



**HAL**  
open science

# Spectroscopie Infrarouge d'Intermédiaires Réactionnels Organométalliques

Luke Macaleese

► **To cite this version:**

Luke Macaleese. Spectroscopie Infrarouge d'Intermédiaires Réactionnels Organométalliques. Catalyse. Université Paris Sud - Paris XI, 2006. Français. NNT: . tel-00180742

**HAL Id: tel-00180742**

**<https://theses.hal.science/tel-00180742>**

Submitted on 19 Oct 2007

**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.

# THESE

*Présentée à la Faculté des Sciences d'Orsay,  
Pour obtenir le grade de*

**DOCTEUR EN SCIENCES DE L'UNIVERSITE PARIS-SUD 11**

Par  
LUKE MAC ALEESE

## **SPECTROSCOPIE INFRAROUGE D'INTERMEDIAIRES REACTIONNELS ORGANOMETALLIQUES**

Thèse dirigée par PHILIPPE MAÎTRE

Soutenue le 16 Novembre 2006 devant la commission d'examen composée de

MICHELE DESOUTER-LECOMTE, Professeur de l'Université Paris-Sud 11	
NELLY LACOME, Professeur de l'Université Paris 6	Rapporteur
PHILIPPE DUGOURD, Directeur de recherches CNRS, Lyon	Rapporteur
GERT VON HELDEN, Directeur de recherches Fritz-Haber-Institut, Berlin	
NICOLAS MEZAILLES, Chargé de recherches CNRS, Palaiseau	
PHILIPPE MAÎTRE, Directeur de recherches CNRS, Orsay	Directeur



*A mes grands-parents*



## Remerciements

Je tiens à remercier ici encore tous les membres du jury pour l'attention et les remarques qu'ils ont apportées à ce manuscrit, en particulier les rapporteurs, Philippe Dugourd et Nelly Lacombe, mais également Nicolas Mézailles et Michèle Desouter-Lecomte, ainsi que Gert von Helden qui a accepté de lire ce travail pourtant rédigé en français.

Je remercie toutes les personnes avec qui j'ai eu la chance de collaborer, en particulier Pascal Le Floch du laboratoire de Chimie du Phosphore à Polytechnique, pour les nombreuses discussions si profitables sur les différents mécanismes réactionnels envisageables, et bien sûr pour la synthèse des catalyseurs.

Je pense également aux équipes d'Italie, Simonetta Fornarini et son groupe, du Canada, Terry MacMahon et Travis Fridgen, d'Allemagne, Otto Dopfer, et de France, Gilles Ohanessian, Aude Simon, Jean-Yves Salpin, qui sont venues à CLIO et avec qui il a été à la fois très agréable et très enrichissant de travailler.

Je remercie aussi tout particulièrement David Lauvergnat du groupe de chimie théorique du Laboratoire de Chimie Physique, pour sa patience à m'expliquer encore et encore les possibilités des différentes méthodes de dynamique quantique.

Je remercie François Glotin qui a toujours répondu avec beaucoup d'attention à mes questions concernant le mode de fonctionnement et les réglages du laser à électrons libres, mais aussi Jean-Michel Ortega qui nous a permis d'utiliser le faisceau aussi souvent que possible, pour leur disponibilité à toute heure.

Je remercie Alain Fuchs et Mehran Mostafavi, de m'avoir accueilli si favorablement au sein du Laboratoire de Chimie Physique. Je remercie tous et toutes au laboratoire, grâce à qui j'ai passé trois années très agréables ; tous également dans le groupe IPG, pour leur aide et leurs conseils.

Je remercie Joost pour son soutien et sa relecture, Debora et Thierry pour le temps qu'on a passé ensemble. Une petite pensée pour Coline avec qui ç'a été un plaisir de discuter.

Mais surtout je tiens à remercier Joël Lemaire, sans qui les expériences ne tourneraient pas, toujours prêt à expliquer comment fonctionne une machine, capable de bidouiller n'importe quel vieil instrument pour en faire un vrai outil qui fonctionne, et dont les connaissances et le savoir-faire permettent d'envisager tous les développements expérimentaux imaginables.

Et enfin, plus que tout autre, je voudrais remercier Philippe Maître, qui n'a eu de cesse de me mettre en avant, de me faire participer à des congrès internationaux, de me permettre de rencontrer des chercheurs de renom de par le monde. Je le remercie pour sa confiance et ses encouragements. Je le remercie de m'avoir fait partager son enthousiasme et ses projets, de m'avoir fait partager ses connaissances, de m'avoir entraîné à sa suite, de m'avoir fait bénéficier de sa capacité à établir des liens et des collaborations partout, pour participer à une recherche ouverte sur le monde, une recherche qui ne se laisse pas confiner à un domaine de spécialistes.

Un dernier mot pour mes amis, Pierre, Fred, Julien, Lan-Tâm, et enfin pour ma famille, mes parents, Sam, Juju, Mitch et Camille, et ma petite Sarah, pour leur écoute, pour leur soutien constant et leur patience à supporter mes accès de découragement et mes bouffées d'enthousiasme.



---

*“Spectroscopie IRMPD d’intermédiaires réactionnels  
organométalliques”*

Introduction générale .....	1
I. Contexte et techniques de la spectroscopie infrarouge d’ions .....	5
II. Montages expérimentaux : 2 pièges à ions couplés au laser CLIO .....	33
III. Calculs de chimie quantique pour la spectroscopie infrarouge .....	85
IV. Spectroscopie IRMPD pour sonder spin et coordination en chimie organométallique .....	131
V. Spectroscopie IRMPD d’intermédiaires réactionnels impliqués dans la chimie catalytique .....	167
Conclusion, perspectives du travail .....	221
ANNEXES .....	223

---

## Table des matières détaillée

<b>Introduction générale .....</b>	<b>1</b>
------------------------------------	----------

### **Chapitre 1**

<b>Contexte et techniques de la spectroscopie infrarouge d'ions.....</b>	<b>5</b>
--	----------

