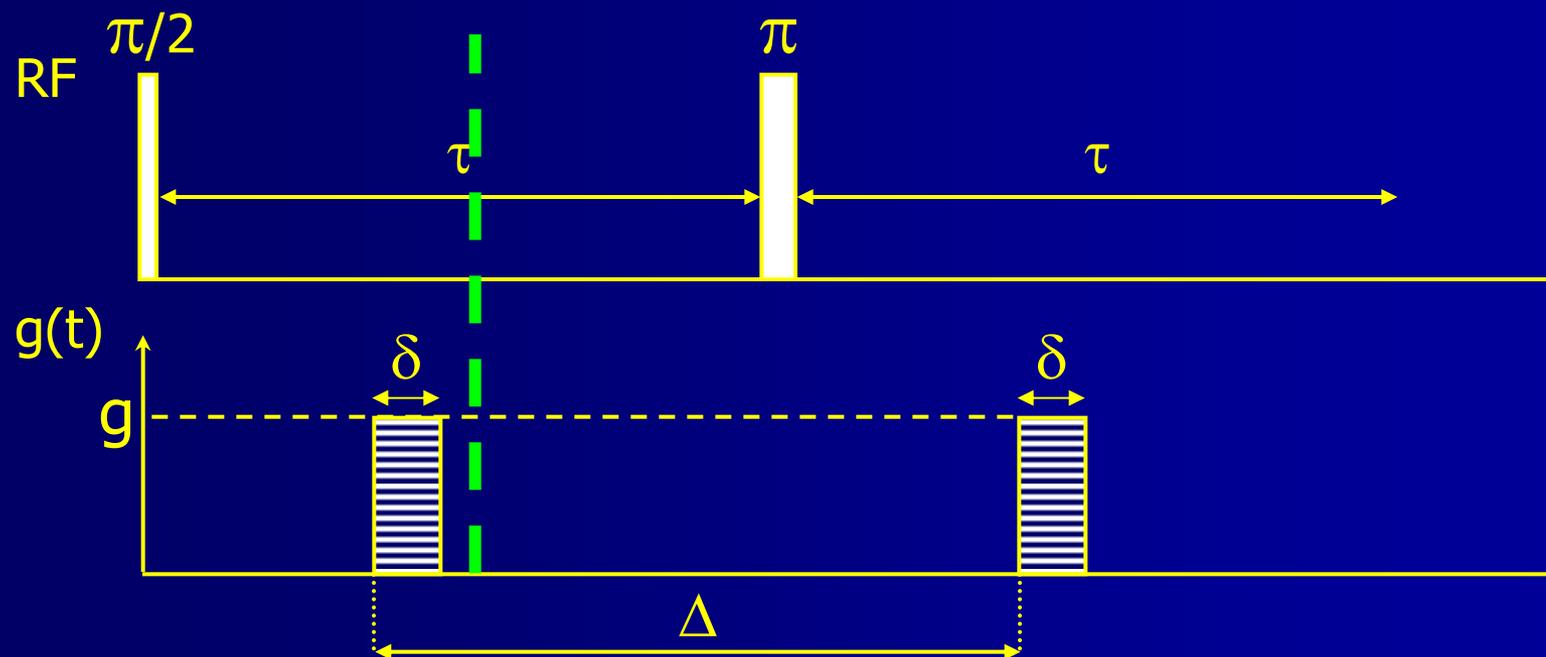
① Marquage et détection : Echo de spin



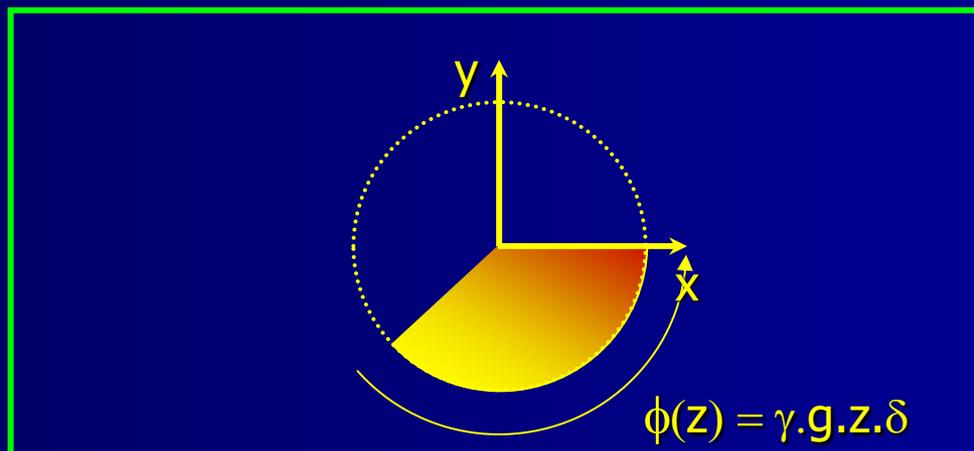
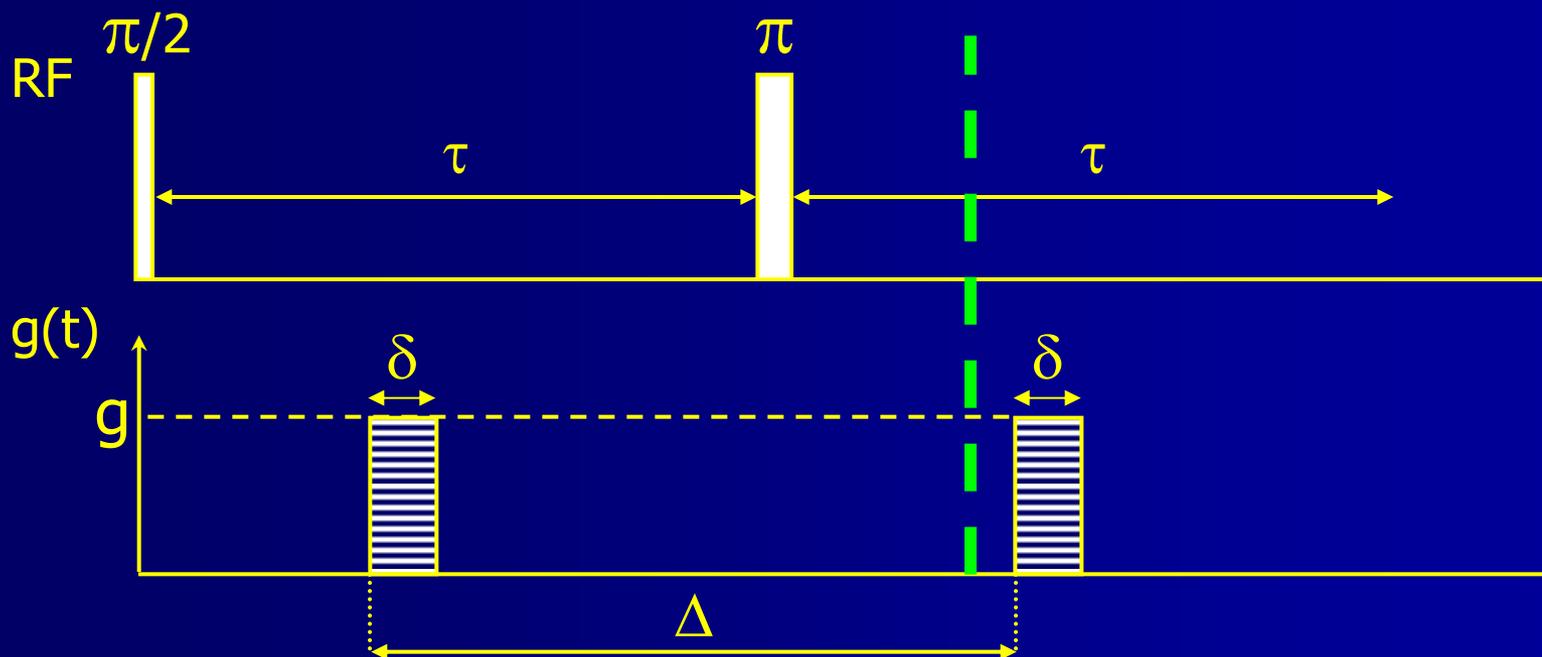
① Marquage et détection : Echo de spin (PGSE)



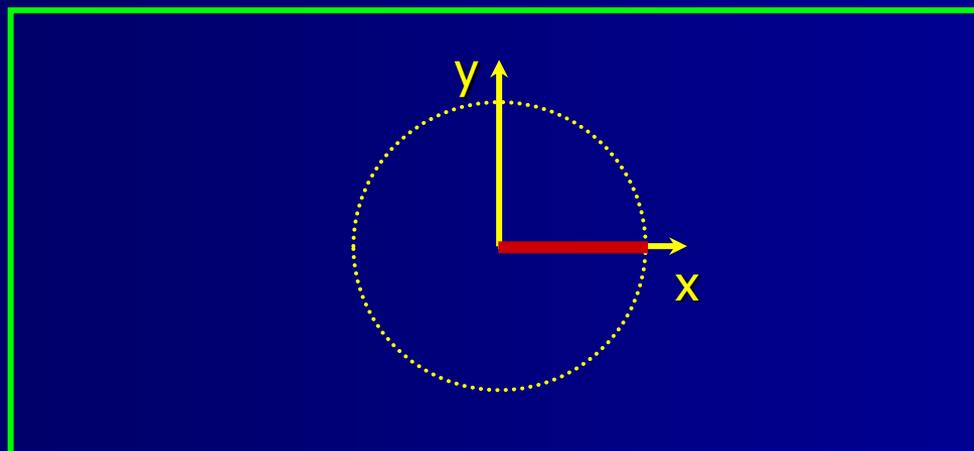
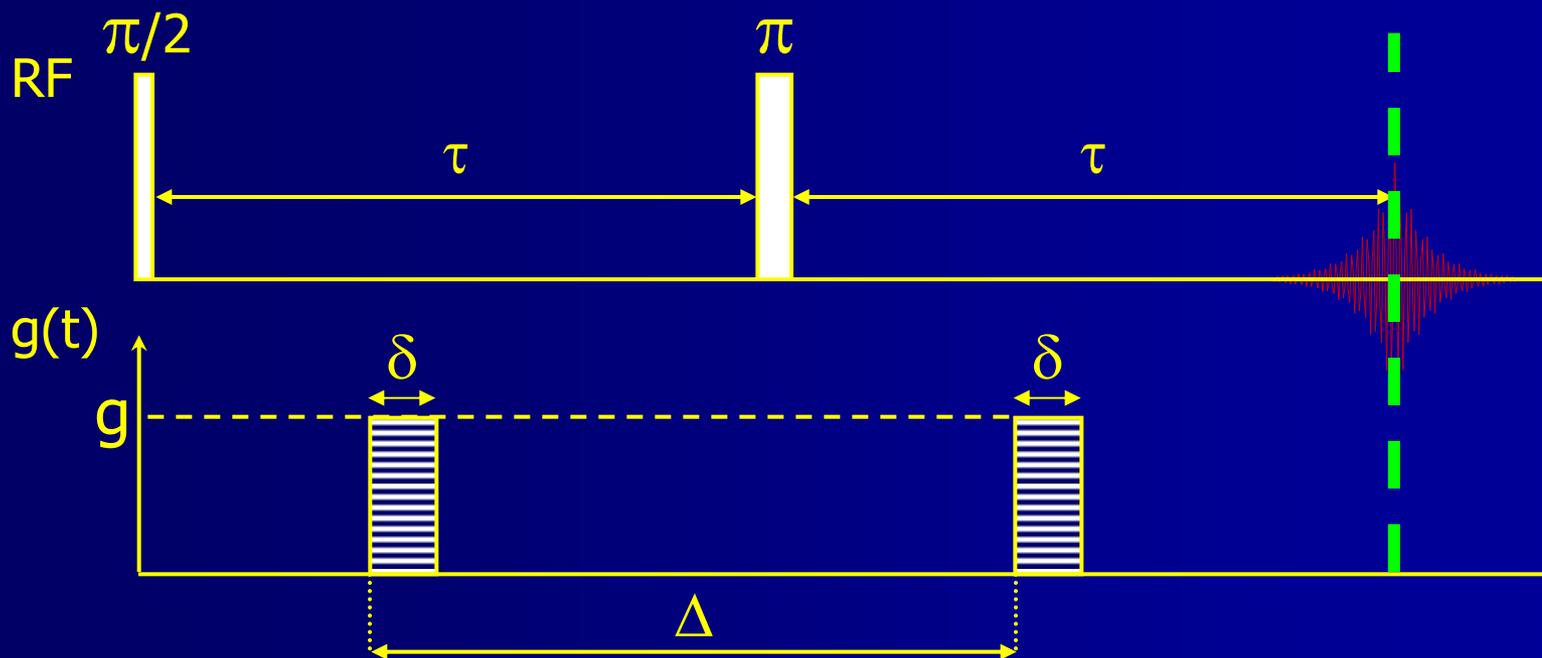
① Marquage et détection : Echo de spin (PGSE)



① Marquage et détection : Echo de spin (PGSE)



① Marquage et détection : Echo de spin (PGSE)



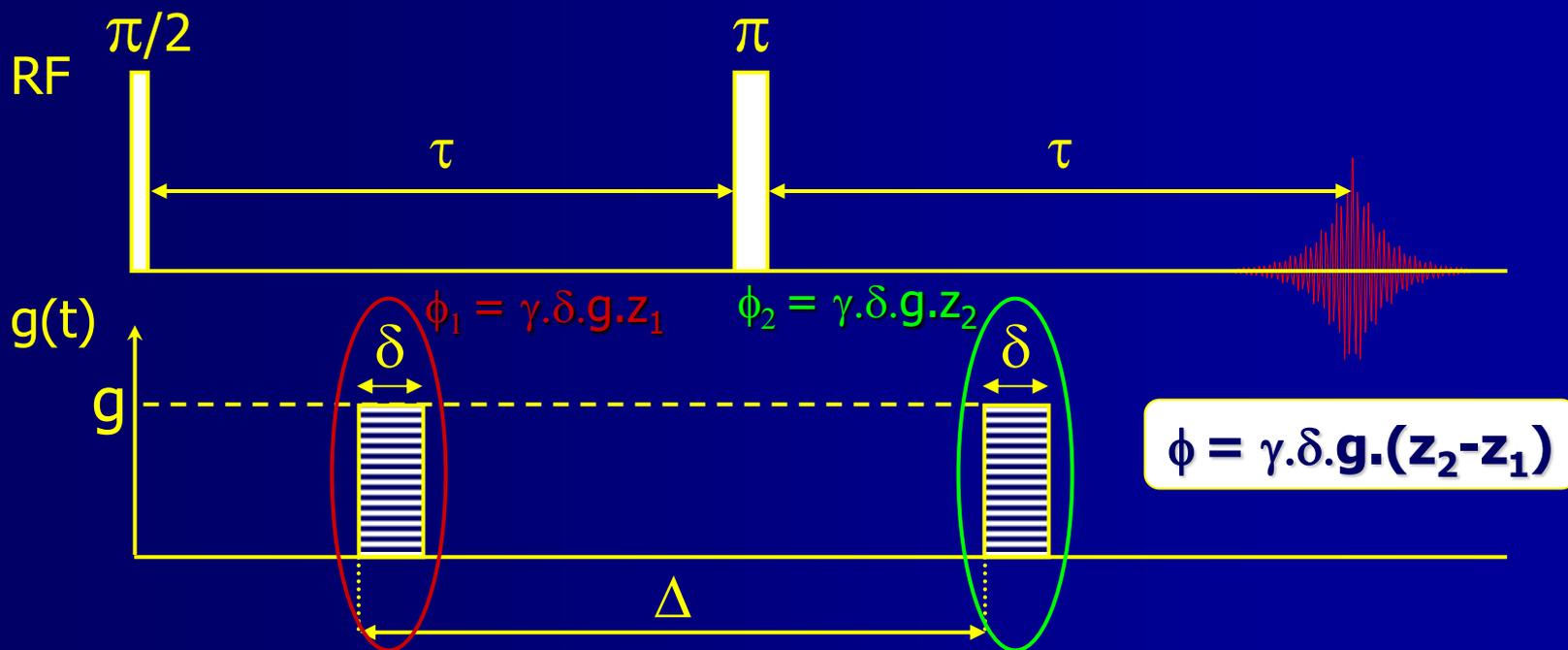
② Résolution de l'équation de diffusion

- Propagateur : $P(\vec{r}_2, \vec{r}_1, t)$
 - Probabilité de trouver en \vec{r}_2 une particule initialement en \vec{r}_1 après un temps t .
- Propagateur « moyen » : $\bar{P}(\vec{r}, t)$
 - Superposition du propagateur et de la condition initiale $p_0(\vec{r}_1)$

$$\bar{P}(\vec{r}, t) = \int_V P(\vec{r}_1 + \vec{r}, \vec{r}_1, t) \times p_0(\vec{r}_1) d\vec{r}_1$$

- Probabilité pour une particule de se déplacer de \vec{r} pendant un temps t .

② Résolution de l'équation de diffusion



- Lors de la détection, les aimantations individuelles sont affectées d'un facteur $\cos(\phi)$ dépendant du déplacement $Z = z_2 - z_1$.
- Atténuation Ψ de l'écho :

$$\Psi(g\delta, \Delta) = \frac{M(g\delta, \Delta)}{M_0(\Delta)} = \int_V \bar{P}(Z, \Delta) \cos(\gamma g \delta Z) dZ$$

TF en cos !

