

Avis de Soutenance

Madame Ekaterina POKOCHUEVA

Chimie

Soutiendra publiquement ses travaux de thèse intitulés

Méthodes d'hyperpolarisation en RMN et leurs applications aux réactions catalytiques

dirigés par Monsieur Sami JANNIN

Soutenance prévue le **mercredi 10 décembre 2025** à 14h00
Lieu : CRMN, amphithéâtre au 5 rue de la Doua à Villeurbanne

Composition du jury proposé

M. Sami JANNIN	Université Lyon 1	Directeur de thèse
Mme Irene MARCO-RIUS	Institut de bio-ingénierie de Catalogne - Barcelone (Espagne)	Rapporteuse
Mme Galina PAVLOVSKAYA	Université de Nottingham (Royaume-Uni)	Rapporteuse
M. Igor KOPTYUG	Université de Novosibirsk (Russie)	Examineur
Mme Giulia MOLLICA	CNRS Aix Marseille	Examinatrice
M. Stephane PAROLA	Université Lyon 1	Examineur

Mots-clés : résonance magnétique nucléaire, hyperpolarisation, polarisation induite par le parahydrogène, pompage optique par échange de spin, polarisation nucléaire dynamique par dissolution, hydrogénation

Résumé :

Les méthodes de résonance magnétique, c'est-à-dire la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) et l'imagerie par résonance magnétique (IRM), se sont révélées être des outils puissants pour la chimie analytique, la catalyse et les applications biomédicales grâce à leur polyvalence et leur caractère non invasif. En catalyse, la RMN a trouvé des applications pour la caractérisation de catalyseurs hétérogènes et homogènes, de produits de réaction et d'intermédiaires à l'état gazeux, liquide et solide. L'IRM permet quant à elle de visualiser l'écoulement des réactifs et des produits au sein du lit catalytique, d'obtenir des informations de conversion résolues spatialement et de suivre le processus de préparation du catalyseur. En biomédecine, la RMN est utilisée pour la détermination de la structure des protéines, la découverte de médicaments et de métabolites, tandis que l'IRM est couramment utilisée pour le diagnostic d'un large éventail de pathologies. Cependant, la résonance magnétique présente une faible intensité de signal, due à une faible polarisation du spin nucléaire dans des conditions thermiques. Ce problème de sensibilité est encore aggravé par l'inhomogénéité du champ magnétique, liée à la présence de billes de catalyseurs solides, voire de réacteurs catalytiques, à l'intérieur du spectromètre. De plus, les catalyseurs industriels sont souvent soumis à des températures élevées, ce qui signifie que de

nombreuses réactions catalytiques se déroulent en phase gazeuse, où la densité de spin est considérablement réduite. Cette thèse démontrera comment plusieurs techniques d'hyperpolarisation RMN – polarisation induite par le parahydrogène, pompage optique par échange de spin et polarisation nucléaire dynamique – peuvent surmonter ces limitations, apporter de nouvelles informations sur les processus d'hydrogénation catalytique hétérogène et ouvrir de nouvelles perspectives d'application. Le parahydrogène sera utilisé dans l'hydrogénation du propène et du propyne sur divers carbures (Rh_2C et Mo_2C bidimensionnel) afin de mieux comprendre l'origine de l'addition d'hydrogène par paires sur des catalyseurs hétérogènes – un mécanisme autrefois considéré comme impossible et qui échappe encore à une explication simple. Ensuite, il sera démontré comment le ^{129}Xe , hyperpolarisé par pompage optique par échange de spin, peut servir de capteur de température sensible et non invasif dans un réacteur catalytique en fonctionnement. Dans la dernière partie, nous présentons des solides hyperpolarisants polyvalents et facilement filtrables. Ils permettent de générer des solutions hyperpolarisées pures par polarisation nucléaire dynamique par dissolution, compatibles avec la quasi-totalité des polariseurs existants. Ces matériaux présentent une taille de pores accrue et des concentrations en radicaux plus faibles, ce qui améliore la polarisation croisée et la préservation de l'hyperpolarisation lors de la dissolution. Le couplage futur de la polarisation nucléaire dynamique par dissolution avec la résonance magnétique à champ nul ou ultra-faible – une technique qui ouvre la voie à des études dans des conditions difficiles pour la RMN conventionnelle (par exemple, dans des récipients métalliques et directement en milieu poreux) – sera également abordé.