I. Caractérisation structurale d'ions en spectrométrie de masse .....	6
I-1. Quelques méthodes d'activation non spécifique des ions .....	7
I-2. L'Electron Capture Dissociation : une fragmentation spécifique.....	8
II. La spectroscopie IRMPD, une spectroscopie d'action.....	10
II-1. Origine et développement.....	10
II-1-a. Naissance avec les lasers à CO <sub>2</sub> .....	11
II-1-b. Apparition des lasers à électrons libres.....	11
II-2. Principes des lasers à électrons libres.....	13
II-2-a. Milieu amplificateur.....	13
II-2-b. Onduleur et contrôle de la longueur d'onde émise .....	14
II-2-c. Caractéristiques du rayonnement .....	15
II-2-d. Balayage en longueur d'onde.....	15
II-3. Processus de dissociation IRMPD.....	16
II-3-a. Mécanisme de dissociation multiphotonique .....	17
II-3-b. Modèles pour la simulation de spectres IRMPD .....	17
1) Modèle développé au Laboratoire de Chimie Physique .....	17
2) Modèle développé à FELIX.....	18
3) Effet anharmonique négligeable à bas seuil de dissociation.....	19
III. Alternative pour la spectroscopie infrarouge : la technique du messenger.....	19
III-1. Principe et mise en œuvre de la technique du messenger .....	19
III-1-a. Plusieurs schémas de mise en oeuvre .....	19
III-1-b. FELs et OPOs pour une gamme spectrale étendue.....	20
III-2. Comparaison des spectres infrarouges « IRMPD » et « messenger ».....	21
III-2-a. Un cation PAH : le naphthalène .....	21
1) Contexte expérimental .....	21
2) Une même structure sondée, peu de différences.....	22
III-2-b. Le dimère protoné de l'eau : H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> .....	23
1) Contexte expérimental et problématique .....	23
2) Spectres IRMPD / Messenger : des différences importantes.....	24
3) Perturbation multiphotonique et déformation issue du messenger .....	24
IV. Conclusions .....	26
Bibliographie.....	27

### **Chapitre 2**

<b>Montages expérimentaux : deux pièges à ions couplés au laser CLIO.....</b>	<b>33</b>
---	-----------

I. Le spectromètre de masse FT-ICR : « MICRA » .....	35
I-1. Principes de la résonance cyclotronique ionique.....	35
I-1-a. Le piégeage.....	36
I-1-b. La détection et la sélection en masse .....	38
I-1-c. Performances de la détection : résolution, sensibilité, dynamique.....	39

1) Résolution en masse.....	39
2) Sensibilité de la mesure .....	40
3) Gamme dynamique .....	40
I-2. Ionisation et manipulation des ions .....	41
I-2-a. Ionisation électronique .....	42
1) Système d'introduction de gaz.....	42
2) Ionisation électronique.....	42
3) Ionisation chimique.....	43
I-2-b. Ionisation laser .....	44
1) Focalisation du laser sur une cible.....	44
2) Nature des cibles/échantillons.....	44
3) Optimisation des conditions.....	45
I-2-c. Les séquences et la synchronisation du spectromètre de masse.....	45
I-2-d. Résumé des performances de MICRA.....	47
I-2-e. Deux schémas de formation de dimères protonés : avantages de MICRA.....	47
1) Formation par association .....	47
2) Réactions ion/molécule au sein de MICRA.....	48
I-3. Couplage du piège à ions avec un laser .....	48
I-3-a. La cellule ICR.....	49
I-3-b. Le bâti et l'optique .....	49
I-3-c. Interface entre laser et spectromètre de masse .....	50
I-4. Mouvement des ions au sein du piège et recouvrement avec le laser.....	51
I-4-a. Dimensions du nuage d'ions .....	51
I-4-b. Analyse du recouvrement laser/nuage d'ions.....	52
I-4-c. Conclusion – additivité des macro-impulsions laser.....	53
II. Le piège quadripolaire de Paul : « Esquire 3000+ ».....	54
II-1. Principes .....	55
II-1-a. Le piégeage .....	55
II-1-b. L'excitation et la détection en masse.....	57
II-1-c. Performances du spectromètre de masse.....	58
II-2. Formation des ions, transfert vers le piège et manipulation dans le piège.....	59
II-2-a. La source Electrospray .....	59
II-2-b. Transfert des ions vers le piège.....	60
II-2-c. Perspectives pour les réactions ion/molécule.....	61
II-3. Couplage du piège à ions avec un laser.....	61
II-3-a. Accès optique aux ions piégés .....	61
II-3-b. Conditions de focalisation, efficacité de fragmentation .....	62
II-3-c. Synchronisation du spectromètre de masse avec le FEL CLIO.....	63
III. Performances relatives pour la spectroscopie IRMPD.....	64
III-1. Structure d'esters méthyliques protonés .....	64
III-1-a. Présentation des systèmes.....	64
III-1-b. Résultats IRMPD avec chaque piège.....	65
III-1-c. Conclusion : formation des ions les plus stables. ....	66
III-2. Efficacité de fragmentation .....	67
III-2-a. Recouvrement spatial et temporel entre laser et ions .....	68
1) Nuage d'ions : recouvrement spatial avec le laser.....	68
2) Trajectoire d'un ion : recouvrement temporel avec le laser .....	69
III-2-b. Cas général : multifragmentation dans le piège quadripolaire .....	69
III-2-c. Exception : deux voies de fragmentation dans le FT-ICR.....	71
1) Deux systèmes présentant une multifragmentation .....	71

2) Interprétation.....	72
III-3. Largeur des raies – température des ions .....	73
III-3-a. Largeurs différentes dans les deux pièges .....	73
III-3-b. Formation et thermalisation des ions dans chaque piège .....	74
1) Formation des ions [Fe, butène] <sup>+</sup> dans le FT-ICR .....	74
2) Conditions de thermalisation .....	75
3) Largeur thermique ou multiphotonique .....	76
IV. Conclusion : deux spectromètres de masse dédiés à la spectroscopie IRMPD .....	76
Bibliographie.....	78

## Chapitre 3

### Calculs de chimie quantique pour la spectroscopie infrarouge ..... 85

I. Introduction, méthode générale .....	87
I-1. Difficultés de l'analyse structurale par spectroscopie IRMPD.....	87
I-2. Analyse par comparaison de spectres théoriques au spectre IRMPD.....	88
I-3. Niveau de calcul standard .....	88
II. Dimère protoné (PBD) de l'eau.....	89
II-1. Brève introduction .....	89
II-2. Calculs harmoniques : 2 bandes non expliquées .....	89
II-3. Calcul de dynamique à 4 dimensions : peu satisfaisant .....	91
II-4. Calcul harmonique et bandes de combinaison .....	91
II-4-a. Notre interprétation pour H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> : des bandes de combinaison .....	92
II-4-b. Littérature : bandes de combinaison pour les systèmes X <sup>-</sup> ...H <sup>+</sup> ...X <sup>-</sup> .....	93
II-4-c. Autre exemple de bandes de combinaison : le système [Cl <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O].....	94
II-5. Prédiction des bandes de combinaisons des dimères protonés.....	95
II-5-a. Spectre anharmonique Gaussian03 .....	95
II-5-b. Surface d'énergie potentielle et de moment dipolaire complète.....	95
II-5-c. Dynamique quantique Carr-Parinello : un spectre satisfaisant .....	96
III. Complexe [benzène, NO] <sup>+</sup> [27] .....	97
III-1. Contexte et méthode de préparation des ions.....	97
III-2. Description des structures optimisées .....	98
III-3. Spectroscopie du complexe π.....	100
III-3-a. Calcul harmonique très décalé par rapport à l'expérience.....	100
III-3-b. Facteur(s) d'échelle : anharmonicité au cas par cas. ....	101
III-3-c. Bandes harmoniques : intensités bien prédites. ....	102
III-3-d. Deux petites bandes d'absorption non attribuées .....	103
1) Epaulement à 2040 cm <sup>-1</sup> .....	103
2) Bande à 1745 cm <sup>-1</sup> .....	104
III-4. Spectroscopie du nitrosobenzène protoné.....	105
III-4-a. Spectre IRMPD.....	105
III-4-b. Prédiction du spectre infrarouge.....	107
1) Plusieurs méthodes et niveaux de calcul harmonique.....	107
2) Calculs anharmoniques avec le logiciel Gaussian03 .....	109
III-5. Conclusion.....	110
IV. Le carbocation isopropyle C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> .....	110
IV-1. Formation des ions et présentation des structures.....	110
IV-2. Spectre expérimental : une bande IRMPD inhabituellement large.....	112
IV-2-a. Description et analyse du spectre IRMPD.....	112
IV-2-b. Elargissement dû à la proximité de bandes d'absorption.....	114