② Résolution de l'équation de diffusion

- Cas d'un milieu homogène infini (3D)
 - Déplacement aléatoire \Rightarrow Distribution normale donc :

$$\bar{P}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{(4\pi Dt)^3}} \exp\left(-\frac{(\vec{r}(t))^2}{4Dt}\right)$$

- D'où :

$$\Psi(g\delta, \Delta) = \exp\left\{- (\gamma g\delta)^2 D\Delta\right\}$$

- Si on trace $\ln(\Psi) = f((\gamma g\delta)^2 \Delta)$:

droite de pente D

② Résolution de l'équation de diffusion

- Prise en compte de la longueur des impulsions de gradient :

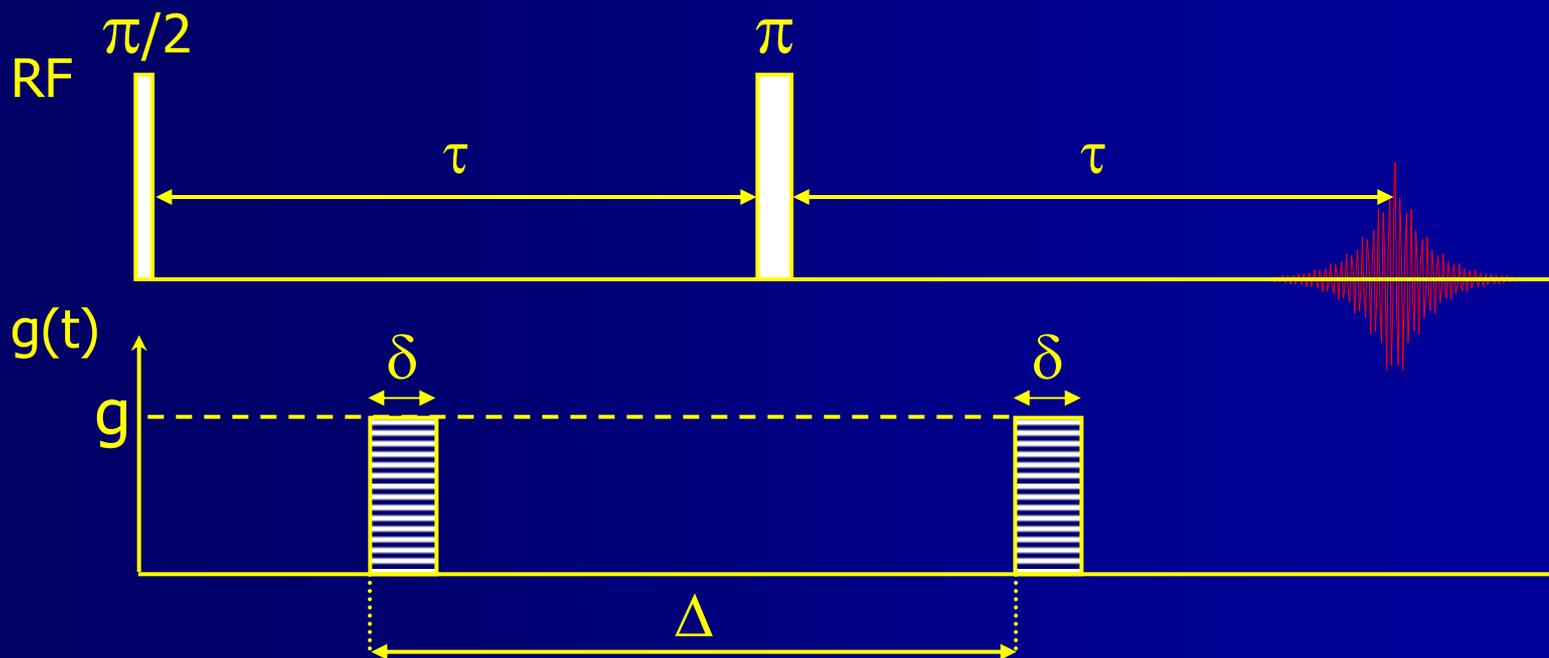
$$\Psi(g\delta, \Delta) = \exp\left\{- (\gamma g\delta)^2 D(\Delta - \frac{1}{3}\delta)\right\}$$

- Prise en compte de la relaxation :

$$M(t_e, g\delta, \Delta) = M_0 \times R(t_e) \times \Psi(g\delta, \Delta)$$

- t_e : temps d'écho = durée de la séquence
- $R(t_e)$: terme de relaxation

Echo de spin (PGSE)



Avantage : simplicité

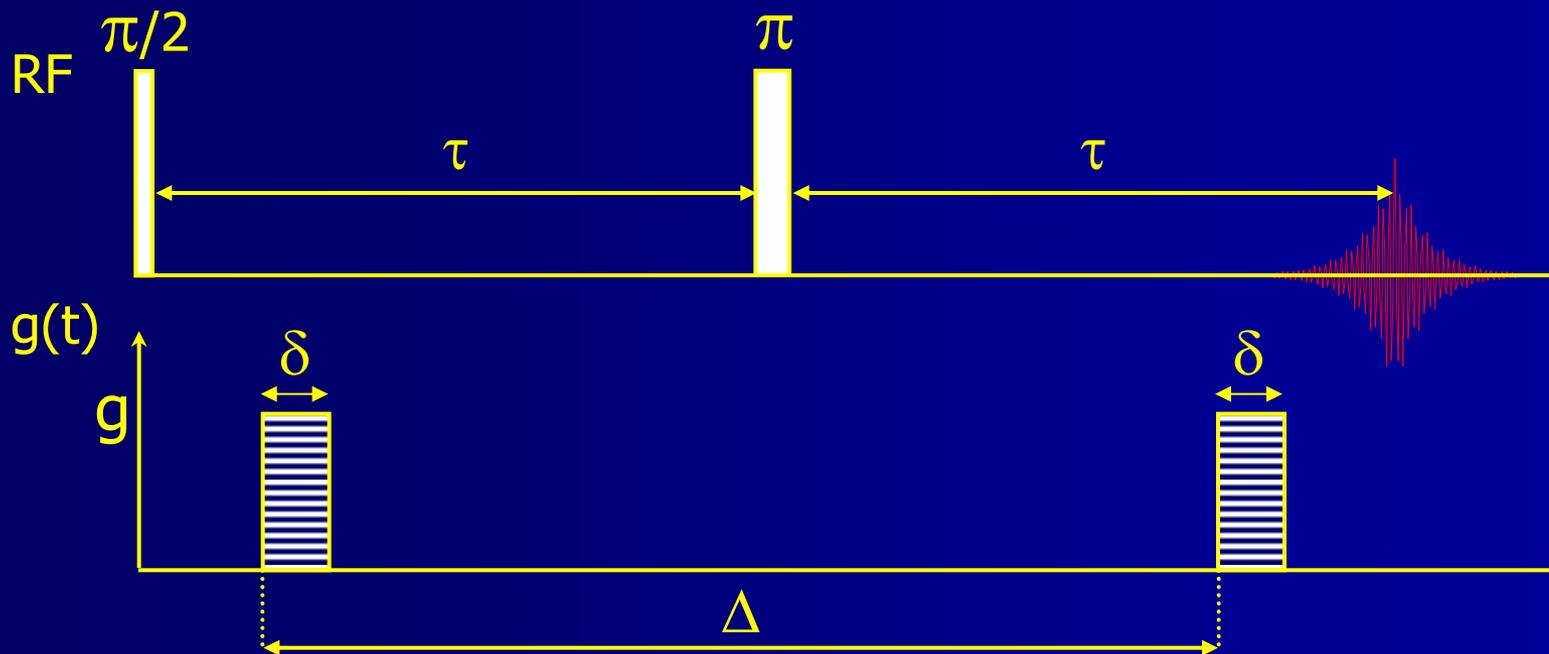
Inconvénient : aimantation transversale

⇒ relaxation T_2 pendant toute la séquence

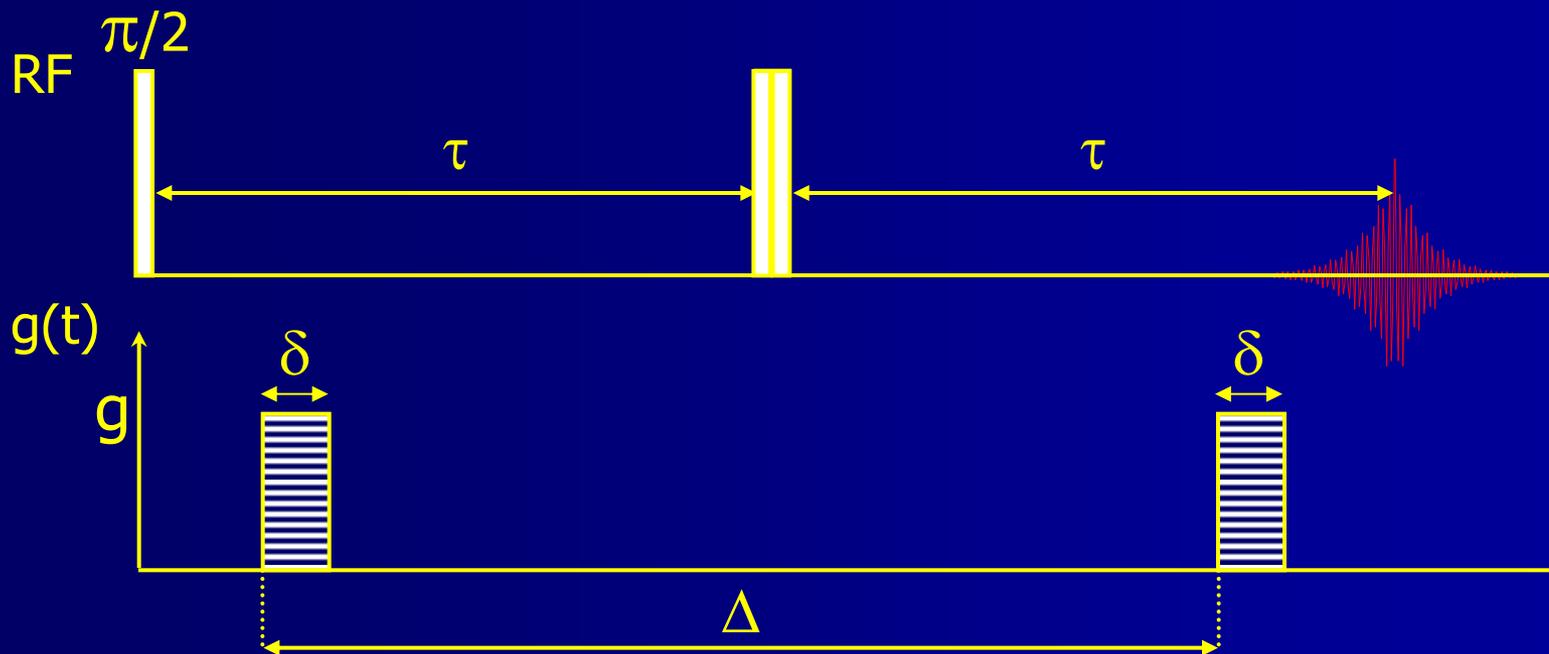
$$R_{SE}(t_e) = \exp(-t_e/T_2)$$

or souvent T_2 très court

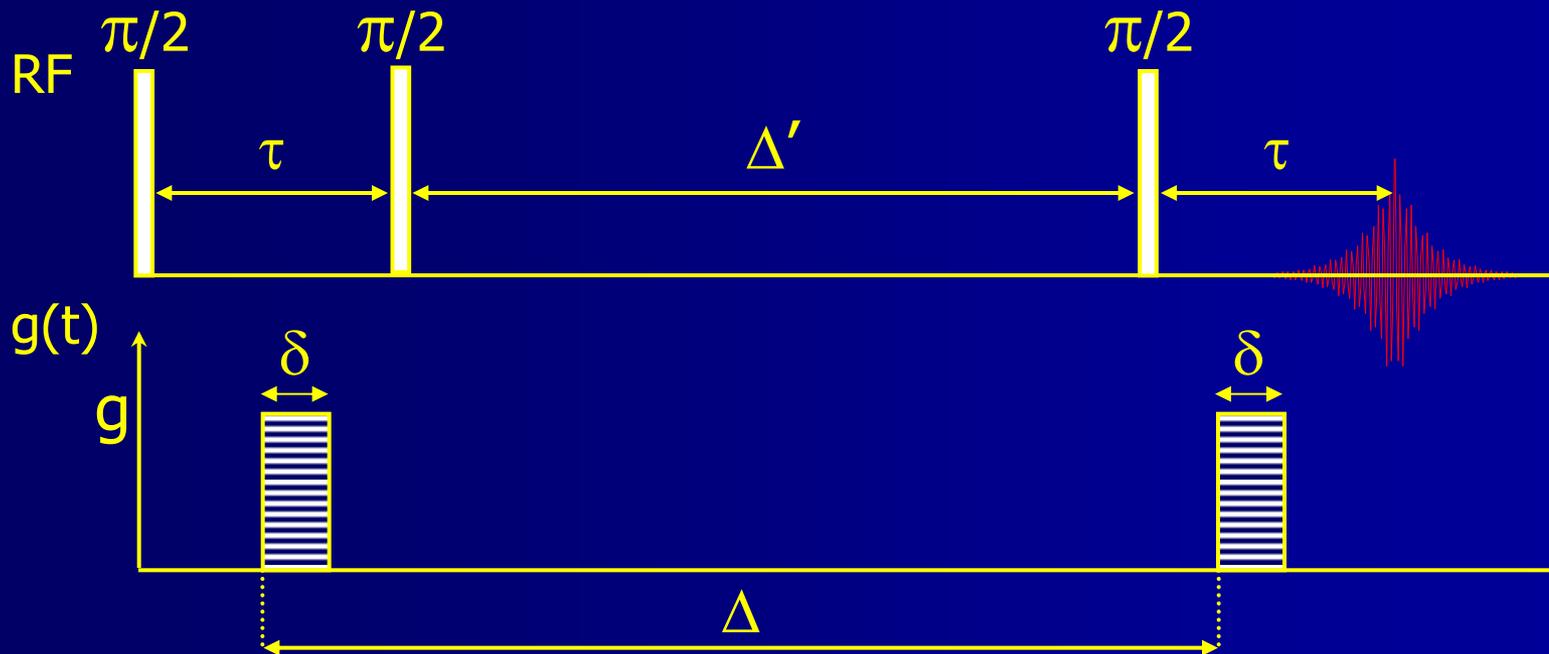
Echo stimulé (PGSTE)



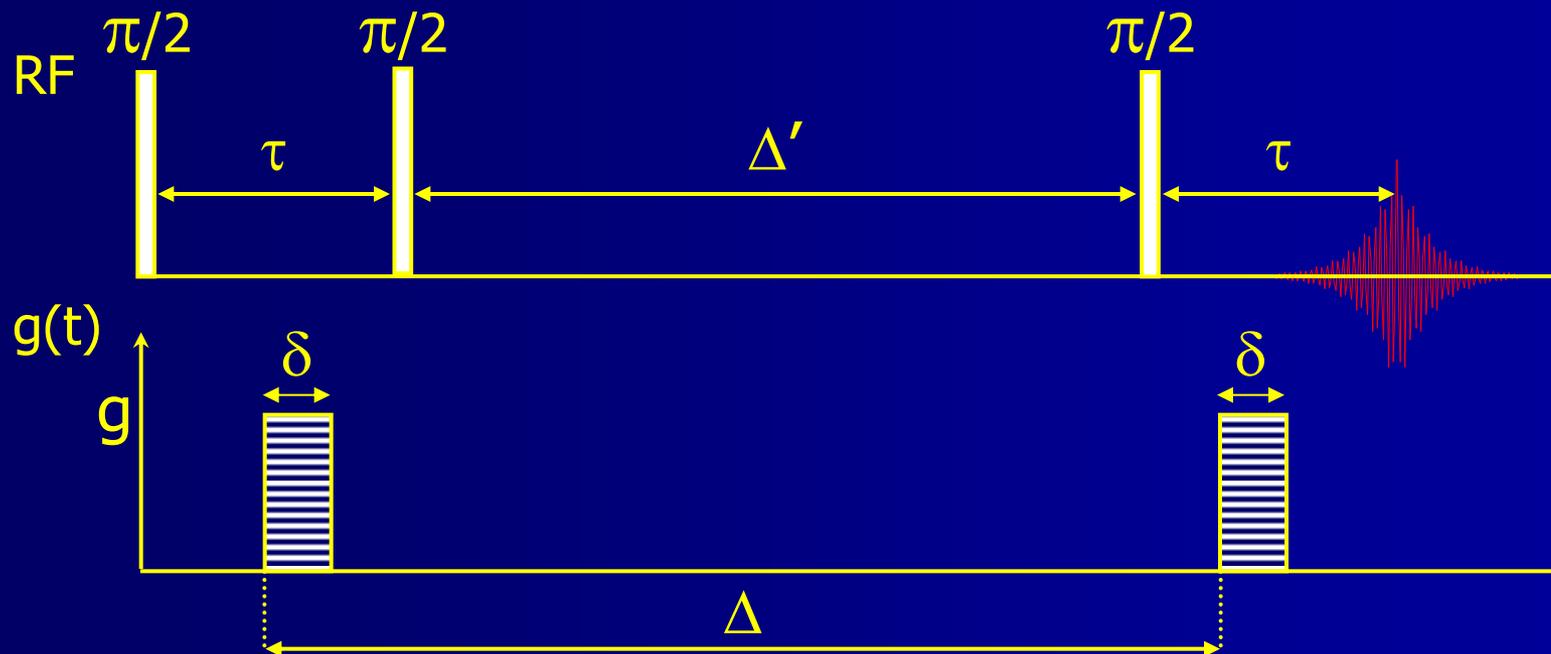
Echo stimulé (PGSTE)



Echo stimulé (PGSTE)



Echo stimulé (PGSTE)

