



Greffage de catalyseurs sur silice et utilisation en RMN hyperpolarisée à base de parahydrogène

Spécialité CHIMIE

Niveau d'étude Bac+5

Formation Master 2

Unité d'accueil [NIMBE](#)

Candidature avant le 28/03/2024

Durée 6 mois

Poursuite possible en thèse oui

Contact [Gaspard HUBER](#)

+33 1 69 08 64 82

gaspard.huber@cea.fr

Autre lien <https://iramis.cea.fr/Pisp/stephane.campidelli/>

Résumé

L'hyperpolarisation par le parahydrogène est une méthode phare pour augmenter la sensibilité de la Résonance Magnétique Nucléaire. Cette méthode requiert un catalyseur qui, en solution, gêne la résolution spectrale. Ce stage propose la synthèse de catalyseurs greffés sur silice et la relation entre leurs structures et leurs propriétés en RMN hyperpolarisée.

Sujet détaillé

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une puissante technique d'analyse non invasive, idéale pour caractériser des systèmes, notamment ceux qui évoluent temporellement. Ainsi, la robustesse et le caractère quantitatif de la RMN apportent de précieuses informations sur les réactions chimiques, qui sont ainsi mieux caractérisées et donc optimisées. Cependant la RMN est peu sensible, et les composés peu concentrés, comme des intermédiaires de réaction, peuvent être inobservables par RMN classique.

Une des méthodes connues pour augmenter drastiquement mais temporairement la sensibilité de la RMN emploie les propriétés particulières du parahydrogène. Le laboratoire a développé un montage d'enrichissement du dihydrogène en parahydrogène et effectué des développements méthodologiques sur son utilisation par RMN [1]. Certaines molécules peuvent voir leurs signaux caractéristiques augmentés au moyen d'une méthode nommée SABRE [2]. Cependant cette technique nécessite l'emploi d'un catalyseur dont les signaux RMN peuvent masquer des signaux de composés peu concentrés. En greffant le catalyseur sur un support solide nanoporeux, comme une silice, celui-ci peut être séparé du milieu à analyser et seuls les composés en solution donnent des signaux observables.

Le projet de recherche de M2 vise à explorer le greffage du catalyseur sur différentes silices, dans différentes proportions, et à caractériser l'augmentation des signaux RMN de solutés. On analysera dans un premier temps des solutions stables, puis si possible on suivra une réaction chimique, dont un réactif et/ou un produit est susceptible d'être observé par la méthode SABRE.

Les candidatures (CV et lettre de motivation) sont à envoyer à stephane.campidelli@cea.fr et gaspard.huber@cea.fr avant le 31 octobre 2023.

Références :

[1] Guduff et al. Single-Scan Diffusion-Ordered NMR Spectroscopy of SABRE-Hyperpolarized Mixtures. *ChemPhysChem* 2019, 20, 392–398.

[2] Sellies et al. Parahydrogen induced hyperpolarization provides a tool for NMR metabolomics at nanomolar concentrations. *ChemComm* 2019, 55, 7235-7238.

Mots clés

Spécialité chimie analytique, physico-chimie, synthèse, RMN, hyperpolarisation

Compétences

Synthèse organique, RMN

Logiciels

Grafting catalysts on silica and use in hyperpolarized NMR based on parahydrogen

Summary

Parahydrogen hyperpolarisation is a leading method to increase the sensitivity of Nuclear Magnetic Resonance. This method requires a catalyst which, in solution, impairs spectral resolution. The present internship consists in the synthesis of catalysts grafted onto silica and the relationship between their structures and their hyperpolarised NMR properties.

Full description

Nuclear magnetic resonance (NMR) is a powerful non-invasive analysis technique, ideal for characterising systems, in particular those that change over time. The robustness and quantitative nature of NMR provide valuable information about chemical reactions, which can then be better characterised and optimised. However, NMR is quite low sensitive, and low-concentration compounds, such as reaction intermediates, may be unobservable by conventional NMR.

One of the methods known to temporarily but drastically increase the sensitivity of NMR employs the particular properties of parahydrogen. The laboratory has developed a set-up for enriching dihydrogen in parahydrogen and has carried out methodological developments on its use in NMR [1]. The characteristic signals of certain molecules can be enhanced using a method called SABRE [2]. However, this technique requires the use of a catalyst whose NMR signals can mask signals from low-concentration compounds. By grafting the catalyst onto a nanoporous solid support, such as silica, it can be separated from the medium to be analysed and only the compounds in solution give observable signals.

The M2 research project aims at exploring the grafting of the catalyst onto different silicas, in different proportions, and to characterise the increase in NMR signals from solutes. Initially, stable solutions will be analysed and then, if possible, a chemical reaction will be monitored, in which a reactant and/or product is likely to be observed by the SABRE method.

Applications (CV and covering letter) should be sent to stephane.campidelli@cea.fr and gaspard.huber@cea.fr by 31 October 2023.

References:

[1] Guduff et al. Single-Scan Diffusion-Ordered NMR Spectroscopy of SABRE-Hyperpolarized Mixtures. *ChemPhysChem* 2019, 20, 392-398.

[2] Sellies et al. Parahydrogen induced hyperpolarization provides a tool for NMR metabolomics at nanomolar concentrations. *ChemComm* 2019, 55, 7235-7238.

Keywords

Analytical chemistry or physical chemistry, with an interest in synthesis, NMR and experimental sciences

Skills

Organic synthesis, NMR

Softwares