IV-2-c. Structure déformable : compétition entre symétrie $C_2$ et $C_{2v}$ .....	115
IV-3. Nécessité de dépasser l'approximation harmonique.....	116
IV-3-a. Définition de l'approximation harmonique.....	116
IV-3-b. Plusieurs méthodes pour dépasser l'approximation harmonique.....	117
1) Propagation de paquet d'onde.....	117
2) Trajectoires classiques et dynamique Car-Parrinello.....	117
3) Résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps.....	118
IV-4. Calcul du spectre infrarouge après détermination des états stationnaires.....	118
IV-4-a. Calcul d'une surface de potentiel.....	119
IV-4-b. Dynamique HADA appliquée au cation isopropyle $C_3H_7^+$ .....	120
1) Surface d'énergie potentielle restreinte.....	120
2) Mise en oeuvre de la dynamique.....	120
IV-4-c. Alternative : dynamique à trois dimensions.....	122
IV-4-d. Fonction d'onde et délocalisation.....	123
IV-5. Conclusion.....	124
V. Conclusion : calculs harmoniques, sauf cas particuliers où calculs dynamiques.....	125
Bibliographie.....	126

## Chapitre 4

### Spectroscopie IRMPD pour sonder Spin et Coordination en chimie

#### organométallique..... 131

I. Caractérisation structurale de complexes organométalliques en phase gazeuse.....	132
I-1. Mesures thermodynamiques : relation structure/énergie de liaison.....	132
I-2. Influence de la configuration électronique sur la structure du complexe.....	134
I-3. Spectroscopie IRMPD pour sonder la structure d'organométalliques réactifs..	136
II. Méthode.....	137
II-1. Génération des complexes $MnBz_{1,2}^+$ et $MnBz(CO)_{3,4}^+$ .....	137
II-2. Conditions d'irradiation adaptées.....	138
II-3. Calculs des spectres d'absorption infrarouge.....	139
III. Caractérisation du changement de spin du $Mn^+$ .....	139
III-1. Modes de vibration du benzène mis en jeu.....	139
III-2. Coordination du benzène à un cation métallique : résultats récents.....	142
III-3. Complexes $MnBz^+$ et $MnBz_2^+$ : résultats et discussion.....	144
III-3-a. Liaisons $Mn^+$ -Ligand.....	144
III-3-b. Signatures infrarouges du changement de spin.....	145
IV. Caractérisation du changement de coordination $\eta^6 \rightarrow \eta^4$ du benzène.....	148
IV-1. Signature IR de $MnBz(CO)_3^+$ similaire à $MnBz_2^+$ (2 complexes à 18 e <sup>-</sup> ).....	148
IV-2. $MnBz(CO)_4^+$ : signature IR de la coordination $\eta^4$ du benzène.....	150
V. Spécificité des modes de fragmentation des complexes.....	153
V-1. Spécificité en fonction de la longueur d'onde.....	153
V-1-a. Voies de fragmentation de $CrBz_{1,2}^+$ et $MnBz_{1,2}^+$ .....	153
V-1-b. Voies de fragmentation de $MnBz(CO)_{3,4}^+$ .....	154
V-1-c. Conclusion : les fragmentations multiples sont séquentielles.....	155
V-2. Influence de la puissance laser.....	155
V-2-a. Relation entre puissance laser et fragmentation.....	155
V-2-b. Fragmentation et section efficace.....	156
V-2-c. Apparition de seuils de fragmentation.....	158
V-3. Evolution avec la durée d'irradiation.....	159
V-3-a. Fortes sections efficaces : variation linéaire.....	159

V-3-b. Faibles sections efficaces : chauffage progressif des ions.....	161
VI. Conclusions.....	162
Bibliographie.....	162

## Chapitre 5

### Spectroscopie IRMPD d'intermédiaires réactionnels impliqués dans la chimie catalytique ..... 167

I. Applications de l'Electrospray aux systèmes organométalliques.....	170
I-1. Encore peu d'applications organométalliques. ....	170
I-2. « Fishing reactive intermediates ». ....	171
I-2-a. Des intermédiaires réactionnels issus de la solution ...	171
I-2-b. ... ou préparés au sein du spectromètre de masse. ....	172
I-2-c. Observation d'espèces en solution .....	172
I-3. Suivi d'une cinétique de réactions. ....	173
I-4. Comparaison avec les propriétés en solution.....	173
I-5. Réactivité de complexes organométalliques en phase gazeuse .....	175
II. Système réel : catalyse de l'allylation des amines par des catalyseurs au palladium..	176
II-1. Allylation catalytique des amines : contexte.....	177
II-1-a. Utilisation en synthèse organique .....	177
1) Mécanisme réactionnel couramment accepté .....	178
2) Stéréochimie .....	178
3) Régio-sélectivité de l'allylation .....	179
II-1-b. Allylation directe par l'alcool allylique .....	179
1) Rôle et choix des ligands auxiliaires.....	180
2) Mécanisme proposé par Ozawa[63]: présence d'une structure Pd-H..	180
II-2. Mise en œuvre de l'allylation catalytique des amines.....	182
II-2-a. Choix des catalyseurs.....	182
II-2-b. Un cycle catalytique proposé.....	183
II-2-c. Convention d'écriture.....	184
III. Etude de la réaction de Tsuji-Trost par spectrométrie de masse.....	184
III-1. Conditions expérimentales .....	185
III-1-a. Préparation des échantillons .....	185
III-1-b. Réglages de l'appareil .....	186
III-2. Analyse par ESI-MS des solutions de catalyseur.....	187
III-2-a. Observation des complexes métalliques sans perturbation.....	187
III-2-b. Solutions réactives : observation d'intermédiaires réactionnels.....	189
1) Intermédiaires réactionnels observés à partir du catalyseur A-1 .....	190
2) Intermédiaires réactionnels observés à partir du catalyseur D-1 .....	191
III-2-c. Cinétique de la réaction catalytique.....	191
III-3. Voies de fragmentation par CID .....	192
III-3-a. CID du catalyseur A-1 : le ligand auxiliaire se casse, l'allyle reste lié	193
III-3-b. Analyse des voies de fragmentation CID .....	193
III-3-c. CID des intermédiaires réactionnels X-i.....	194
1) Catalyseur A.....	194
2) Catalyseur D.....	195
III-4. Conclusions et perspectives pour la spectroscopie infrarouge.....	196
IV. Réaction de Tsuji-Trost : spectres IRMPD des intermédiaires réactionnels. ....	196
IV-1. Complexes $\pi$ -Allylpalladium : mise en œuvre de la spectroscopie IRMPD ..	197
IV-1-a. Conditions expérimentales pour la spectroscopie .....	197