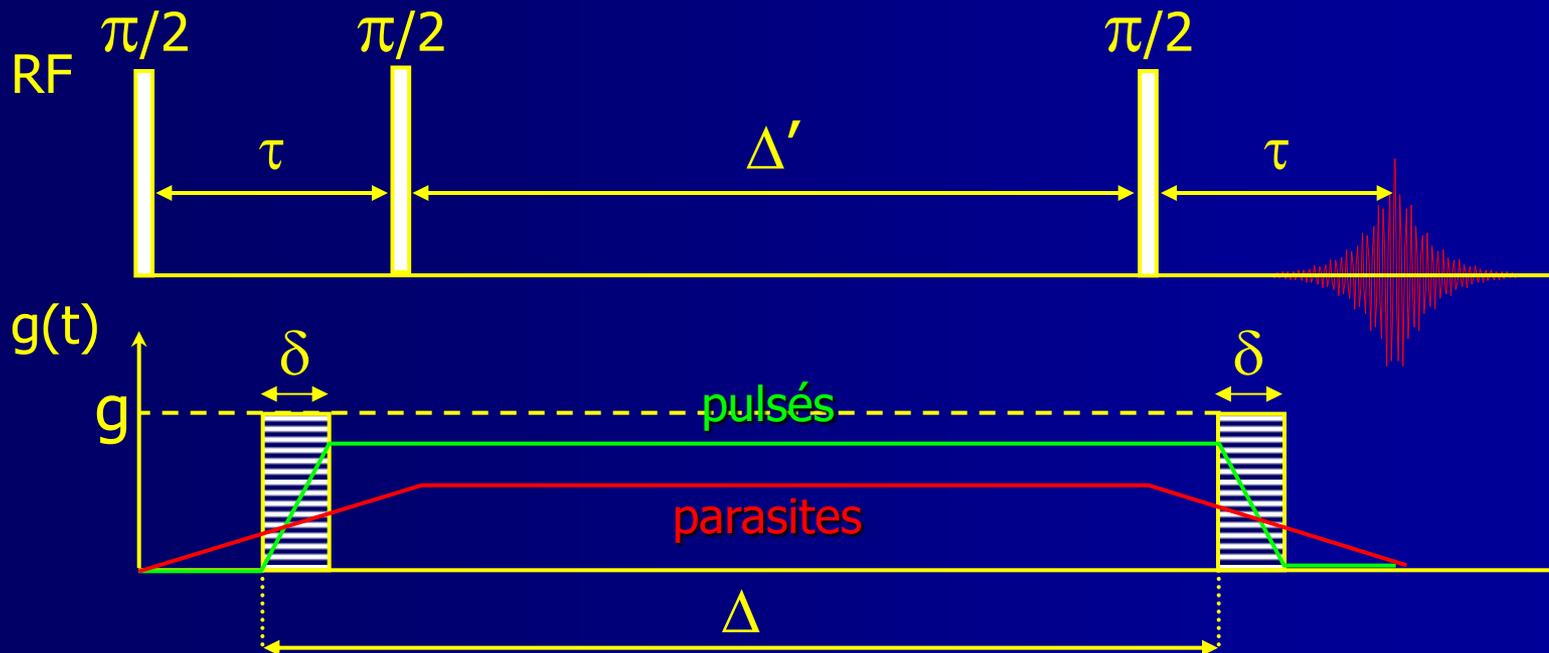


Avantage : stockage selon z de l'aimantation
 \Rightarrow relaxation T_1 pendant Δ'

Inconvénient : facteur $1/2$ dans l'atténuation

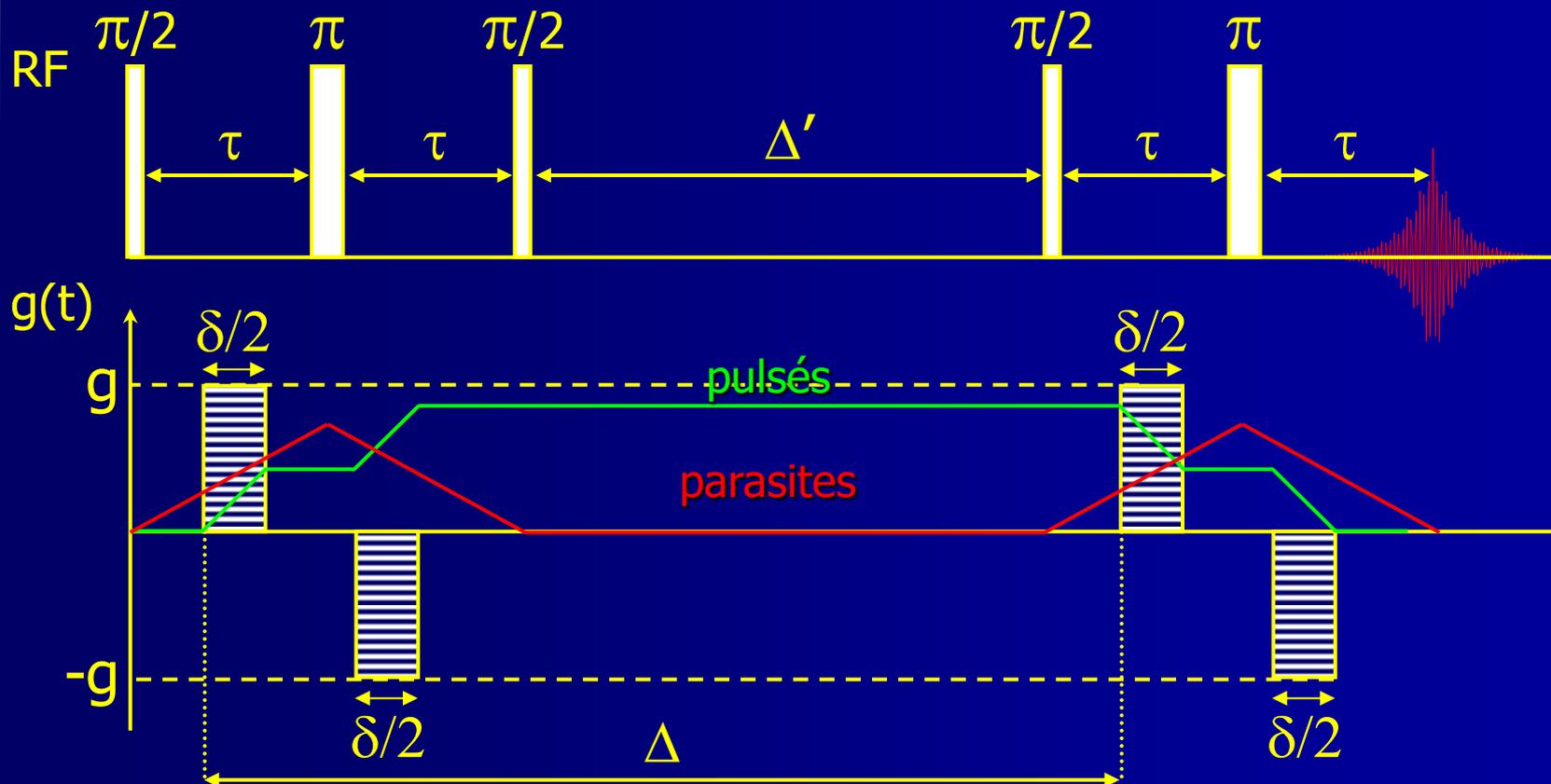
$$R_{\text{STE}}(t_e) = \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{t_e - \Delta'}{T_2} - \frac{\Delta'}{T_1}\right)$$

Echo stimulé (PGSTE)



Problème PGSE/PGSTE : gradients parasites
 (shims, hétérogénéités de susceptibilité magnétique)

Echo stimulé/gradients bipolaires (PGSTEBP) ou « séquence à 13 intervalles »



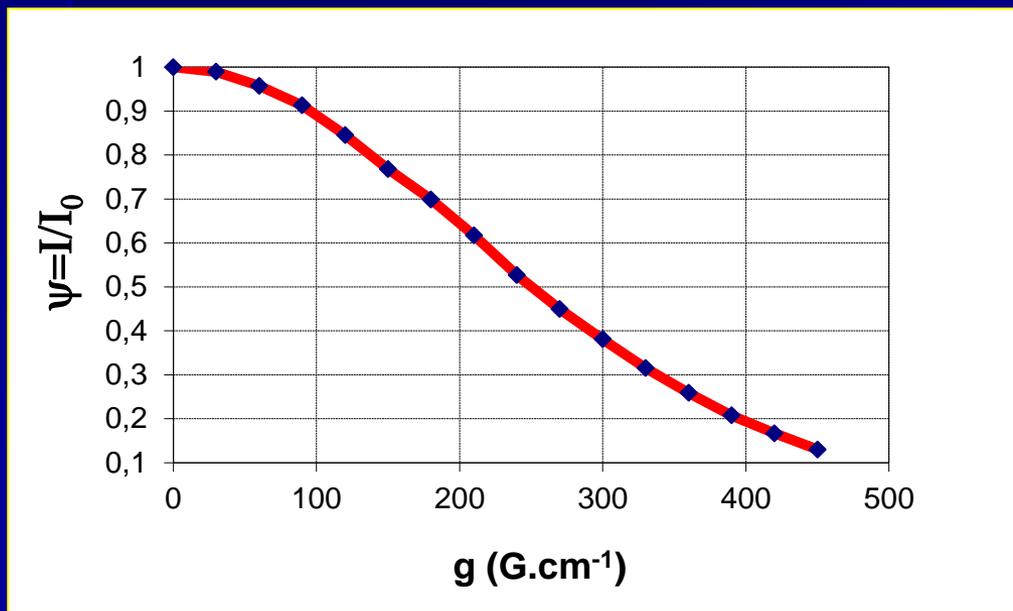
Avantage : diminution de l'effet des gradients parasites
 Inconvénient : plus complexe à mettre en œuvre.

Rq :
$$\Psi(g\delta, \Delta) = \exp\left\{- (\gamma g \delta)^2 D\left(\Delta - \frac{1}{2} \tau - \frac{1}{3} \delta\right)\right\}$$

③ Obtention des données expérimentales

■ Mesure de plusieurs échos à :

- $\Delta = \text{cste}$
 - $\delta = \text{cste}$
- } Atténuation par la relaxation = cste
- on fait varier **g**



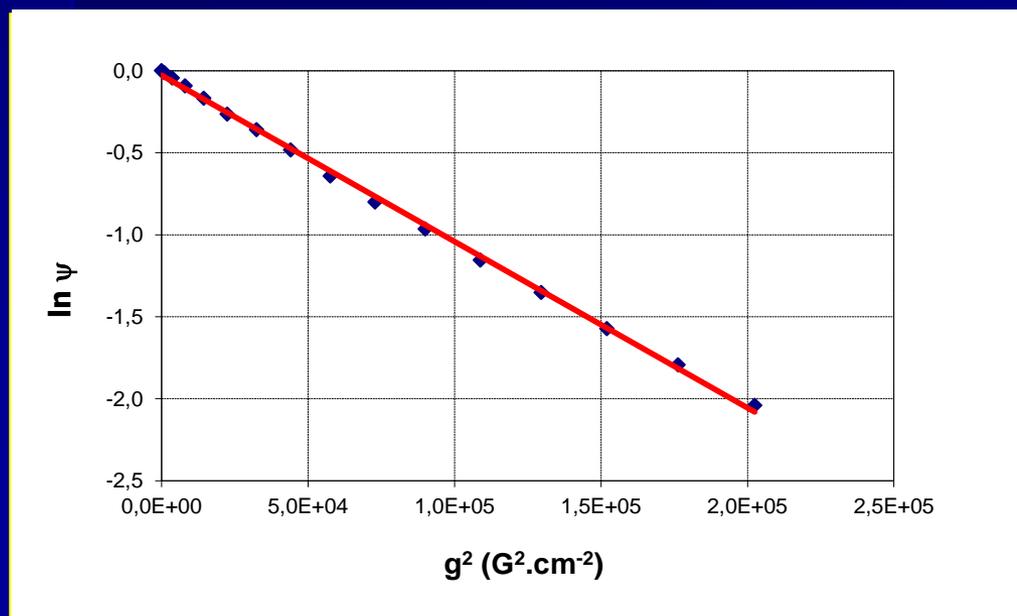
$$\Psi(g\delta, \Delta) = \exp\left\{- (\gamma g \delta)^2 D \Delta\right\}$$

Gaussienne

③ Obtention des données expérimentales

■ Mesure de plusieurs échos à :

- $\Delta = \text{cste}$
 - $\delta = \text{cste}$
- } Atténuation par la relaxation = cste
- on fait varier **g**

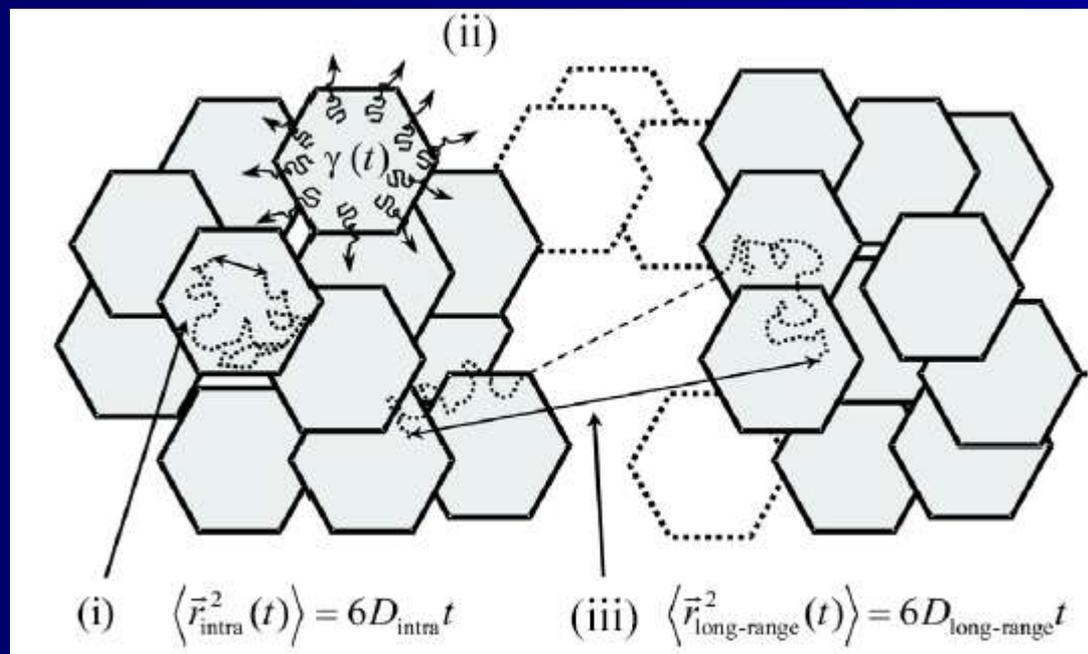


$$\Psi(g\delta, \Delta) = \exp\left\{- (\gamma g \delta)^2 D \Delta\right\}$$

Droite de pente D

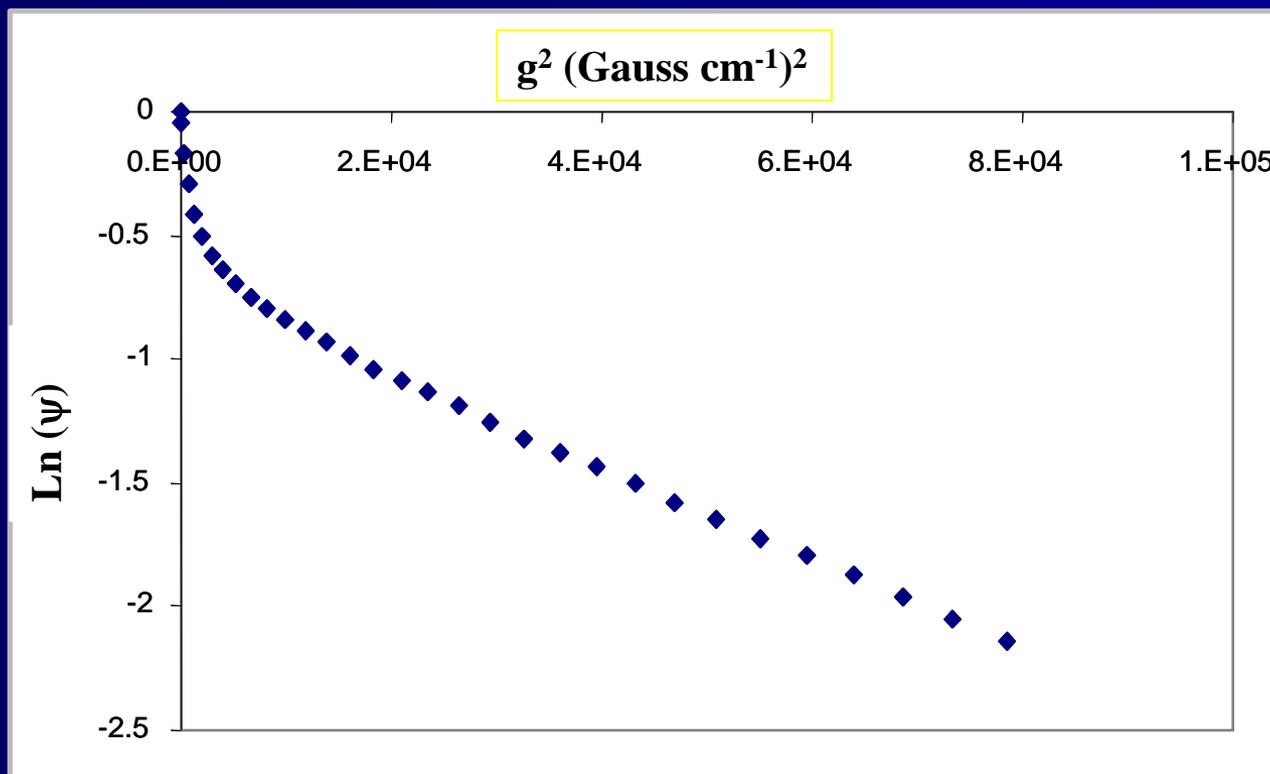
④ Interprétation des coefficients mesurés

■ Pb: différentes échelles



④ Interprétation des coefficients mesurés

■ Pb: différentes échelles



④ Interprétation des coefficients mesurés

■ Pb : comportement non-exponentiel.