IV-1-b. Obtention de spectres d'absorption infrarouge théoriques.....	198
IV-1-c. Résultats : l'IRMPD pour sonder la structure des catalyseurs .....	198
1) Description des spectres IRMPD observés .....	198
2) Comparaison des spectres IRMPD aux spectres théoriques .....	200
3) Conclusion : l'IRMPD peut être une bonne sonde structurale .....	201
IV-2. IRMPD des intermédiaires associés au catalyseur D-1 ( $\pi$ -Allyl)Pd(P $\Phi_3$ ) $_2^+$ ...	201
IV-2-a. Complexe $\pi$ -allylpalladium D-1 .....	202
IV-2-b. Complexe palladium-hydrure D-6.....	204
IV-2-c. Complexes D-4/5 : (L $_2$ (Alcool)Pd $^{II}$ -H) $^+$ versus (L $_2$ (Alcool(H)) $^+$ Pd $^0$ ) $^+$ ..	207
IV-3. Perspectives pour la spectroscopie IRMPD de catalyseurs .....	210
V. Conclusion et perspectives .....	212
V-1. Des résultats encourageants .....	212
V-2. Perspectives : les réactions ion/molécule .....	212
Bibliographie.....	214

**Conclusion générale..... 221**

**Annexes ..... 223**

I. Table des masses des différents intermédiaires réactionnels envisagés. ....	i
II. IRMPD : mécanisme, recouvrement laser et efficacité de fragmentation .....	iii
II-1. Efficacité ou taux de fragmentation : différence entre spectroscopie d'absorption et spectroscopie de photodissociation. ....	iii
II-1-a. Spectroscopie « classique » d'absorption .....	iii
II-1-b. Spectroscopie de photodissociation .....	iv
II-2. Évolution linéaire de l'efficacité de fragmentation avec le nombre de macro- impulsions : chaque impulsion joue le même rôle .....	vi
II-3. Un schéma simple pour expliquer l'absorption multiphotonique .....	vii
II-4. Évolution linéaire de l'efficacité de fragmentation avec la puissance laser.....	ix

---

## General Introduction

The goal of this work was to show the contribution of a new technique for the understanding of organometallic complexes reactivity, through the characterisation, by means of infrared spectroscopy, of reactive intermediates trapped inside mass spectrometers. The research group at the Laboratoire de Chimie Physique has been developing a coupling between mass spectrometers and the Free Electron Laser CLIO (Centre Laser Infrarouge d'Orsay) since 2002. Two different mass spectrometers have been used to generate, trap and consequently characterise molecular ions.

The international scientific context associated to the development and use of infrared spectroscopy of molecular ions in the gas phase is presented in the first chapter. Free Electron Lasers in the infrared (IR-FELs) have been shown to be the most adapted sources to measure the infrared spectra of molecular ions in the gas phase. Those lasers present the high intensity required to induce a multiple photon absorption process leading to the dissociation (IRMPD) of ions. Among the IR-FELs, CLIO and FELIX are the only two easily tuneable in the 500-2000  $\text{cm}^{-1}$  range, corresponding to the “infrared fingerprint” characteristic of molecular functional groups. Chapter I is dedicated to the presentation of recent developments in gas phase molecular ion infrared spectroscopy, comparing the main two techniques: IRMPD and messenger spectroscopy techniques. Examples from spectroscopic studies performed at the FEL facilities FELIX and CLIO are given.

Two experimental set-ups have been used during for this work, and are described in chapter II. During the first two years of this work, use was made of essentially the FT-ICR (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance) mass spectrometer MICRA, designed and built in our laboratory. This apparatus can use several ionisation schemes: electron ionisation, laser ablation/ionisation, and chemical ionisation exploiting one of the great advantages of FT-ICR techniques which is the use of ion/molecule reactions. The second mass spectrometer, based on a Paul type quadrupole ion trap, is a commercial apparatus build by Bruker-Daltonics (Esquire3000+). This apparatus, is coupled to an Electrospray source enabling a soft and efficient transfer of solution phase species to the gas phase, which was a great improvement for the purpose of this work. I was involved in the optimisation of those two set-ups, especially considering their installation and coupling to the FEL CLIO. The relative performances of the two ion traps regarding infrared spectroscopy are presented and discussed in chapter II. It is shown for instance that the fragmentation efficiency is by far higher in the

Paul type ion trap than in the FT-ICR mass spectrometer, where the wide ion trajectories weaken the spatial and temporal overlap (ions get out of the beam) of ions with the FEL. In addition, a higher spectral resolution was generally observed within the Paul type ion trap than within the FT-ICR mass spectrometer. This characteristic could be related to the high collision rate with helium in the RF trap, ensuring an efficient thermalisation of ions.

Infrared spectroscopy of molecular ions is by far less developed and known as for neutrals. Therefore, understanding IRMPD spectra requires quantum chemical calculations to be led, in order to simulate the infrared absorption spectra of the various potential isomers of the molecular ions under study. This is even more important when attempting to differentiate between isomers presenting the same functional groups, and only different shifts for the same infrared bands. Despite the inherent complexity of the multiple photon absorption process, the IRMPD spectra are usually very similar to the calculated infrared absorption spectra of molecular ions. However, we will focus in chapter III on three examples where infrared spectra calculated within the harmonic approximation do not match satisfactorily the IRMPD spectrum, allowing only a partial assignment of the IRMPD bands. Those examples are the water proton bound dimer  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ , the ion/molecule complex  $[\text{benzene,NO}]^+$ , and the isopropyl cation  $\text{C}_3\text{H}_7^+$ . In the latter case, the relatively bad agreement between calculations and the experimental spectrum could be related to the multiple photon absorption mechanism. *Ab initio* molecular dynamic calculations for the infrared absorption cross section were shown to correct efficiently for the harmonic approximation for such flexible systems. Eventually, in the case of  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  and  $[\text{benzene,NO}]^+$ , it seems that unassigned IRMPD bands can be interpreted as combination bands.

IRMPD spectroscopy for the structural investigation of reactive intermediates is presented in chapter IV. FT-ICR techniques were used to generate unsaturated organometallic complexes, model for reactive intermediates. It is shown that the spin state of the metal and the coordination mode of a ligand can be probed by IRMPD spectroscopy, despite the relatively low spectral resolution with the MICRA apparatus. In the range  $700\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$ , IRMPD spectra of organometallic complexes  $\text{MnBz}^+$ ,  $\text{MnBz}_2^+$ ,  $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$  and  $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$ , can be interpreted starting from the vibrational modes of the ligands. The evolution of the band positions with the coordination to the metal is a strong indicator of the strength of the metal-ligand interaction, in particular here the  $\eta^6/\eta^4$  coordination of benzene to manganese, and thus to probe the spin state of the metal.

Chapter V presents the first IRMPD spectra of organometallic reactive intermediates associated to a catalytic cycle in solution. The set-up based on the Paul trap was used for this study, and the Electrospray ion source allowed for the analysis of reactive mixtures of catalyst and reagents in solution. The context of this work is the research for new catalysts for the allylation of amines. This reaction is relatively well known, but looking for a green chemistry, several groups are developing new catalysts efficient for the direct coupling of an amine to an allylic alcohol. P. Le Floch and N. Mézailles work in this direction. However, the optimisation of catalysts requires the understanding of the elemental steps associated to the catalytic cycle, which in this case is under debate in the literature. Several palladium complexes were synthesized by P. Le Floch and N. Mézailles. Following Electrospray of the reactive solution to the gas phase, the mass spectrum exhibits complex features, among which isotope patterns characteristic of the presence of palladium, some of those possibly corresponding to reactive intermediates belonging to the proposed catalytic cycle. IRMPD spectra of those intermediates were measured, in excellent agreement with the calculated infrared spectra, and bring more precise information. It is remarkable that the structure of the most discussed intermediate, containing a Pd-H bond, was characterized.



---

## Introduction générale

L'objectif de cette thèse est de montrer l'apport d'une nouvelle technique pour la compréhension de la réactivité de complexes organométalliques via la caractérisation d'intermédiaires réactionnels par spectroscopie infrarouge au sein d'un spectromètre de masse. Le groupe IPG du laboratoire de Chimie Physique développe depuis 2002 le couplage de spectromètres de masse avec le laser infrarouge à électrons libres CLIO (Centre Laser Infrarouge d'Orsay). Deux types de spectromètre de masse ont été utilisés pour générer des ions moléculaires qui sont ensuite piégés, puis caractérisés par spectroscopie infrarouge.

Le contexte international des recherches associées au développement et à l'utilisation de la spectroscopie infrarouge d'ions moléculaires en phase gazeuse est présenté au chapitre I. Les lasers à électrons libres (Free Electron Lasers, FELs) se sont révélés les sources infrarouges les plus adaptées pour mesurer le spectre infrarouge d'ions moléculaires en phase gazeuse. Ces lasers ont l'intensité requise pour induire une dissociation suite à un processus d'absorption de multiples photons infrarouges (InfraRed Multiple Photons Dissociation, IRMPD). Deux d'entre eux seulement, CLIO et FELIX, sont facilement accordables dans la gamme spectrale allant de 500 à 2000  $\text{cm}^{-1}$ , c'est-à-dire l'empreinte digitale infrarouge caractéristique des groupes fonctionnels des molécules. Nous présentons dans le chapitre I les développements récents en matière de spectroscopie infrarouge d'ions moléculaires en phase gazeuse, en comparant les deux principales techniques utilisées, l'IRMPD et la technique du messenger. Nous illustrons notre propos par des exemples associés aux expériences de spectroscopie infrarouge d'ions menées dans ces deux centres lasers à électrons libres CLIO et FELIX.

Les deux montages expérimentaux utilisés au cours de cette thèse sont présentés au chapitre II. Durant les deux premières années, j'ai essentiellement utilisé le spectromètre FT-ICR (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance) MICRA (Mobile ICR Analyser), conçu et réalisé au laboratoire. Cet appareil dispose de divers modes d'ionisation que j'ai pu exploiter : ionisation électronique, ablation/ionisation laser et ionisation chimique exploitant l'atout principal de la technique FT-ICR, à savoir les réactions ion/molécule. Le second spectromètre de masse, un appareil commercial de la société Bruker (Esquire 3000plus), est basé sur un piège de Paul quadripolaire. L'acquisition de cet appareil a été décisive pour ma thèse car il dispose d'une source Electrospray assurant l'excellent transfert en phase gazeuse

d'espèces présentes en solution. J'ai participé à l'optimisation de ces deux montages, notamment lors des phases d'installation et de réglages associées à l'installation de ces appareils à CLIO. Les performances relatives de nos deux montages sont présentées dans ce chapitre II. Nous montrons notamment que l'efficacité de fragmentation est bien meilleure avec le piège de Paul qu'avec le piège ICR, où les ions ont une trajectoire complexe qui limite leur recouvrement spatial et temporel (les ions sortent du faisceau) avec le faisceau laser. D'autre part, les collisions entre les ions moléculaires et l'hélium au sein du piège radiofréquences assurent une bonne thermalisation des ions. Ceci pourrait expliquer que la résolution spectrale est bien meilleure avec le piège de Paul qu'avec le FT-ICR.

La spectroscopie infrarouge des ions moléculaires est moins bien connue que celles des neutres. Ainsi, l'exploitation des spectres IRMPD nécessite des calculs de chimie quantique pour simuler le spectre infrarouge d'absorption des isomères potentiels des ions moléculaires étudiés. Ceci est d'autant plus vrai lorsque l'on tente de distinguer deux isomères dont les spectres infrarouges ne se différencient que par les déplacements caractéristiques des groupes fonctionnels. Malgré la complexité du phénomène d'absorption multiphotonique, nous verrons que, dans la plupart des cas, le spectre IRMPD enregistré pour un ion moléculaire est très similaire au spectre infrarouge d'absorption calculé de l'isomère le plus bas en énergie. Cependant, nous présentons dans ce chapitre trois exemples d'ions étudiés (le dimère protoné de l'eau  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ , le complexe ion/molécule  $[\text{benzène,NO}]^+$  et le cation isopropyle  $\text{C}_3\text{H}_7^+$ ) pour lesquels le calcul du spectre infrarouge d'absorption dans l'approximation harmonique ne permet pas une assignation complète et satisfaisante du spectre IRMPD. Des phénomènes liés au mécanisme d'absorption multiphotonique sont peut-être à l'origine du désaccord entre le spectre IRMPD et le spectre d'absorption calculé, en particulier dans le cas de  $\text{C}_3\text{H}_7^+$ . Dans ce cas, nous verrons que des calculs dynamiques *ab initio* de la section efficace d'absorption infrarouge permettent de corriger les défauts de l'approximation harmonique pour ces systèmes flexibles. Enfin, dans les cas de  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  et  $[\text{benzène,NO}]^+$ , il semble que les bandes IRMPD que l'on ne peut interpréter sur la base d'un calcul de spectre infrarouge dans l'approximation harmonique sont associées à des bandes de combinaison de modes normaux.