– Déplacement quadratique moyen :

$$\langle \vec{r}^2(t) \rangle = \int_V \bar{P}(\vec{r}, t) \vec{r}^2 d\vec{r}$$

– Dans le cas d'un milieu homogène infini

(3D) : $\langle \vec{r}^2(t) \rangle = 6Dt$ (Einstein)

– Selon l'axe du gradient : $\langle Z^2(t) \rangle = 2Dt$

– Coefficient de diffusion effectif :

$$D_{\text{eff}} = \frac{\langle Z^2(\Delta) \rangle}{2\Delta}$$

④ Interprétation des coefficients mesurés

■ Atténuation :

$$\Psi(g\delta, \Delta) = \frac{M(g\delta, \Delta)}{M_0(\Delta)} = \int_V \bar{P}(Z, \Delta) \cos(\gamma g \delta Z) dZ$$

■ Approximation des faibles gradients :

$$\cos(\gamma g \delta Z) = 1 - \frac{1}{2} (\gamma g \delta)^2 Z^2 + \dots \quad (\text{développ}^t \text{ limité})$$

$$\begin{aligned} \Psi(g\delta, \Delta) &= \int_V \bar{P}(Z, \Delta) dZ - \frac{1}{2} (\gamma g \delta)^2 \int_V Z^2 (\Delta) \bar{P}(Z, \Delta) dZ + \dots \\ &= 1 - \frac{1}{2} (\gamma g \delta)^2 \langle Z^2(\Delta) \rangle + \dots \end{aligned}$$

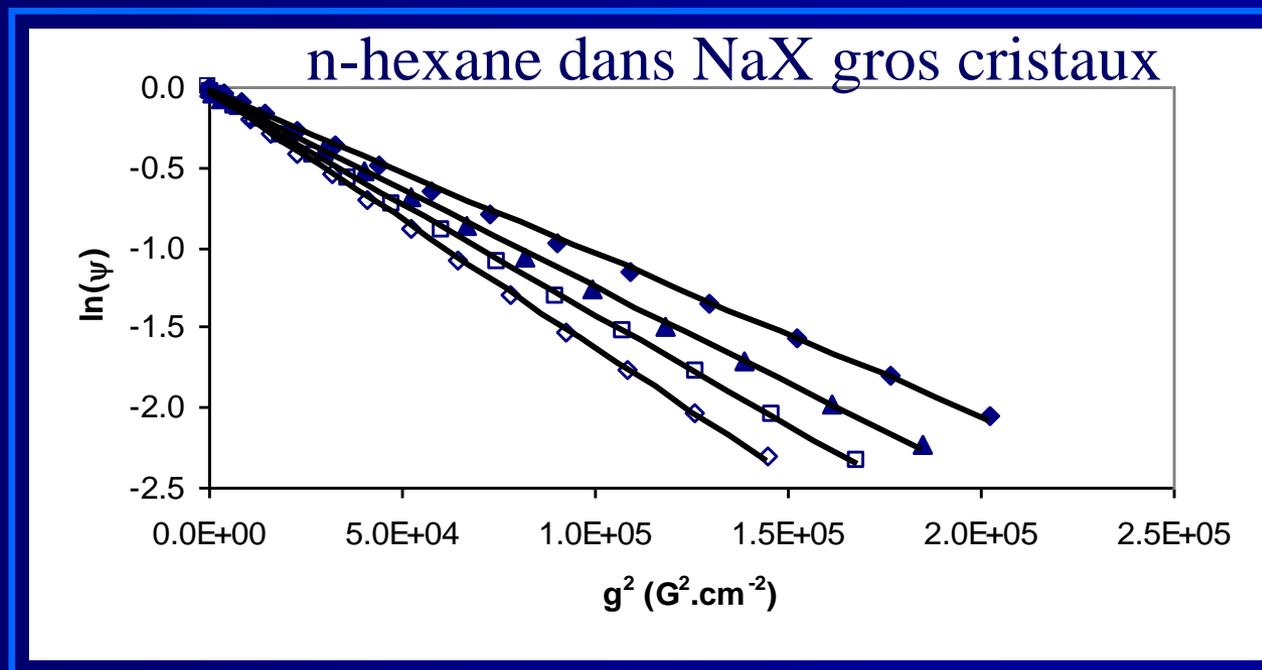
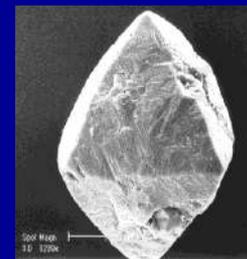
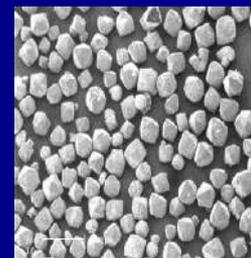
↳ D_{eff}

Diffusion d'alcane linéaires dans NaX

■ Solution : grands cristaux

– NaX, Si/Al=1,2

– $R \sim 45 \mu\text{m}$



Diffusion d'alcane linéaires dans NaX

$$\Psi = \exp[-\gamma^2 \delta^2 g^2 D \Delta]$$

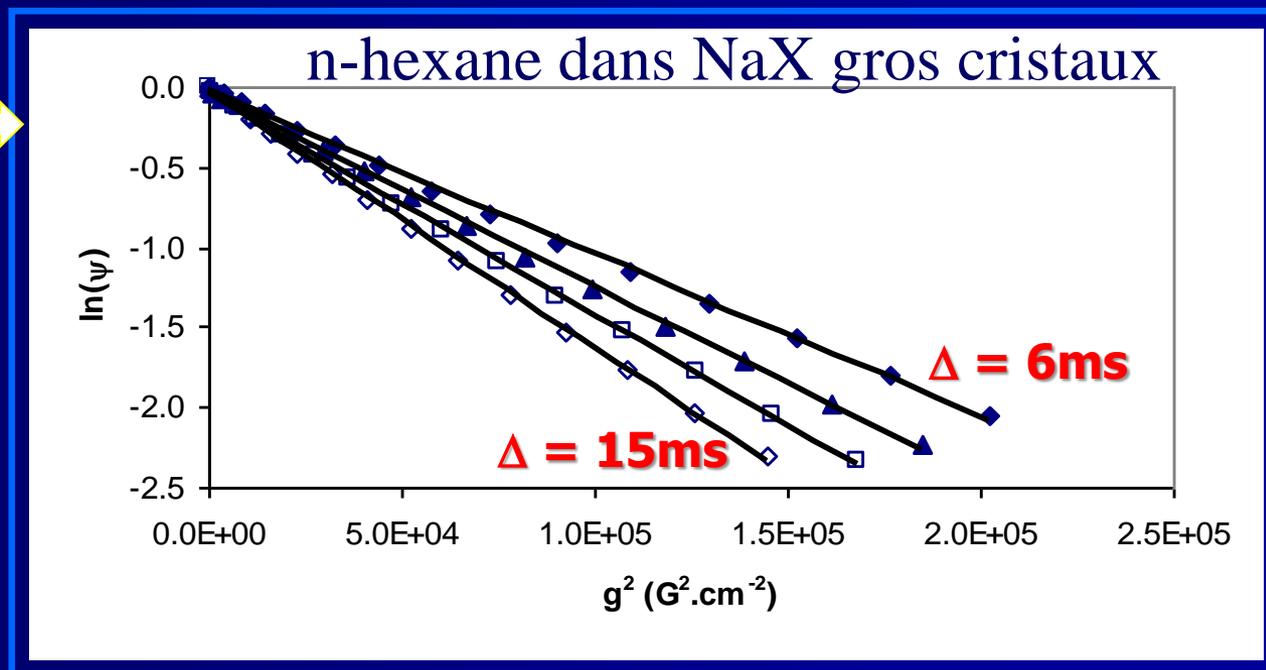


diffusion intracristalline

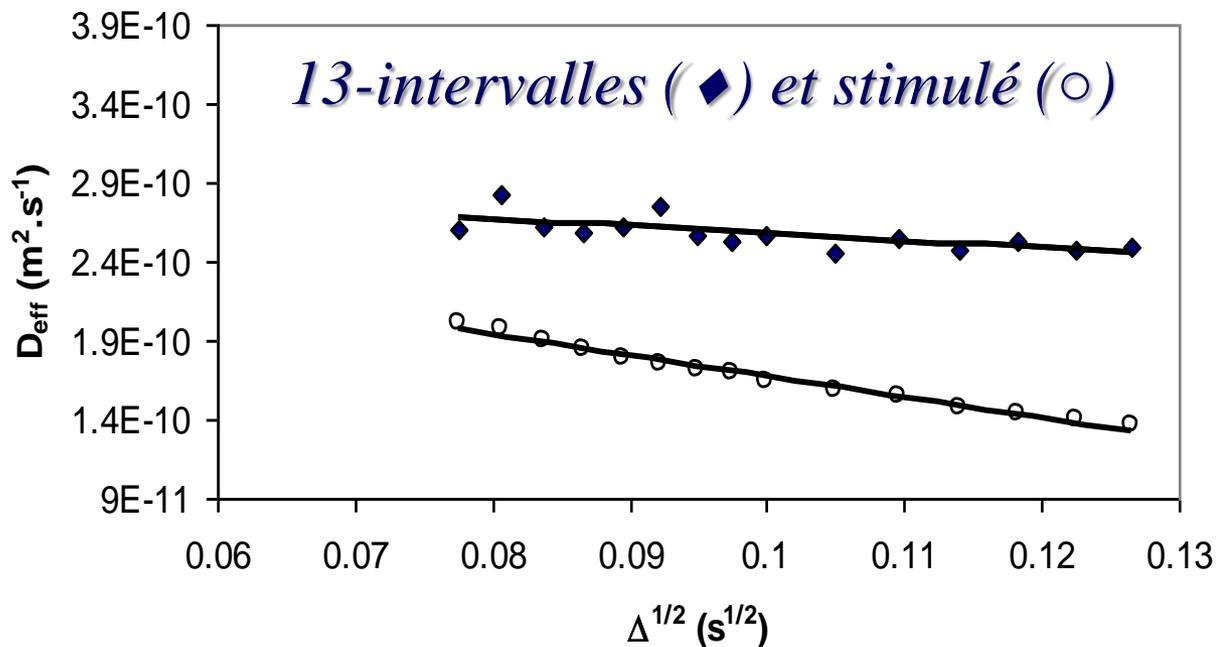
D dépend
de Δ !!



stimulé ou
13-intervalles



Diffusion d'alcane linéaires dans NaX



diffusion restreinte

$$D_{eff} = f(\Delta)$$

↓
 D_{intra} ?

sphère

$$\frac{s}{v} = \frac{3}{R}$$

Modèle Mitra



$$D_{eff} = D_{intra} - \frac{4}{9\sqrt{\pi}} \frac{s}{v} (D_{intra})^{3/2} (\Delta)^{1/2}$$

Diffusion d'alcane linéaires dans NaX

Adsorbats	D_{intra} (m^2s^{-1})	R (μm)
Butane	2.2×10^{-9}	47
Pentane	1.1×10^{-9}	48
Hexane	6.4×10^{-10}	39
Heptane	3.0×10^{-10}	17
Octane	5.6×10^{-11}	5

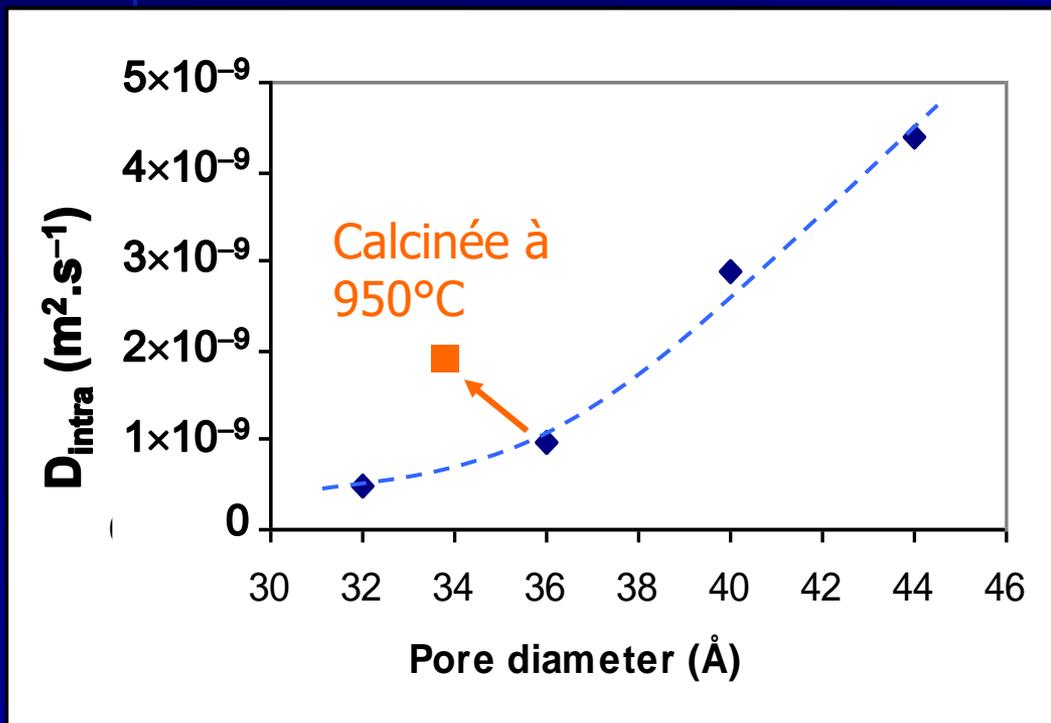
Taille des cristallites

Barrières de diffusion internes (défauts structuraux)

Coefficients de diffusion en accord avec les valeurs précédemment publiées

Diffusion de l'hexane dans MCM-41

n-hexane – 40% de la saturation



- **D augmente avec la taille de pore (pas si évident)**
- **Autres facteurs importants : propriétés de surface p. ex.**



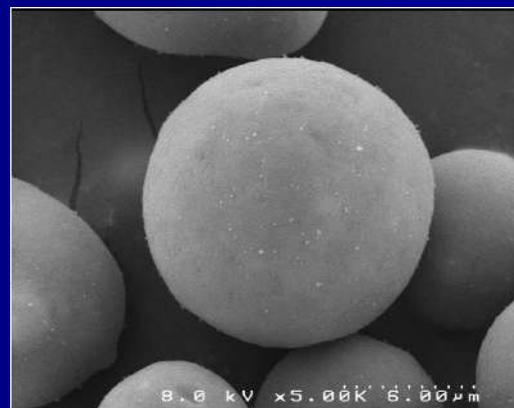
Plusieurs mécanismes de diffusion dans les mésopores

Diffusion du n-hexane dans les matériaux MCM-41 pseudo-morphiques

Silice préformée commerciale

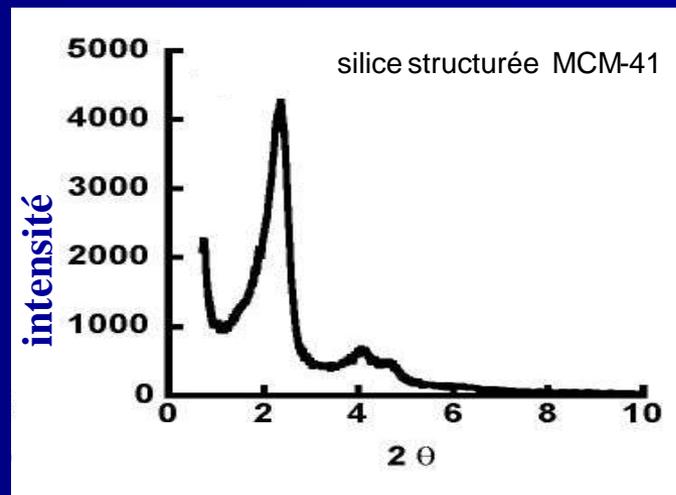
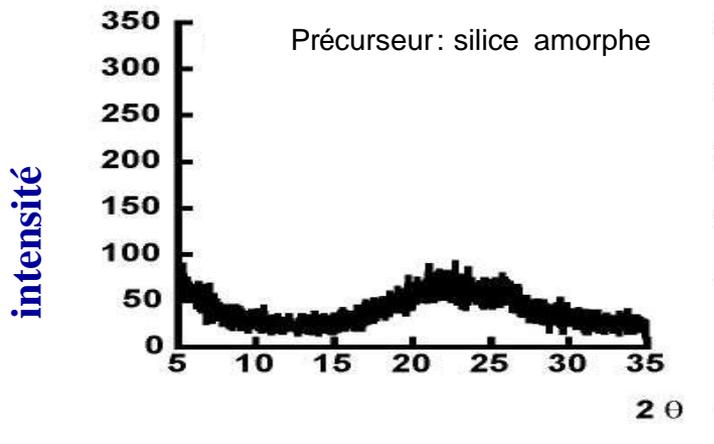


MCM-41



H_2O , NaOH

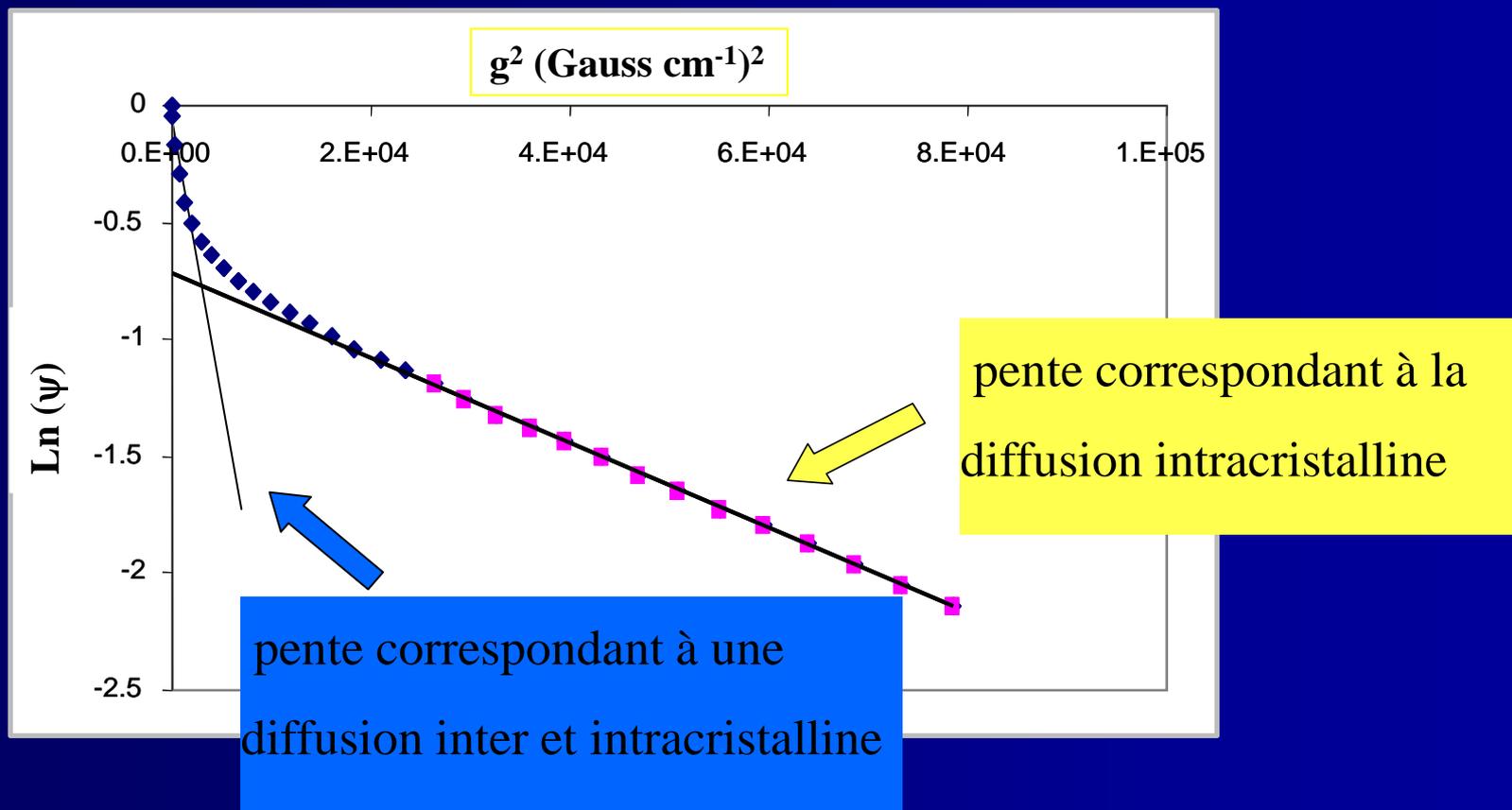
C_{16} TAB, 115°C



Diffusion du n-hexane dans les matériaux MCM-41 pseudo-morphiques

Lichro 60 ($R_{part} = 5-6 \mu m$)