Les performances de la spectroscopie IRMPD pour la caractérisation structurale d'intermédiaires réactionnels sont présentées au chapitre IV. Nous avons exploité les possibilités de la technique FTICR pour générer des complexes insaturés modèles d'intermédiaires réactionnels. Malgré la résolution relativement modeste de la spectroscopie

IRMPD avec le montage MICRA, nous montrons qu'il est possible de sonder le spin du métal et le mode de coordination du benzène. Les spectres IRMPD des complexes organométalliques, (ici  $\text{MnBz}^+$ ,  $\text{MnBz}_2^+$ ,  $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$  et  $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$ ) enregistrés sur la gamme  $700\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$ , peuvent être interprétés à partir des modes de vibration des ligands. L'évolution de la position de ces bandes avec la coordination au métal permet de caractériser la force de l'interaction métal-ligand, le mode de coordination du benzène au métal ( $\eta^6/\eta^4$ ) et de sonder l'état de spin du métal.

Le cinquième et dernier chapitre présente les premiers spectres infrarouges d'intermédiaires réactionnels associés au cycle catalytique de complexes organométalliques en solution. Le montage basé sur le piège de Paul (Esquire) a été utilisé, et la technique d'ionisation par Electrospray a permis l'analyse de solutions catalytiques réactives. Ces travaux s'inscrivent dans le cadre de la recherche de nouveaux catalyseurs pour l'allylation d'amines. Cette réaction est relativement bien connue, mais dans la perspective d'une « chimie verte », plusieurs groupes tentent de développer de nouveaux catalyseurs efficaces pour la réaction d'une amine vis-à-vis d'un alcool allylique. L'équipe de P. LeFloch et N. Mézailles travaille dans cette direction. L'optimisation des catalyseurs nécessite une bonne compréhension des étapes élémentaires associées au cycle catalytique, et celui-ci fait l'objet d'un débat dans la littérature. Plusieurs complexes du palladium, synthétisés par l'équipe de P. LeFloch et N. Mézailles, nous ont été fournis. Suite au transfert en phase gazeuse par Electrospray de la solution réactive, on obtient un spectre de masse complexe au sein duquel quelques massifs isotopiques caractéristiques du Palladium semblent indiquer la présence de certains intermédiaires réactionnels supposés. Les spectres IRMPD de ces intermédiaires, en excellent accord avec les spectres d'absorption calculés, apportent une information beaucoup plus précise. Nous avons notamment pu caractériser la structure de l'intermédiaire réactionnel au centre du débat concernant le cycle catalytique : un complexe Pd-hydrure.



# Chapter I

## “Context and techniques for the infrared spectroscopy of ions”

### Abstract

In this chapter we present the context of our studies using infrared spectroscopy coupled to mass spectrometry. Those studies belong to the development of tandem mass spectrometry (tandem MS, or MS/MS, or MS<sup>n</sup>), which corresponds to using a sequence or a succession of sequences of mass selection and fragmentation of a certain ion, to derive structural information. Structure-specific activation methods are sought for this purpose.

Infrared spectroscopy is very interesting with this respect, allowing the direct and specific probe of the structure of molecular ions. However, one important difficulty regarding the coupling of this method to mass spectrometry is the low ion density in the gas phase inside a mass spectrometer. It would therefore be difficult to directly measure infrared absorption. As a consequence, use is made of an “action spectroscopy” to derive the infrared spectrum of ions. Two spectroscopic techniques principally exist for ion spectroscopy: bare-ion photodissociation using infrared resonance enhanced multiple photon dissociation (IRMPD or IR-REMPD), and photodissociation of weakly bound complexes (messenger technique) following the absorption of a single resonant photon.

After the description of some structural characterisation techniques typically used in mass spectrometry, we will focus in this first chapter on IRMPD spectroscopy, implemented with the free electron laser CLIO. An alternative spectroscopic technique, the messenger technique, will be introduced and the *pros* and *contras* of both infrared photodissociation spectroscopic techniques will be discussed.



---

## **Chapitre 1 :**

### **Contexte et techniques de la spectroscopie infrarouge d'ions**

---

Dans ce chapitre, nous présentons le contexte de nos études mettant en œuvre la spectroscopie infrarouge couplée à des spectromètres de masse. Ces recherches s'inscrivent dans le cadre du développement de la spectrométrie de masse en tandem (Tandem MS, ou MS/MS, ou encore MS<sup>n</sup>), dont le principe est d'utiliser une séquence, voire une succession de séquences de sélection en masse et de fragmentation d'un ion sélectionné, pour en déduire des informations, si possible structurales. Dans cette perspective, on cherche des méthodes d'activation dites « spécifiques », c'est-à-dire induisant un mode de fragmentation spécifique à la structure.

La spectroscopie infrarouge est à cet égard une technique permettant de sonder directement et spécifiquement la structure d'ions moléculaires. Cependant, une difficulté pour la mise en œuvre de cette méthode est la faible densité d'ions en phase gazeuse dans un spectromètre de masse. Ainsi, il est difficile de mesurer leur absorption. On utilise par conséquent une « spectroscopie d'action » pour obtenir le spectre infrarouge des ions. Il existe principalement deux techniques spectroscopiques : la photodissociation d'ions nus, induite par l'absorption résonante de multiples photons infrarouges (IRMPD), et la photodissociation de complexes faiblement liés, par absorption d'un seul photon résonant.

Après avoir décrit quelques méthodes de caractérisation structurale d'ions en spectrométrie de masse, nous décrivons, dans ce premier chapitre, essentiellement la spectroscopie IRMPD, que nous avons mise en œuvre avec le laser à électrons libres CLIO. Nous présentons une méthode spectroscopique alternative, utilisant la technique dite du « messenger », et nous discutons ensuite des avantages et des inconvénients de chacune de ces deux techniques de spectroscopie infrarouge par photodissociation.

---

---

I. Caractérisation structurale d'ions en spectrométrie de masse .....	6
I-1. Quelques méthodes d'activation non spécifique des ions .....	7
I-2. L'Electron Capture Dissociation : une fragmentation spécifique .....	7
II. La spectroscopie IRMPD, une spectroscopie d'action .....	9
II-1. Origine et développement .....	9
II-2. Principes des lasers à électrons libres .....	12
II-3. Processus de dissociation IRMPD .....	15
III. Alternative pour la spectroscopie infrarouge : la technique du messenger .....	18
III-1. Principe et mise en œuvre de la technique du messenger .....	18
III-2. Comparaison des spectres infrarouges « IRMPD » et « messenger » .....	20
IV. Conclusions .....	25
Bibliographie .....	27

---

## **I. Caractérisation structurale d'ions en spectrométrie de masse**

La chimie analytique se développe extrêmement rapidement, avec des outils, tels que la spectrométrie de masse, en constante évolution. La spectrométrie de masse est en effet devenue une technique analytique très compétitive, notamment sous l'impulsion du développement de nouvelles sources d'ions qui permettent une ionisation et un transfert en phase gazeuse de composés peu volatiles.