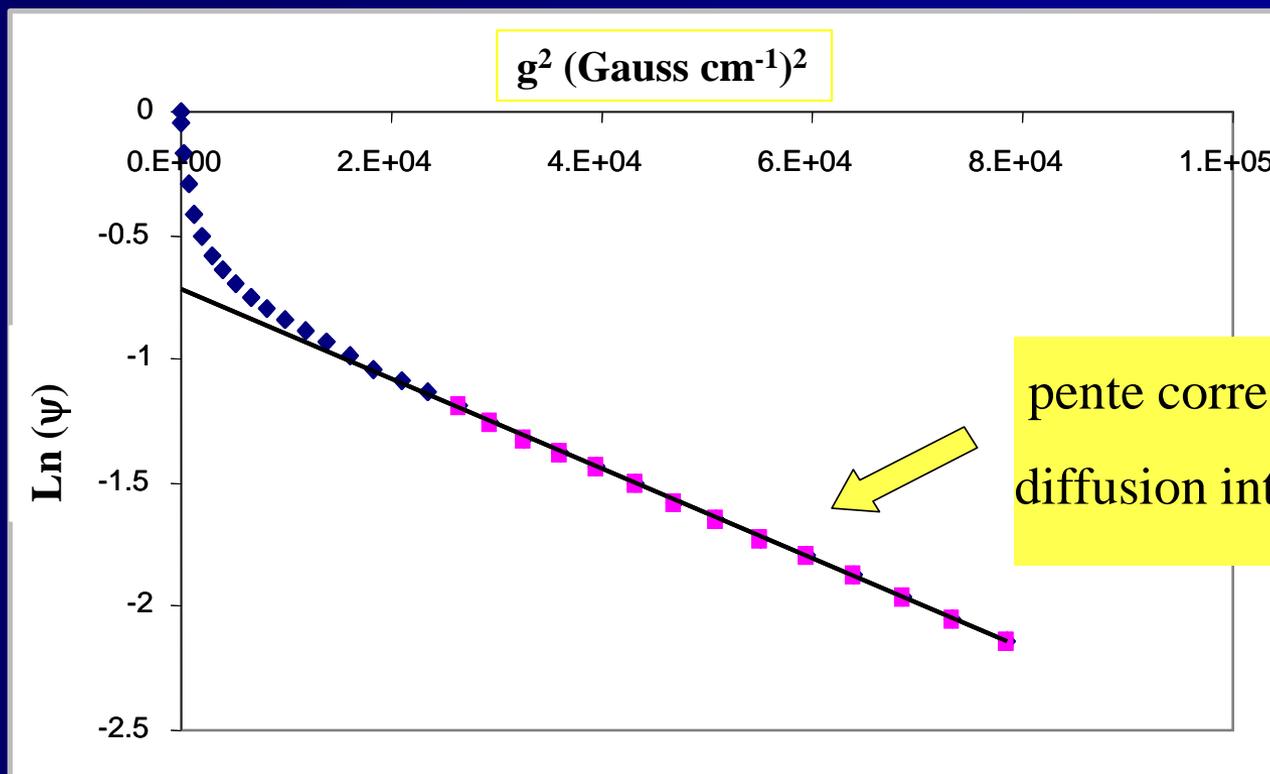
Courbe d'atténuation \Rightarrow diffusion dans deux régions



Diffusion du n-hexane dans les matériaux MCM-41 pseudo-morphiques

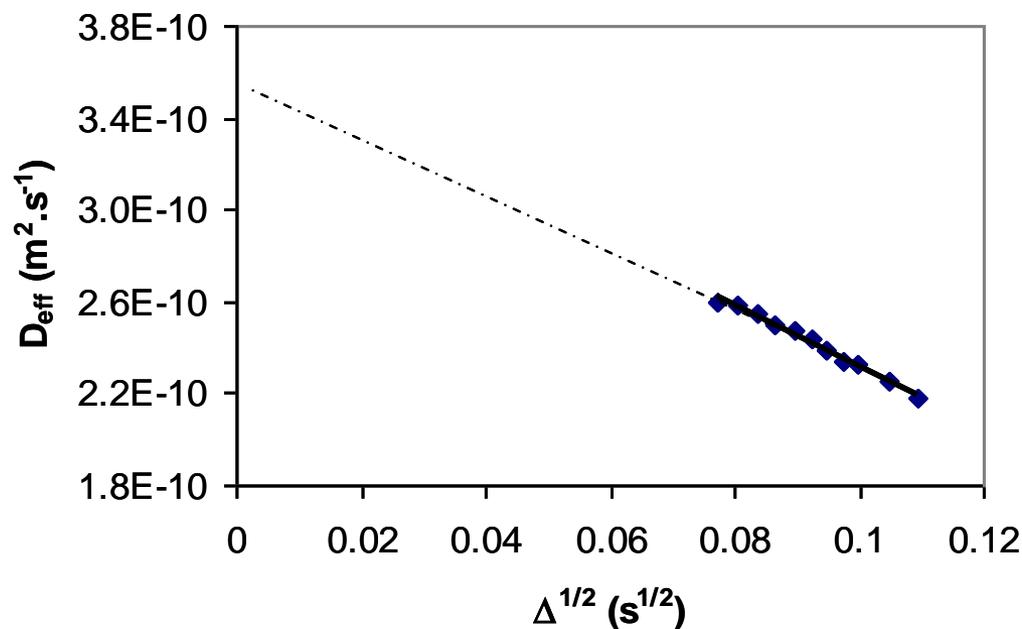
Lichro 60 ($R_{part} = 5-6 \mu m$)

Courbe d'atténuation \Rightarrow diffusion dans deux régions



Diffusion du n-hexane dans les matériaux MCM-41 pseudo-morphiques

Lichro 60 ($R_{part} = 5-6 \mu m$)



$$D_{eff} = f(\Delta)$$



diffusion restreinte

Modèle de Mitra

$$D_{eff} = D_{intra} - \frac{4}{9\sqrt{\pi}} \frac{s}{v} (D_{intra})^{3/2} (\Delta)^{1/2}$$

Diffusion du n-hexane dans les matériaux MCM-41 pseudo-morphiques

Lichro 60 ($R_{part} = 5-6 \mu m$)		
durée de synthèse	$D_{intra} (m^2.s^{-1})$	R (μm)
0	5.9×10^{-10}	5.2
1 jour	3.5×10^{-10}	3.3
4 jours	4.1×10^{-10}	6.1

Le coefficient de diffusion ne varie quasiment pas entre la silice de départ et le matériau transformé

Diffusion du n-hexane dans les matériaux MCM-41 pseudo-morphiques

Lichro 60 ($R_{\text{part}} = 5-6 \mu\text{m}$)		
durée de synthèse	D_{intra} ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	R (μm)
0	5.9×10^{-10}	5.2
1 jour	3.5×10^{-10}	3.3
4 jours	4.1×10^{-10}	6.1

$R = 5.2 \mu\text{m}$, correspond à la taille de la particule

Diffusion du n-hexane dans les matériaux MCM-41 pseudo-morphiques

Lichro 60 ($R_{part} = 5-6 \mu\text{m}$)		
durée de synthèse	D_{intra} ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)	R (μm)
0	5.9×10^{-10}	5.2
1 jour	3.5×10^{-10}	3.3
4 jours	4.1×10^{-10}	6.1

$R = 3.3 \mu\text{m}$, le matériau n'est pas homogène sur l'ensemble de la particule

Diffusion du n-hexane dans les matériaux MCM-41 pseudo-morphiques

Lichro 60 ($R_{\text{part}} = 5-6 \mu\text{m}$)		
durée de synthèse	D_{intra} ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	R (μm)
0	5.9×10^{-10}	5.2
1 jour	3.5×10^{-10}	3.3
4 jours	4.1×10^{-10}	6.1

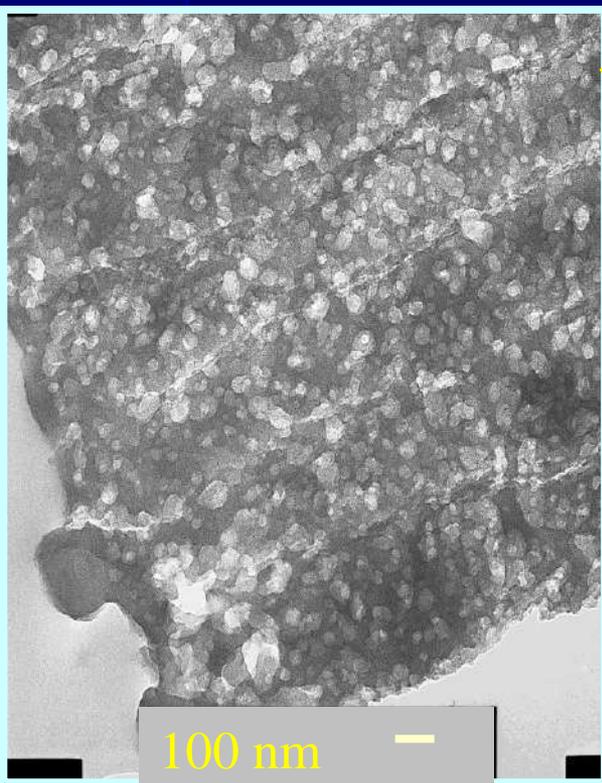
$R = 6 \mu\text{m}$, la transformation en MCM-41 est totale

Diffusion du n-hexane dans les matériaux MCM-41 pseudo-morphiques

Lichro 60 ($R_{part} = 5-6 \mu m$)

« 1 jour »

$R = 3.3 \mu m$



Matériau
inhomogène

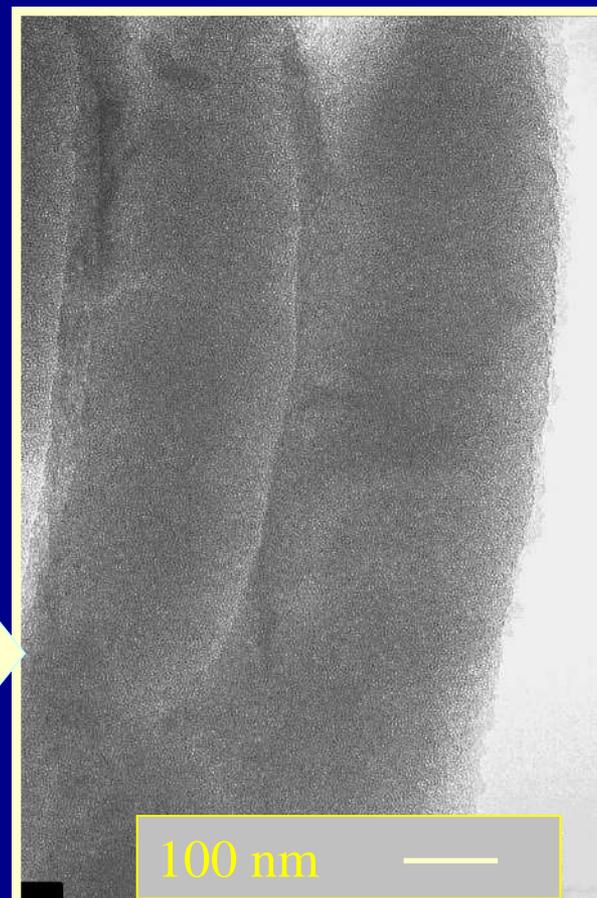
Mésoporosité
secondaire

Matériau
homogène

Réseau
MCM-41
uniforme

« 4 jours »

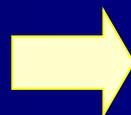
$R = 6.1 \mu m$



Diffusion du n-hexane dans les matériaux MCM-41 pseudo-morphiques

Sylopol ($R_{\text{part}} = 25 \mu\text{m}$)

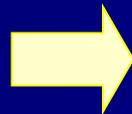
Sylopol initiale



Modèle à deux régions

- ❑ Espace inter cristallin
- ❑ Espace intracristallin

Matériau transformé



Ajustement par 3 exponentielles

- ❑ Espace inter cristallin
- ❑ Espace intracristallin (1)
- ❑ Espace intracristallin (2)

Diffusion du n-hexane dans les matériaux MCM-41 pseudo-morphiques

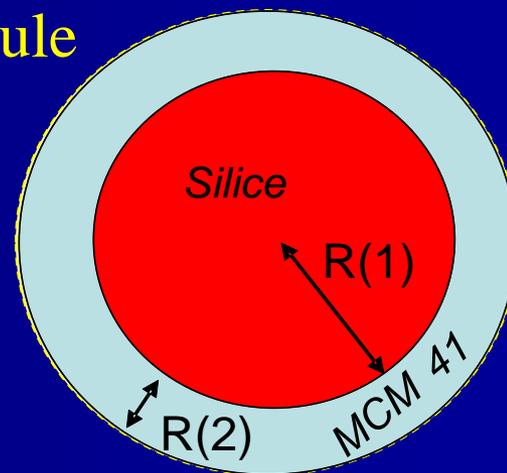
Sylopol ($R_{part} = 25 \mu\text{m}$)

Durée de synthèse	D_{intra} (1) ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)	R (1) (μm)	D_{intra} (2) ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)	R (2) (μm)
0	5.0×10^{-9}	26		
6 heures	9.0×10^{-9}	15	1.5×10^{-9}	3
4 jours	8.7×10^{-9}	14	8.3×10^{-10}	3

R = 26 μm , correspond à la taille de la particule

La proportion de matériau transformé en MCM-41 ne semble pas progresser

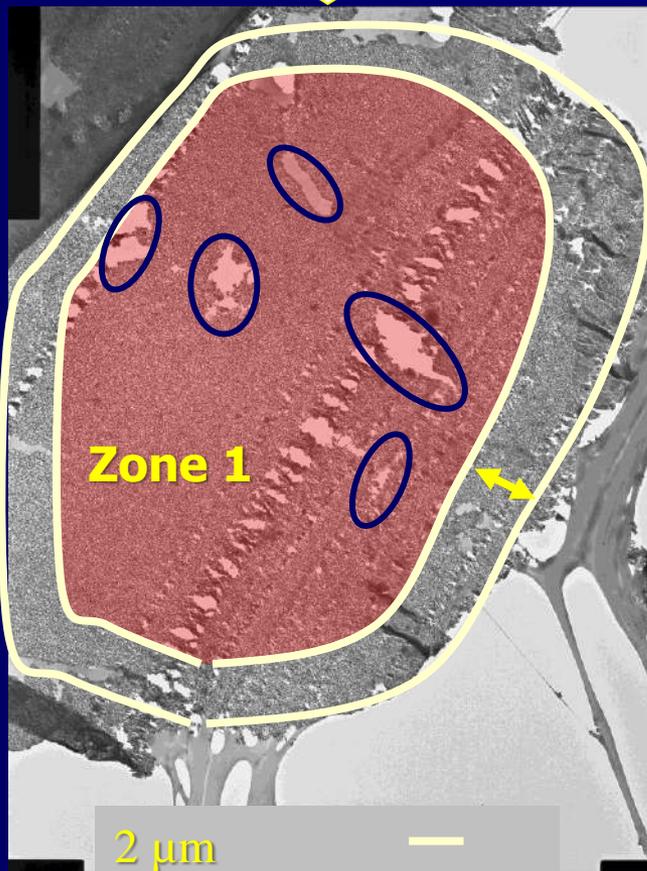
À 4 jours, D_{intra} (2) est proche de celui obtenu pour la lichro 60 transformée



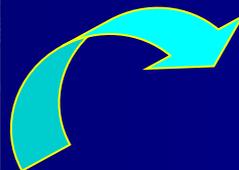
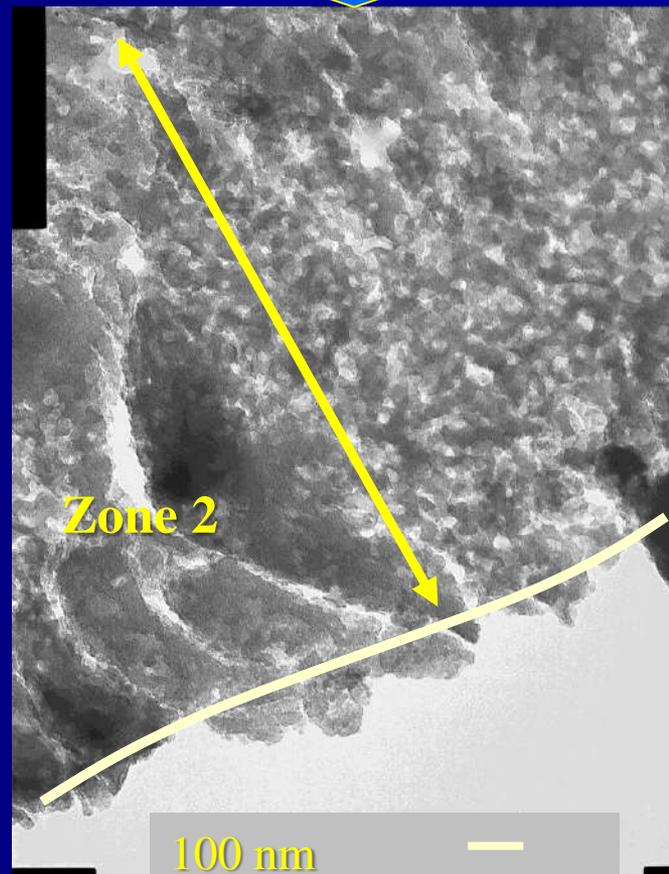
Diffusion du n-hexane dans les matériaux MCM-41 pseudo-morphiques