Les informations accessibles par spectrométrie de masse haute résolution permettent de connaître avec certitude la formule brute des composés présents dans un échantillon analysé, mais ne donnent pas accès à la structure spatiale, ni même aux groupes fonctionnels présents sur les espèces analysées. Or ces informations peuvent être importantes, puisque, par exemple, c'est la structure 3D d'un polypeptide qui donne sa fonction à la protéine. On voit donc que le développement des techniques d'analyse appelle le développement parallèle de techniques d'identification structurale associées à la spectrométrie de masse.

Le type d'information qu'il est pratique de mesurer, au sein d'un spectromètre de masse, correspond à une variation du spectre de masse mesuré. Cette modification du spectre de masse correspond le plus souvent à une fragmentation des ions, induite par un phénomène d'activation. On parle de spectrométrie de masse en tandem, qui permet d'analyser le spectre de masse après fragmentation d'un ion sélectionné, pour en déduire des informations sur sa structure.

Dans le cadre de l'analyse structurale des ions, il est particulièrement intéressant de disposer de techniques d'activation spécifique, c'est-à-dire dont le résultat, la fragmentation

de l'ion, puisse être corrélé à une seule structure. Nous présentons ici succinctement diverses techniques d'activation, avant de nous attacher dans la section suivante à celle que nous avons utilisée : la spectroscopie infrarouge.

### **I-1. Quelques méthodes d'activation non spécifique des ions**

Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons essentiellement aux spectromètres de masse basés sur des pièges à ion, de type radiofréquences ou bien magnétiques. Au sein de tels appareils, les approches de type Tandem-MS, qui combinent plusieurs cycles de sélection en masse et de fragmentation, sont utilisées en routine.

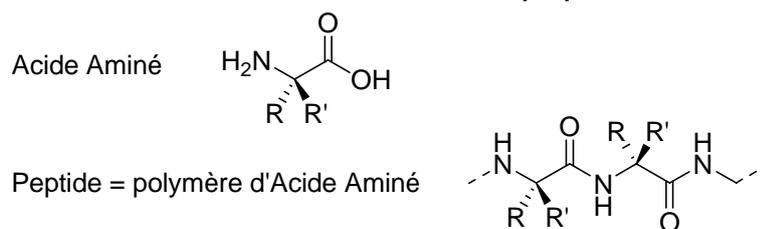
Deux techniques d'activation sont disponibles sur la plupart des appareils commerciaux. Ce sont la fragmentation induite par collisions des ions moléculaires avec un gaz rare (CID) [1], et la dissociation induite par absorption infrarouge en utilisant un laser à CO<sub>2</sub> [2]. Ces lasers sont en effet suffisamment puissants pour induire, quel que soit l'ion irradié, sa fragmentation via l'absorption non résonante de photons infrarouges. Ces techniques sont couramment utilisées, en protéomique, pour dériver la séquence des peptides d'une protéine. On peut également en déduire des informations structurales tridimensionnelles, mais de façon très indirecte, et ceci peut nécessiter la détermination partielle de la surface de potentiel de l'ion.

La mise en œuvre de réactions ion/molécule, essentiellement au sein de spectromètres de masse FT-ICR (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance), peut également apporter des informations structurales grâce à l'analyse des produits de réaction. Dans le cas de gros peptides ou de protéines, le nombre, voire la cinétique d'échange H/D, avec par exemple D<sub>2</sub>O [3], donne une information sur le nombre de sites accessibles pour ces échanges. On peut déduire de ces données expérimentales et de leur combinaison [4, 5] une information structurale, associée au repliement du biopolymère, mais il est important de noter que cette information structurale est indirecte. En effet, l'analyse des produits de réactions ion/molécule, comme fragments des collisions ion/gaz rare, ou des fragmentations induites par un laser à CO<sub>2</sub>, nécessite un travail de modélisation assez important de la surface d'énergie potentielle de l'ion.

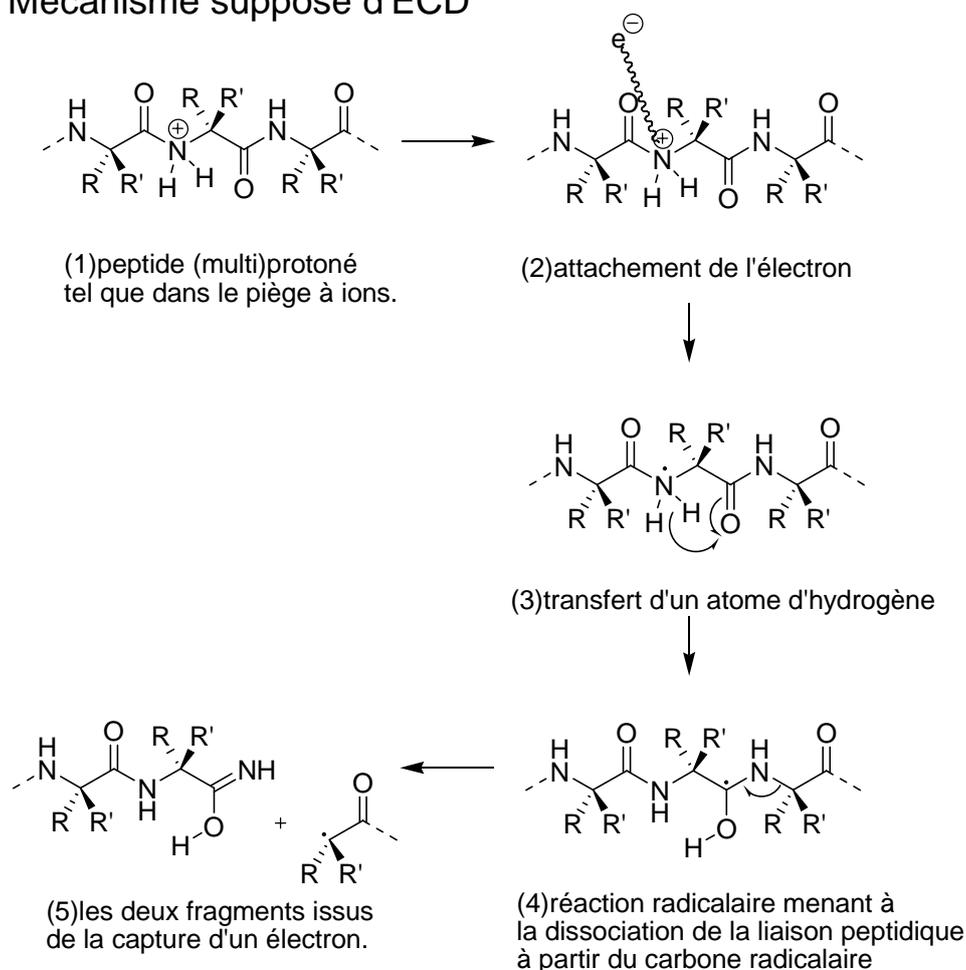
### **I-2. L'Electron Capture Dissociation : une fragmentation spécifique**

La dissociation induite par une capture électronique (ECD, Electron Capture Dissociation) a été mise au point à la fin des années 1990 [6-9] et elle est maintenant utilisée sur plusieurs types d'appareils commerciaux.