Synthèse = 6 heures

Présence de macropores



Transformation incomplète, mésoporosité secondaire



Diffusion du n-hexane dans les matériaux MCM-41 pseudo-morphiques

Synthèse = 4 jours

Durée de synthèse	$D_{\text{intra}} (1)/\text{m}^2.\text{s}^{-1}$	R (1)/ μm	$D_{\text{intra}} (2)$	R (2)
4 jours	8.7×10^{-9}	14	8.3×10^{-10}	3



Zone 1
macroporeuse

Transformation
complète

Absence de
mésoporosité
secondaire

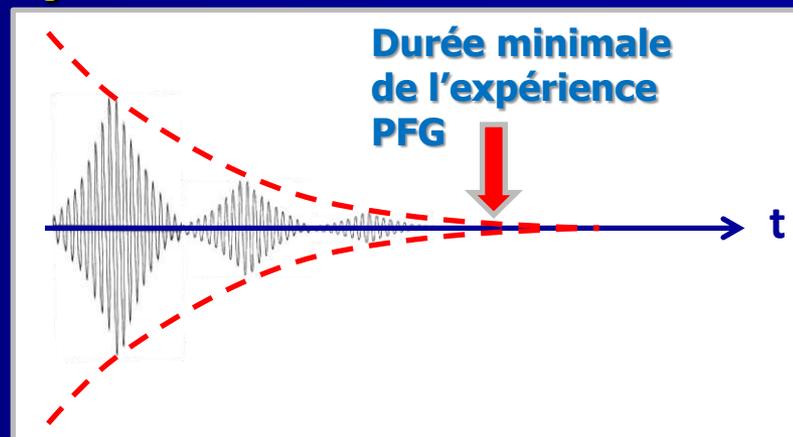


Zone 2

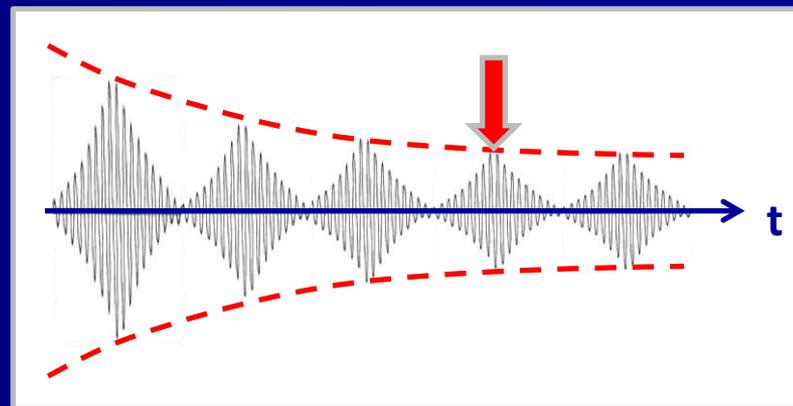
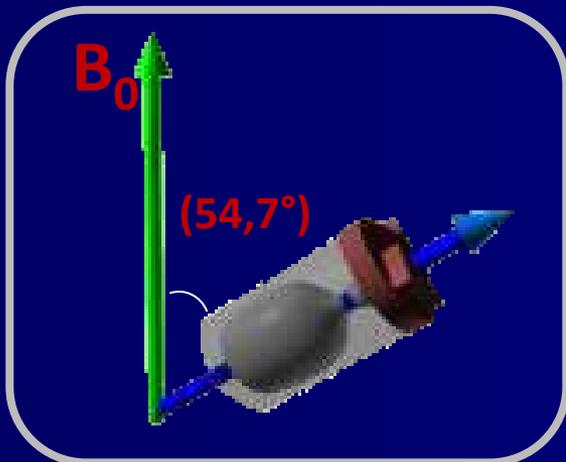
Combinaison PFG-MAS

■ RMN-PFG en « mode statique »: Atténuation rapide de l'écho

- Interactions dipolaires
- Inhomogénéités de susceptibilité magnétique de l'échantillon

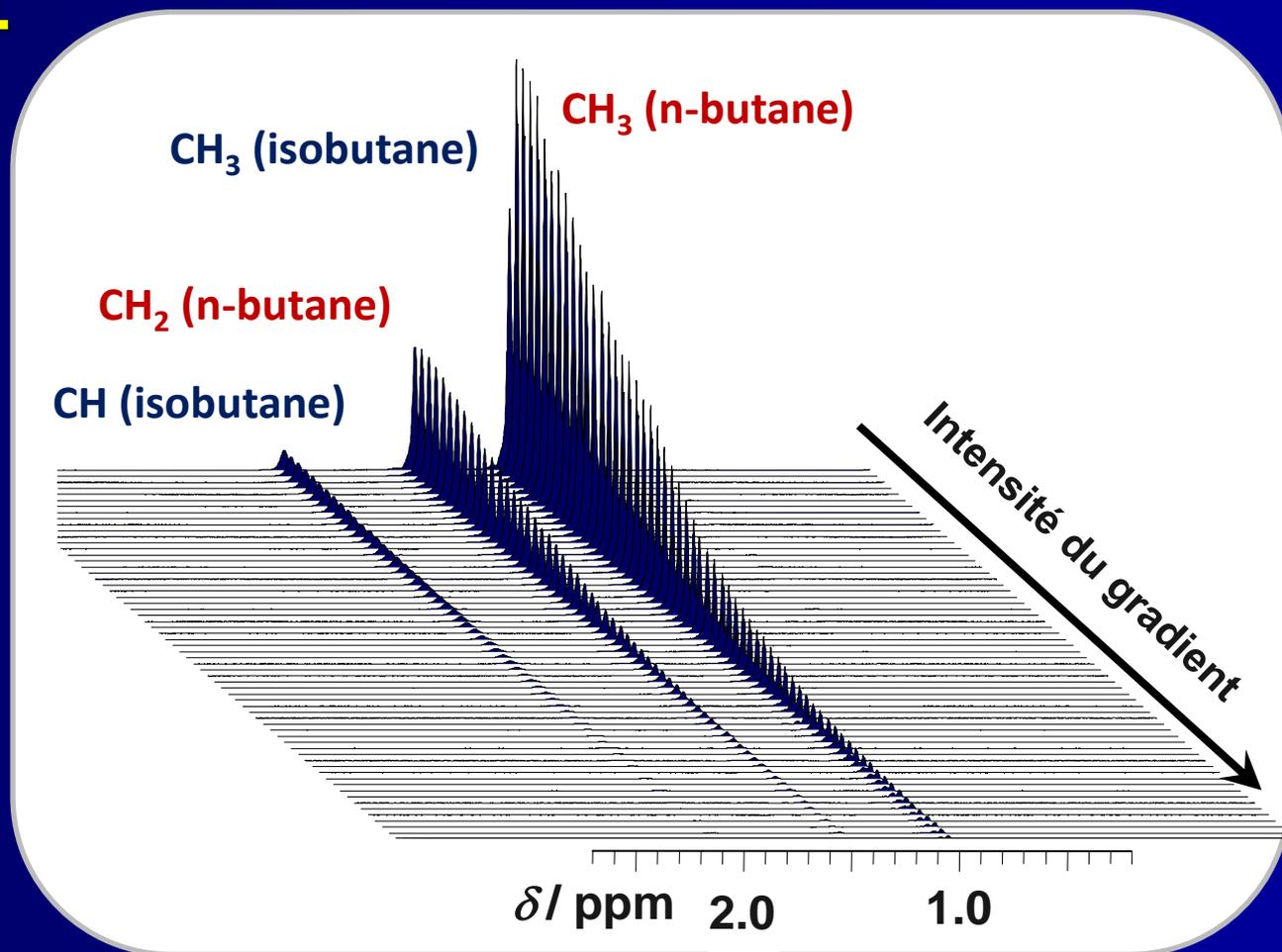
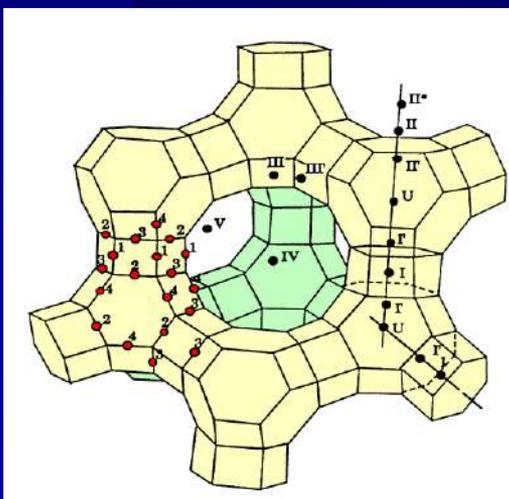


■ Solution : rotation à l'angle magique (MAS)



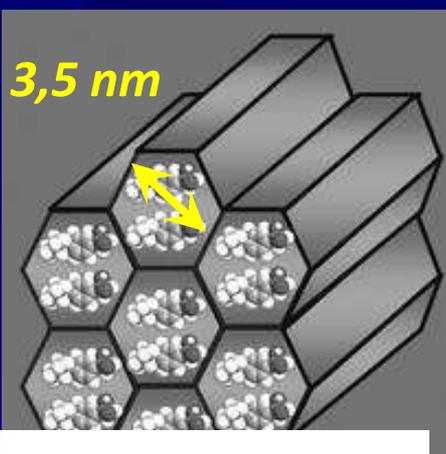
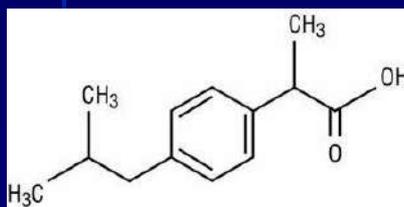
Combinaison PFG-MAS

Mélange n-butane/isobutane sur une silicalite-1

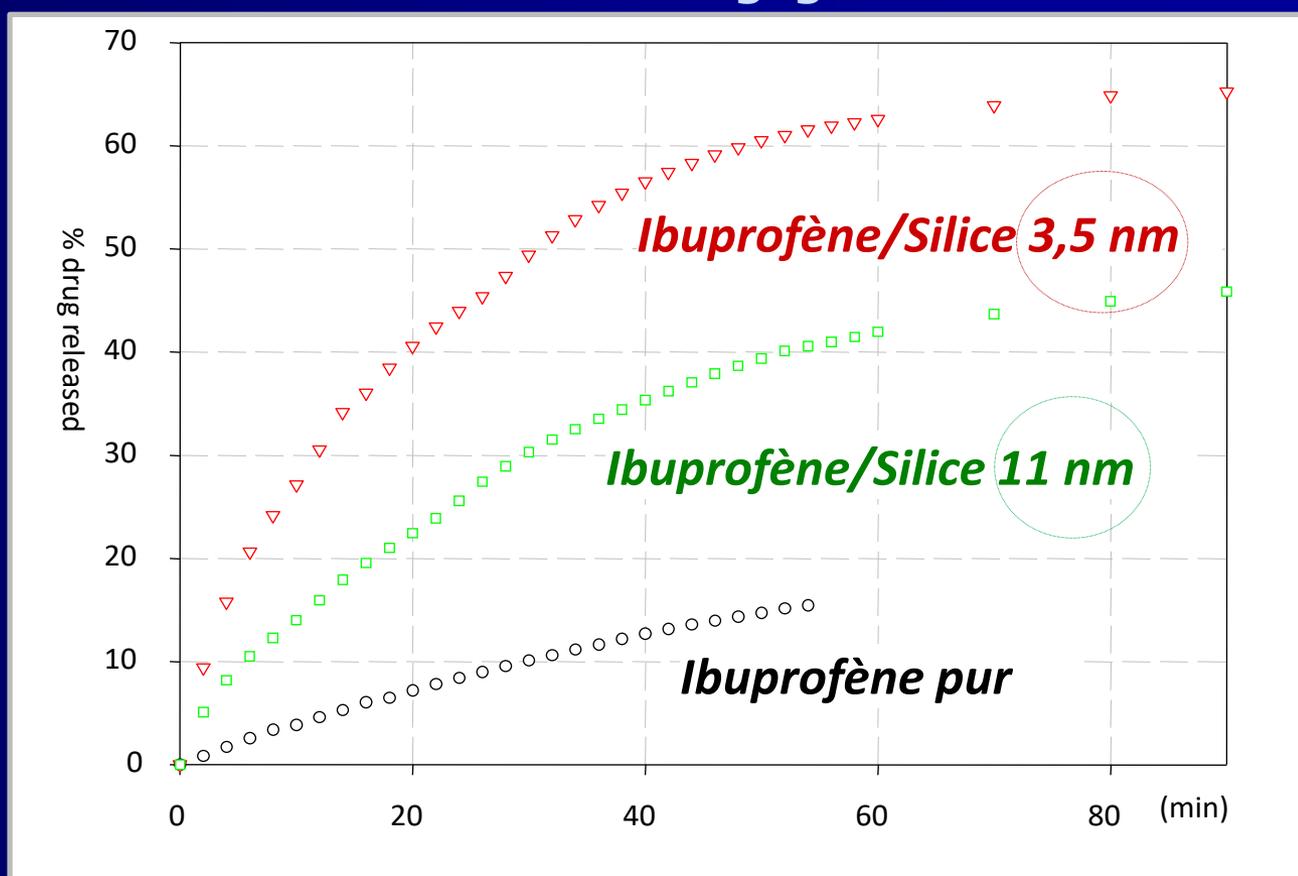


Combinaison PFG-MAS

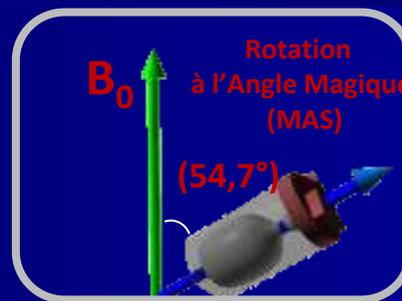
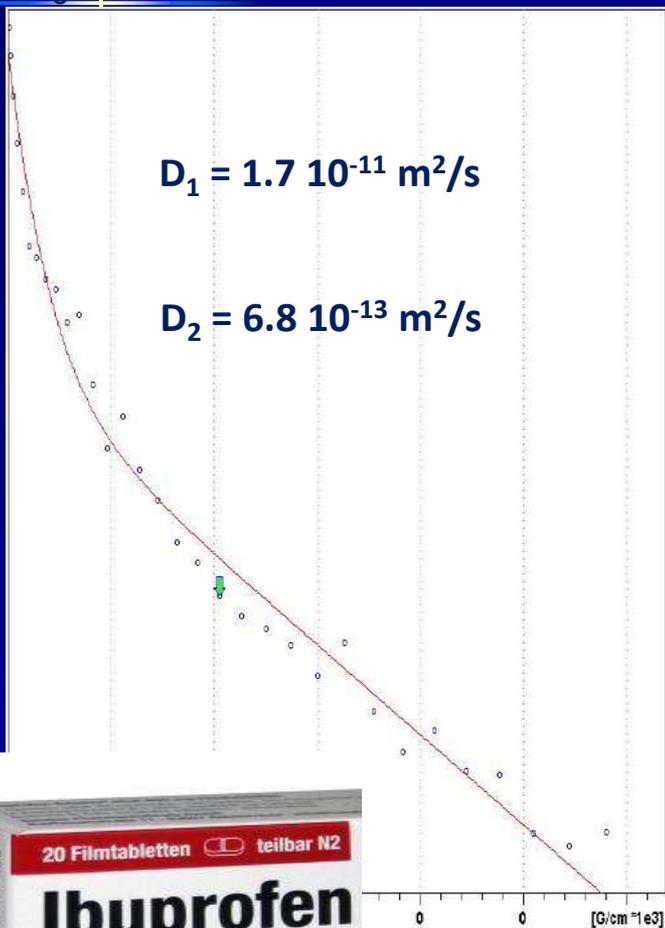
Ibuprofène encapsulé dans MCM-41



Contrôle de la vitesse de relargage de médicaments

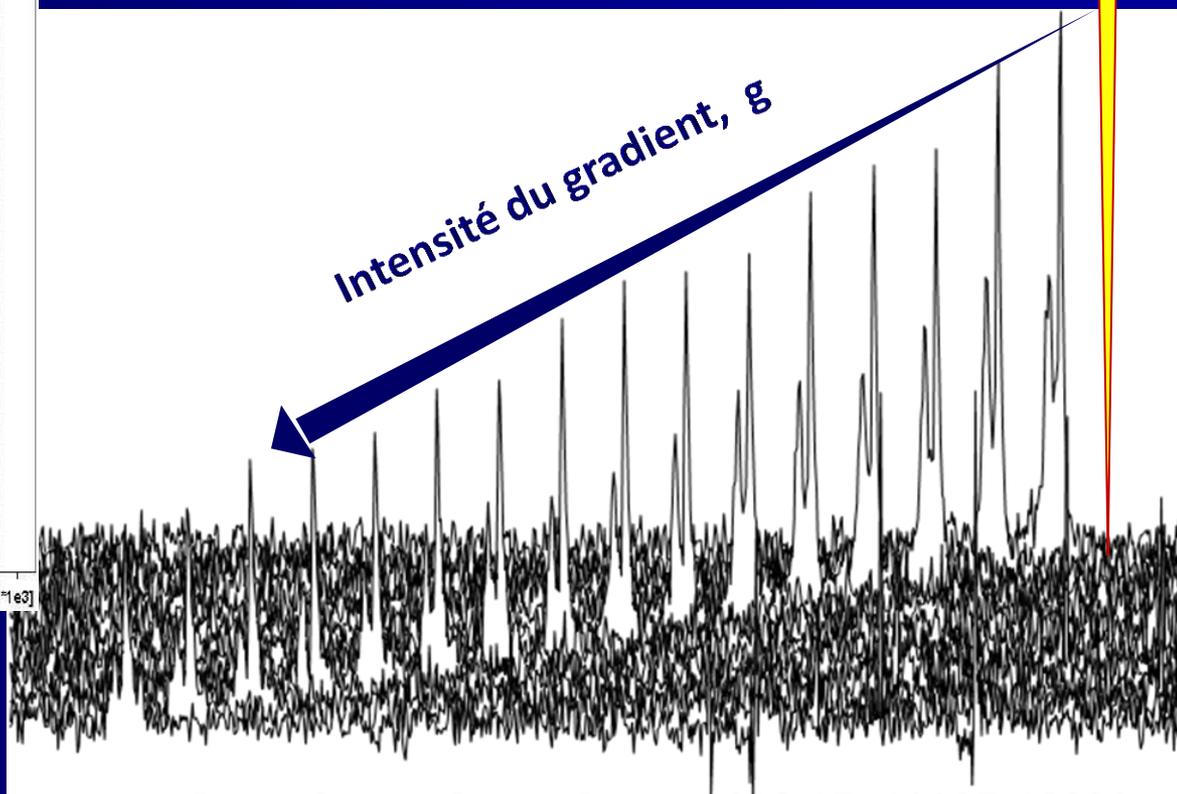


Combinaison PFG-MAS



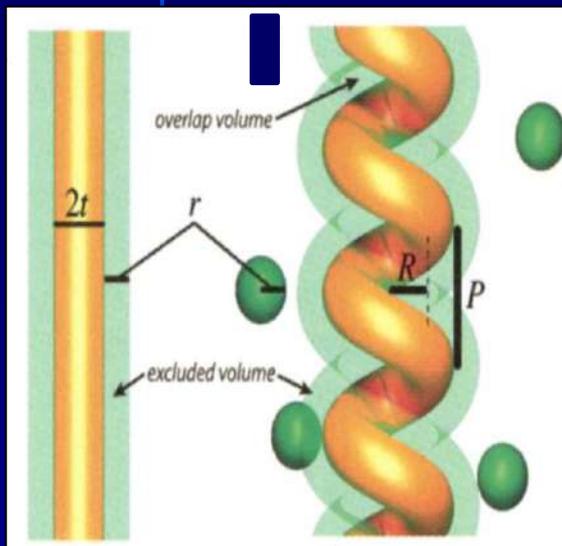
Intensité signal ^1H

Intensité du gradient, g



Combinaison PFG-MAS

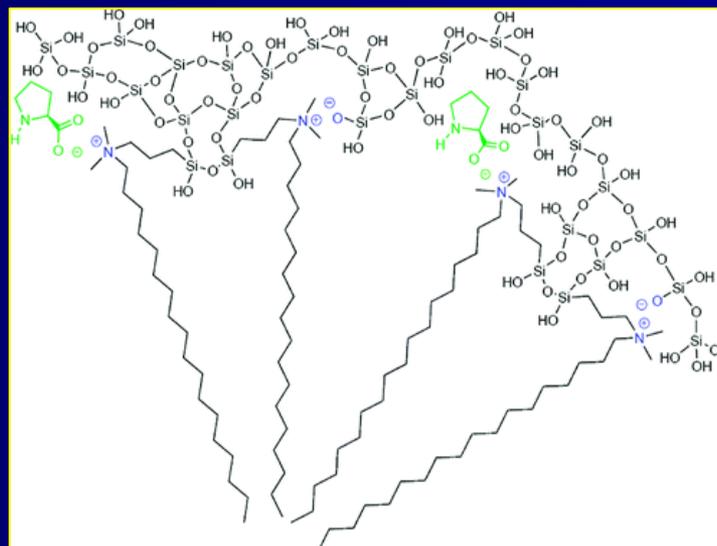
MCM-41 intrinsèquement chirales



Sans additif chirale

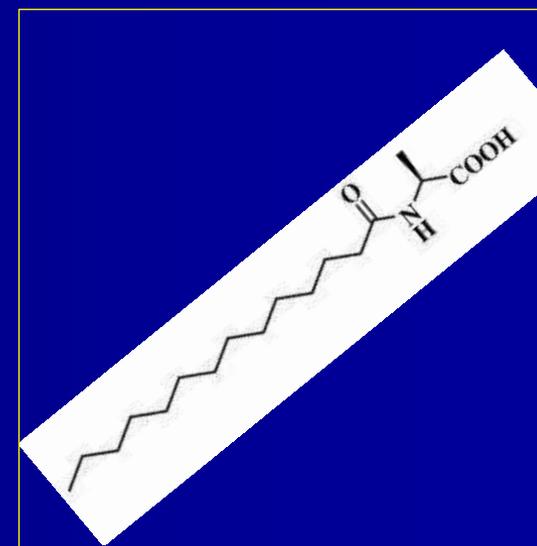
"Entropy driven model"

Y. Han *et al*, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 2454.



Additifs chiraux

S. Lacasta *et al*, *Chem. Mater.*, **2011**, *23*, 1280.



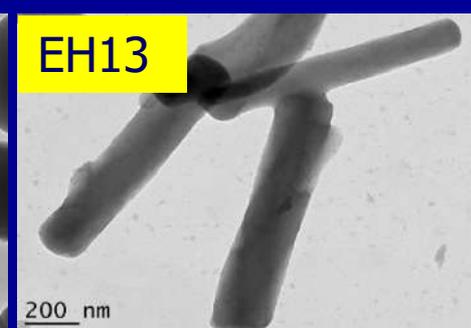
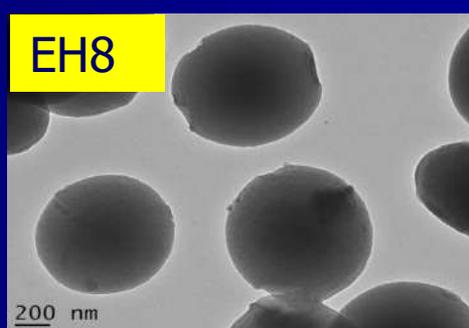
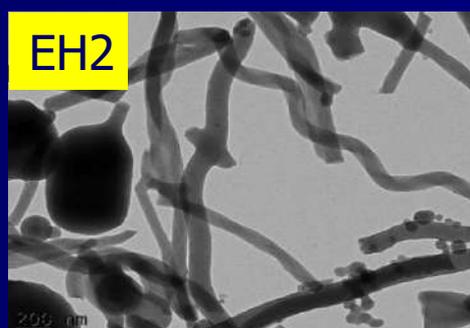
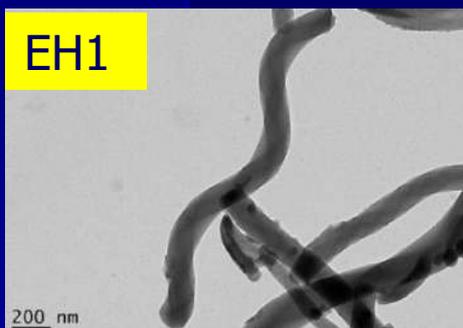
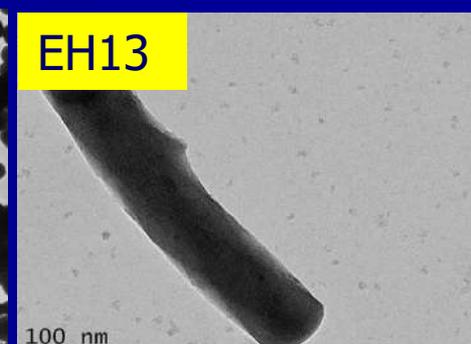
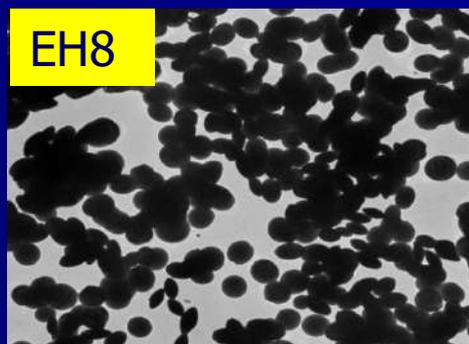
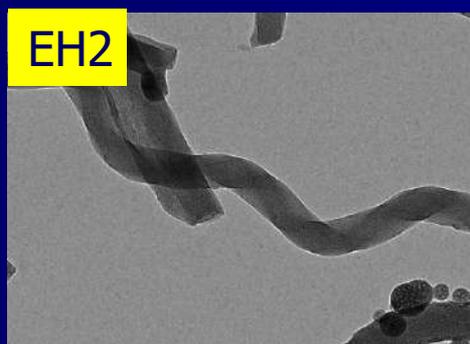
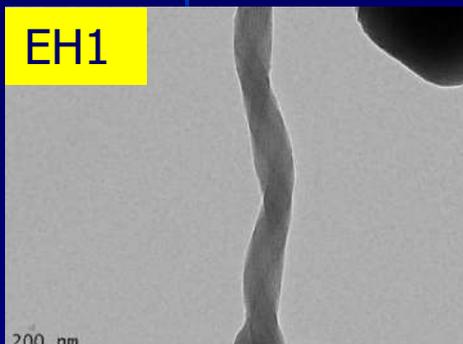
Surfactants chiraux

T. Yokoi *et al*, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2007**, *20*, 20-28.

- Chiralité globale ?
- Poches chirales localisées ?
- Les deux ?

Combinaison PFG-MAS

Clichés de MET



EH1
STATIC
[NH₃]=25%
Teflon Flask

EH2
STATIC
[NH₃]=25%
Autoclave bomb

EH8
STATIC
[NH₃]=10%
Autoclave bomb

EH13
800rpm
[NH₃]=25%
Autoclave bomb

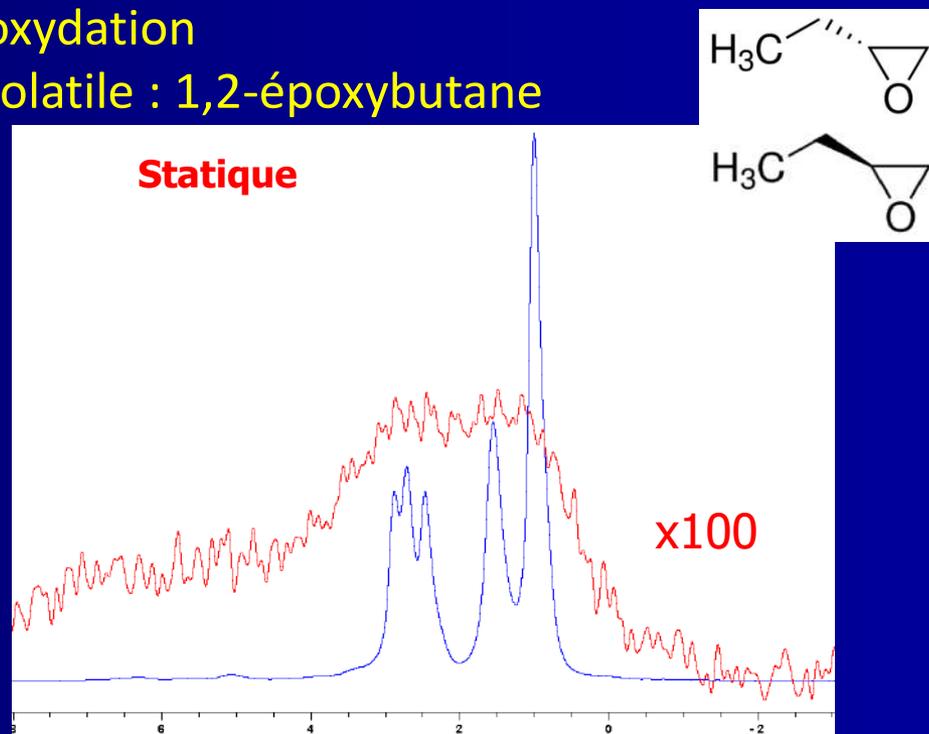
Combinaison PFG-MAS

Sélectivité chirale ?

- **Dichroïsme circulaire** (UV-vis)
- **RMN-PFG** : diffusion d'une molécule sonde
 - Réaction envisagée : époxydation
 - Epoxyde suffisamment volatile : 1,2-époxybutane

RMN ^1H 300MHz
 EH2 100% racémique

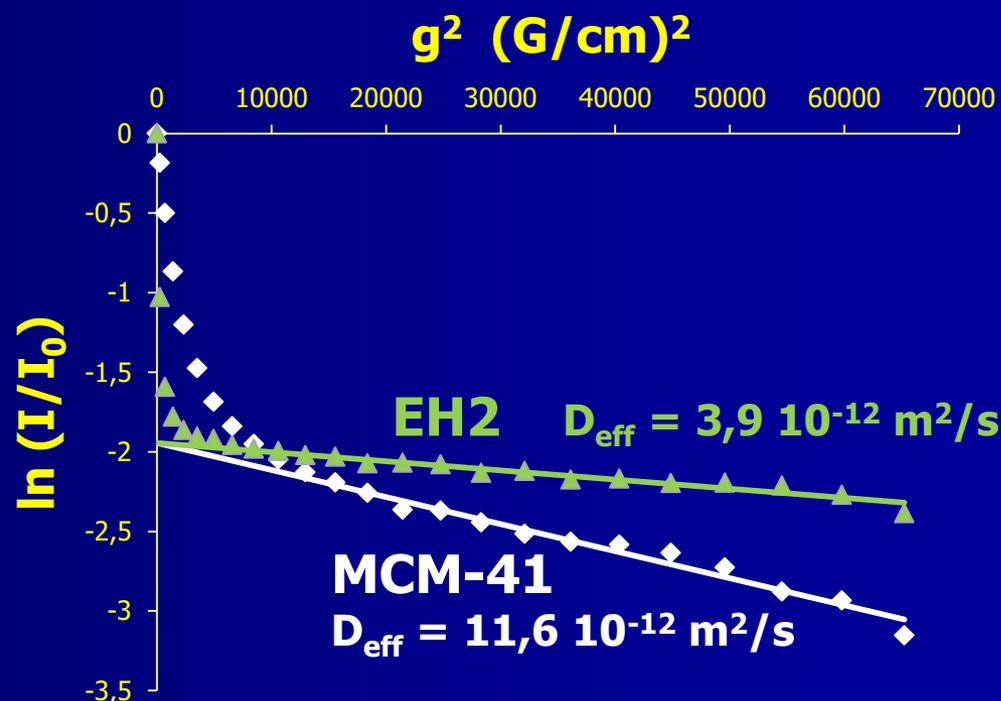
Séquence : écho stimulé
 gradients bipolaires
 Temps d'écho : **6,5ms**



Le MAS est **indispensable** ici!

Combinaison PFG-MAS

- **Deux populations :**
 - Inter/intra particule
 - Intra seule
- **Diffusion différente du matériau de référence**
- **Racémique :** on devrait avoir deux coefficients de diffusion intra...
- **Pistes :**
 - Enantiomère seul
 - Paramètres
 - Molécule sonde

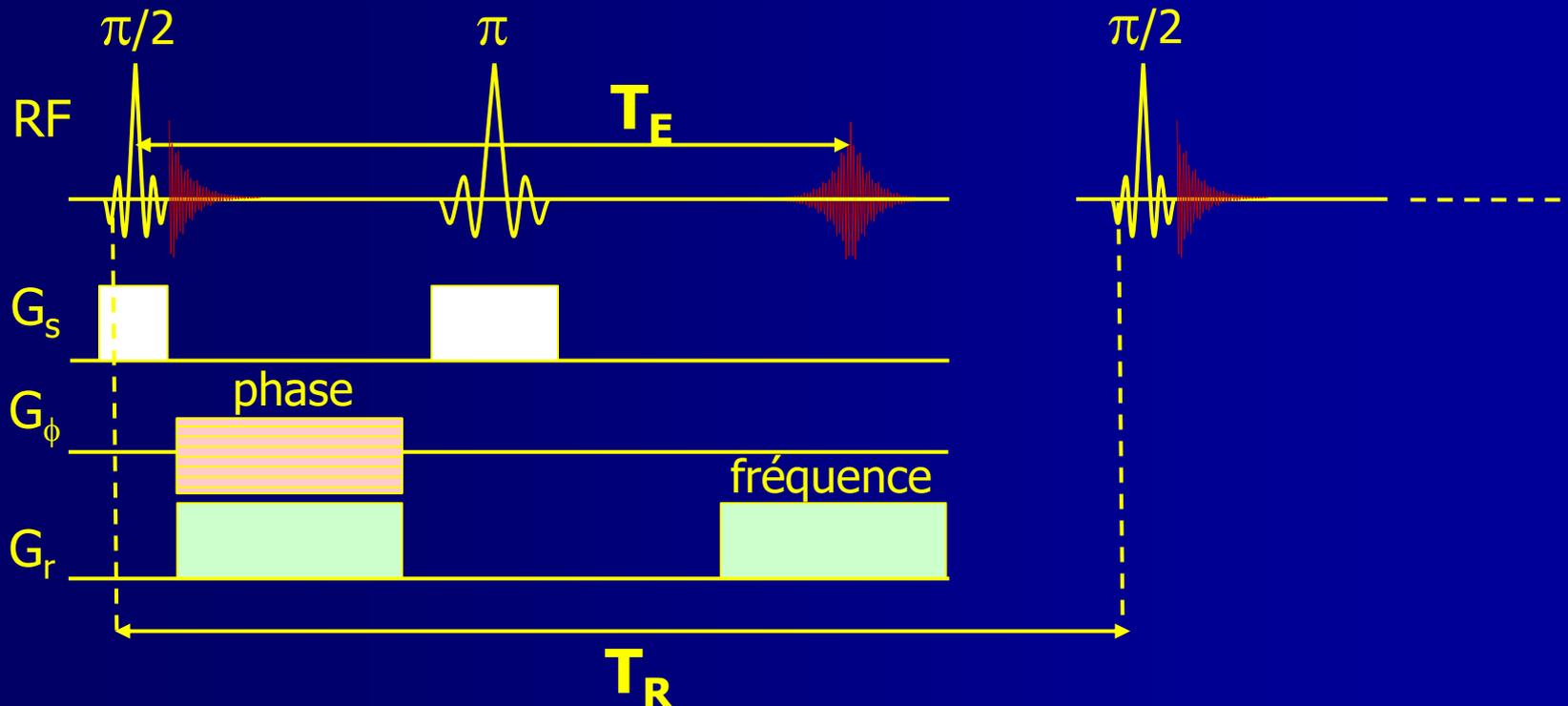


Imagerie de Résonance Magnétique

**Suivi de la pénétration d'ions
métalliques au sein d'un support
d'alumine poreuse**

Imagerie de Résonance Magnétique

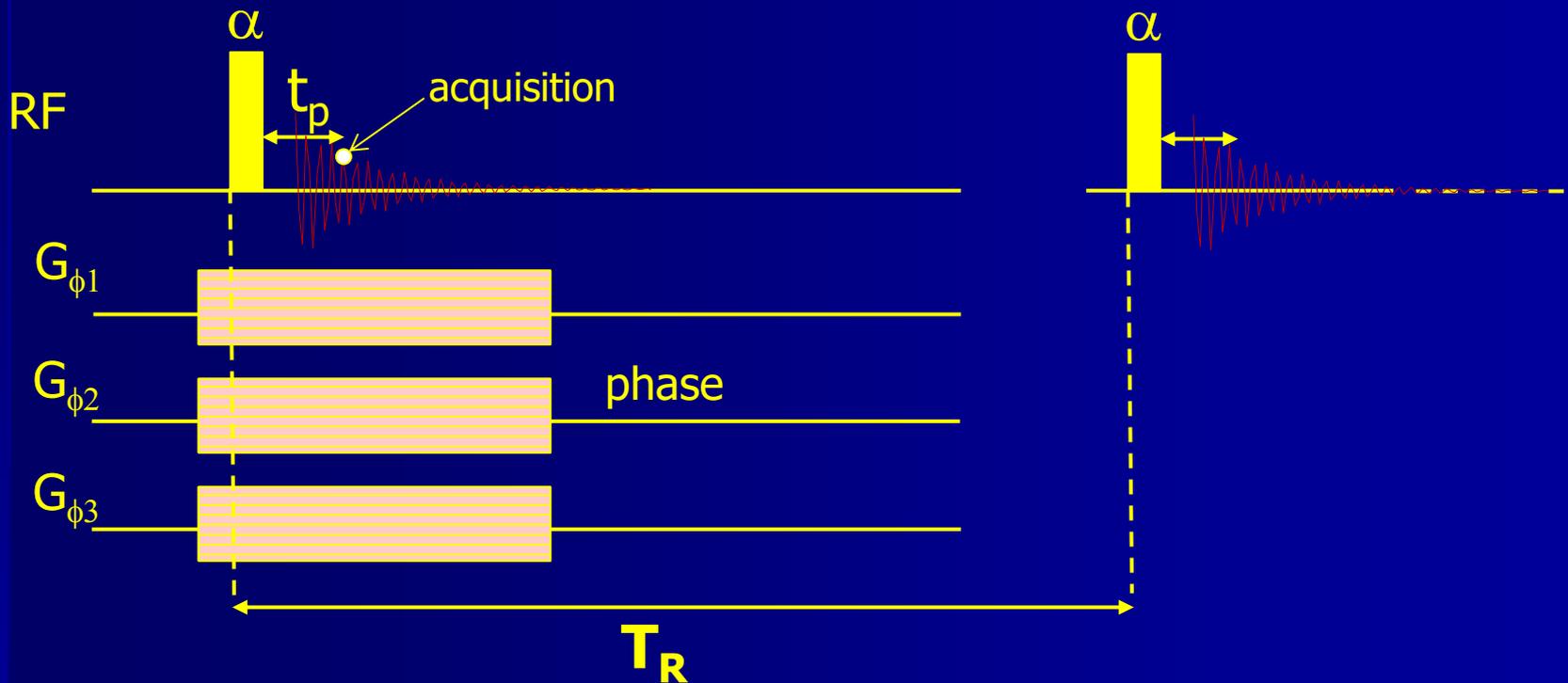
Séquence d'écho de spin



- « Rapide » : lecture directe d'une dimension + sélection de tranche (2D)
- T_E de l'ordre de qqes ms

Imagerie de Résonance Magnétique

Séquence « SPI » (single point imaging)



- T_2 courts (t_p courts)
- Acquisition point par point (long pour une 3D)

Imagerie de Résonance Magnétique

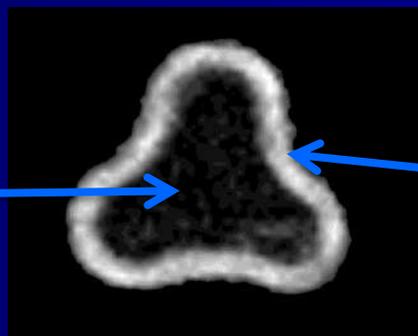
Le contraste en IRM

1. **Contraste en densité de spin : M_0**
2. **Contrastes en temps de relaxation**
 - **En T_1 : Temps de répétition (T_R) court**

2 situations :

Espèce à T_1 long

**Zone
sombre**



Espèce à T_1 court

**Zone
claire**

Imagerie de Résonance Magnétique

Le contraste en IRM

1. **Contraste en densité de spin : M_0**
2. **Contrastes en temps de relaxation**
 - En T_1 : Temps de répétition (T_R) court
 - En T_2 : Temps d'évolution transverse (T_E) long

2 situations :

Espèce à T_2 long

Zone claire



Espèce à T_2 court

Zone
sombre

Imagerie de Résonance Magnétique

Le contraste en IRM

- 1. Contraste en densité de spin : M_0**
- 2. Contrastes en temps de relaxation**
 - En T_1 : Temps de répétition (T_R) court
 - En T_2 : Temps d'évolution transverse (T_E) long

Les temps de relaxation T_1 et T_2 diminuent en présence d'espèces paramagnétiques

⇒ Visualisation de Ni^{2+} via son effet sur l'eau

Imagerie de Résonance Magnétique

Préparation de l'échantillon

Extrudés
d'alumine

$d \approx 1,5\text{mm}$
 $h = 5\text{mm}$



Essuyage



Tube
RMN



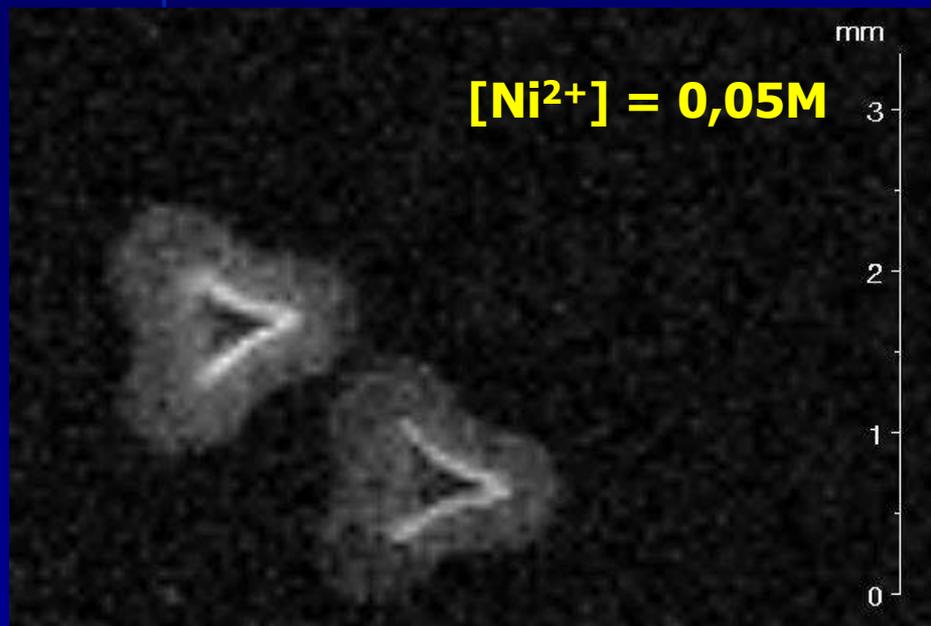
30s



Solution
aqueuse de Ni^{2+}

Imagerie de Résonance Magnétique

Résultats



- Images écho de spin avec
 - T_R court
 - T_E court mais \approx ms

- Or

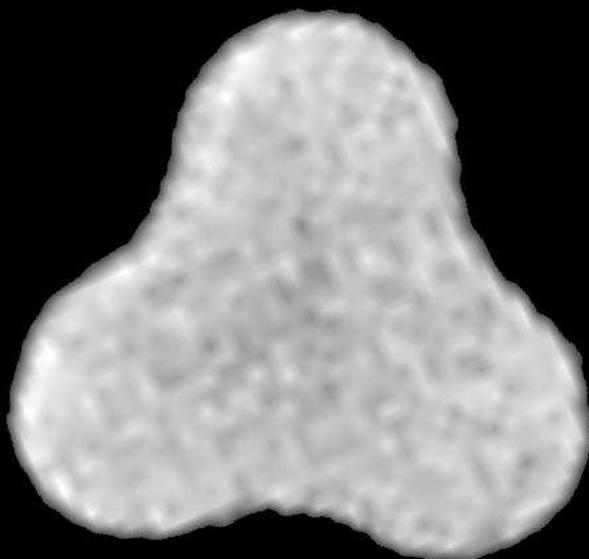
H₂O	Ni²⁺ 0,05M
$T_1 \approx 150\text{ms}$	$T_1 \approx 50\text{ms}$
$T_2 \approx 5\text{ms}$	$T_2 \approx 1,5\text{ms}$

\Rightarrow Mélange de contraste en T_1 et T_2

Imagerie de Résonance Magnétique

Résultats

$[\text{Ni}^{2+}] = 0,05\text{M}$



1 mm

- Image SPI en densité de spin (T_R long, $t_p \approx 200\mu\text{s}$)

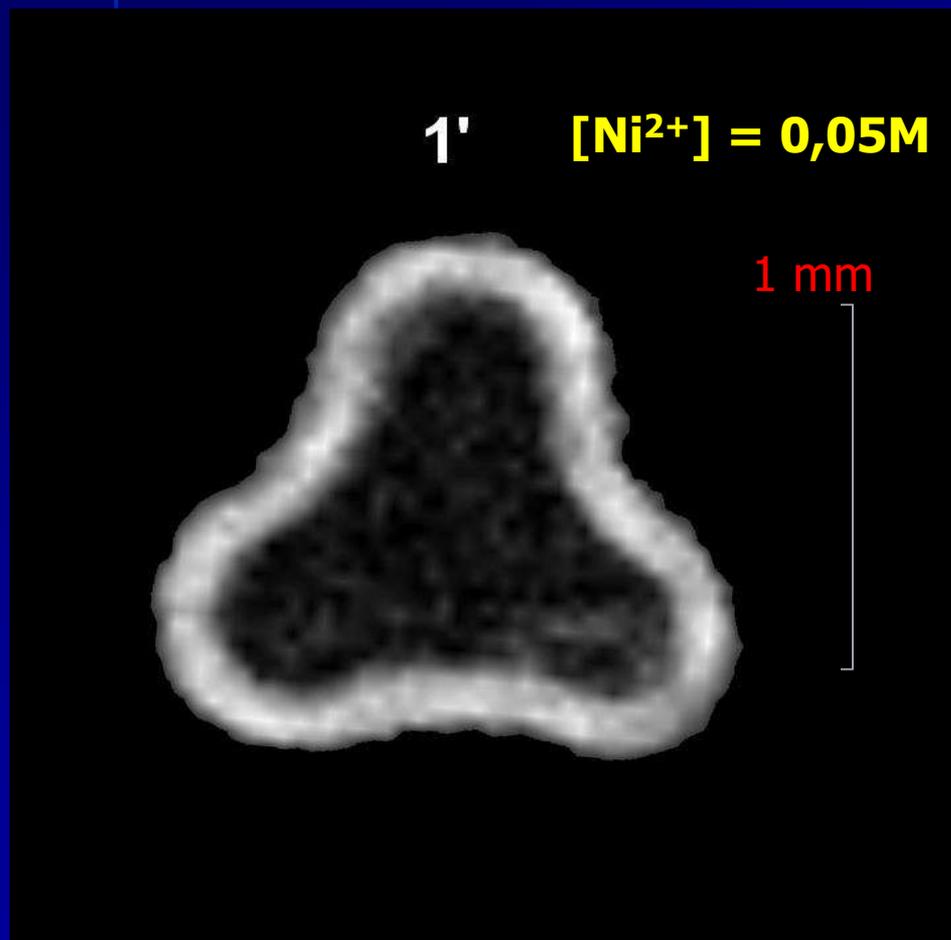
- 64x64x8 points

- FOV = 2,5x2,5x8mm

⇒ Eau distribuée de façon uniforme

Imagerie de Résonance Magnétique

Résultats

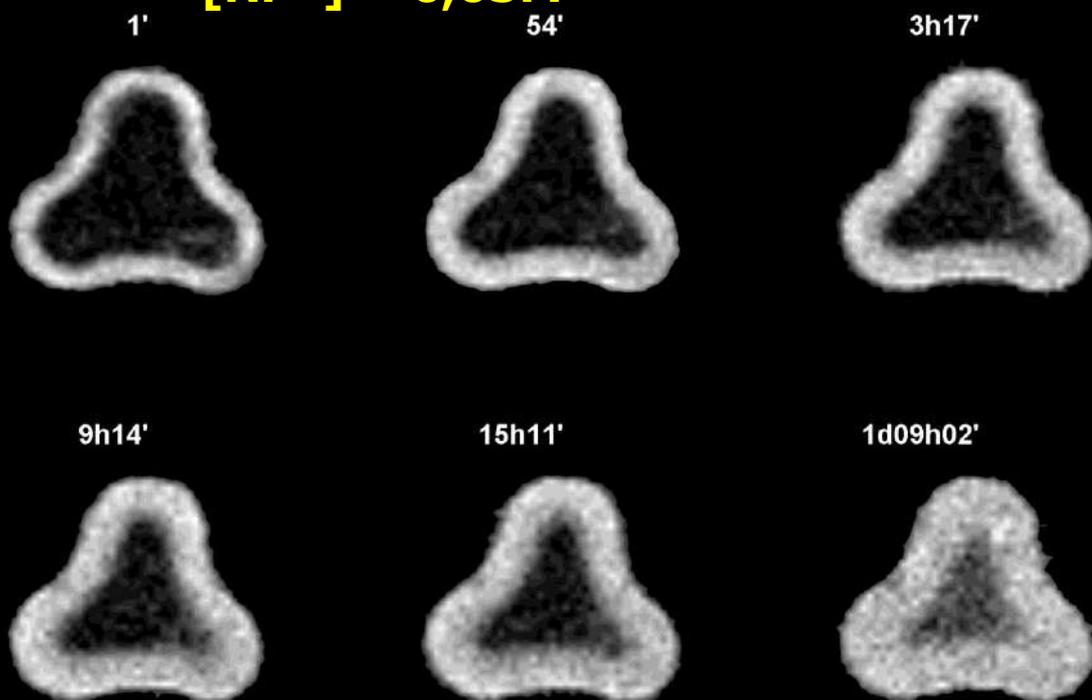


- Images SPI contrastées en T_1 (T_R court, $t_p \approx 200\mu\text{s}$)
- ^1H de l'eau au voisinage d'ions Ni^{2+} : zone claire
- ^1H de l'eau pure, sans ions Ni^{2+} : zone sombre

Imagerie de Résonance Magnétique

Résultats

$[\text{Ni}^{2+}] = 0,05\text{M}$

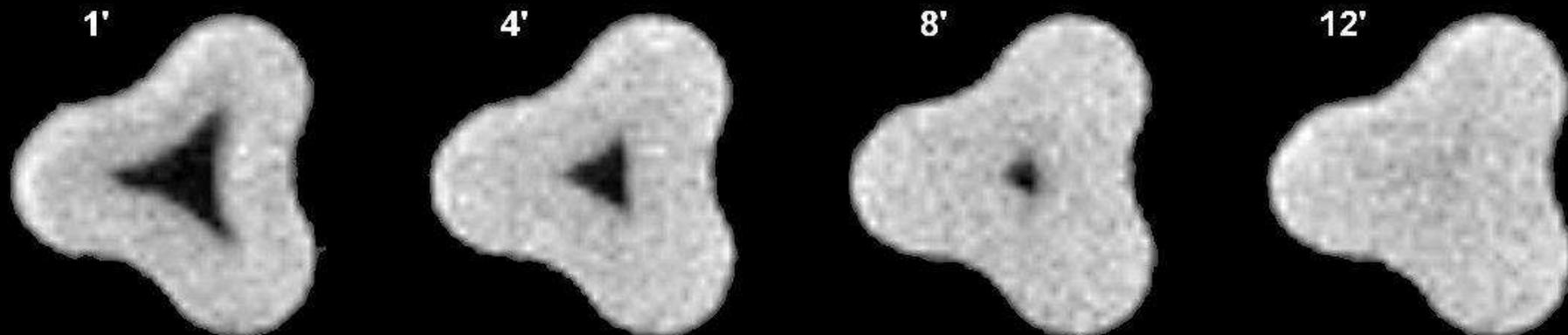


- Pénétration retardée des ions Ni^{2+}
- Contraste en T_1 uniquement
- Plus de 24h pour atteindre une distribution uniforme

Imagerie de Résonance Magnétique

Résultats

$[Ni^{2+}] = 0,2M$



- Pénétration retardée des ions Ni²⁺

- Contraste en T₁ uniquement

- Distribution uniforme en une dizaine de min

Imagerie de Résonance Magnétique

Conclusion

- Visualisation de la pénétration des ions
- Détection d'espèces à T_2 courts par SPI
- Pénétration retardée dans la porosité

- **Influence de différents paramètres**

- Porosité de l'alumine
- Nature des ions métalliques
- Concentration des solutions
- Agent complexant