## Structure d'un acide aminé et d'un peptide



## Mécanisme supposé d'ECD



**Figure 1 - Mécanisme supposé de la dissociation de peptides par capture d'électron, une technique d'activation induisant une fragmentation spécifique, principalement utilisée sur des espèces d'intérêt biologique comme les protéines.**

A la différence des autres techniques de fragmentation utilisées en protéomique, telles que les collisions ion/gaz rare ou l'activation avec un laser à CO<sub>2</sub>, l'ECD conduit à une fragmentation spécifique du biopolymère. Même si les voies de fragmentations associées à la perte d'autres fragments sont plus favorables énergétiquement, on observe uniquement la rupture des liaisons peptidiques. Le mécanisme associé à l'ECD fait encore l'objet d'un vif débat. Les électrons neutraliseraient les ammoniums, c'est-à-dire les fonctions amines

protonées, du biopolymère multiprotoné, conduisant à la formation d'un azote hypervalent  $RR'R''NH$  (*Figure 1*). L'ammonium formant une liaison hydrogène avec un carbonyle d'une fonction peptidique, on aurait alors un transfert très rapide d'un atome d'hydrogène sur la chaîne peptidique conduisant à la régénération de la fonction amine, et à la formation d'un carbone radicalaire au niveau d'une fonction peptidique (*Figure 1*). La rupture au niveau de la liaison peptidique résulterait d'une réaction radicalaire en chaîne. Ces différentes fragmentations au niveau de la chaîne peptidique donnent une information sur la structure primaire du biopolymère.

Parallèlement à ces méthodes, les techniques de spectroscopie infrarouge sont une autre méthode d'activation spécifique, caractéristique de la structure des ions moléculaires piégés.

## **II. La spectroscopie IRMPD, une spectroscopie d'action**

Il s'avère donc que la détermination directe de la structure des ions moléculaires, au sein des pièges à ions, correspond à un véritable besoin. La spectroscopie infrarouge est à cet égard une technique de choix.

La principale difficulté associée à la mise en œuvre de la spectroscopie infrarouge d'ions moléculaires effectuée au sein d'un piège à ions est liée au fait que le nombre et la densité d'ions sont trop faibles pour une mesure de l'absorption. On doit donc avoir recours à une spectroscopie dite d'action : on mesure le taux de fragmentation de l'ion moléculaire induite par l'absorption de photons infrarouges, en fonction de la longueur d'onde des photons.

La technique que nous mettons en œuvre dans le cadre de cette thèse exploite le fait que la fragmentation d'un ion peut être induite par un processus d'absorption résonante de multiples photons infrarouges (IRMPD, InfraRed MultiPhoton Dissociation)

### **II-1. Origine et développement**

Bien que la démonstration de l'utilisation de l'IRMPD pour la spectroscopie ait été faite au tournant des années 1980, les premières expériences de spectroscopie d'ions moléculaires dans l'infrarouge moyen sont très récentes. En effet, seuls les lasers à électrons libres de CLIO et de FELIX présentent l'intensité et l'accordabilité requises pour la spectroscopie IRMPD (IR MultiPhoton Dissociation) sur une large gamme de longueurs d'ondes.

### **II-1-a. Naissance avec les lasers à CO<sub>2</sub>**

La première démonstration de spectroscopie infrarouge d'ions moléculaires dans un piège à ions de type ICR a été faite par l'équipe de J. L. Beauchamp à la fin des années 70 [10, 11]. En utilisant un laser à CO<sub>2</sub>, cette équipe a montré que l'on pouvait induire une fragmentation de l'ion moléculaire correspondant au dimère protoné du diéthyléther [Et<sub>2</sub>O-H-OEt<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. L'énergie requise pour la fragmentation des ions étudiés étant très supérieure à celle d'un photon infrarouge du laser à CO<sub>2</sub>, l'équipe de J. L. Beauchamp avait ainsi mis en évidence que l'on pouvait induire une fragmentation par une absorption multiphotonique infrarouge. Le terme généralement utilisé dans la littérature est IRMPD (InfraRed MultiPhoton Dissociation) mais, compte tenu du caractère dépendant en longueur d'onde de la fragmentation, il pourrait être judicieux d'utiliser le terme IR-REMPD (InfraRed Resonance Enhanced MultiPhoton Dissociation), comme le suggère M. A. Duncan [12], afin de distinguer le processus d'absorption résonante exploité pour la spectroscopie infrarouge, du processus non résonant exploité avec les lasers à CO<sub>2</sub> installés couramment sur les spectromètres de masse pour des besoins analytiques.

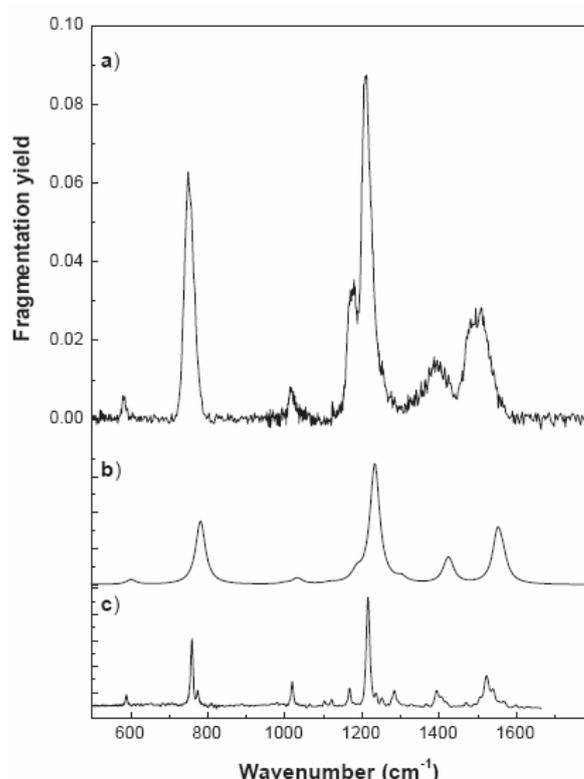
Les lasers à CO<sub>2</sub> sont encore utilisés aujourd'hui pour des expériences de spectroscopie d'ions moléculaires, comme par exemple les expériences de Stace dans un piège quadripolaire [13, 14]. Cependant, la limite de ces expériences pour la détermination structurale d'ions tient à la faible accordabilité des lasers à CO<sub>2</sub>, dont les bandes d'émissions peuvent être décalées pour balayer une gamme spectrale restreinte (950-1050 cm<sup>-1</sup>) [13]. Il a fallu attendre une vingtaine d'année et le développement des lasers à électrons libres (FELs) dans l'infrarouge pour disposer de sources infrarouges puissantes et largement accordables, typiquement entre 50 et 2500 cm<sup>-1</sup>.

### **II-1-b. Apparition des lasers à électrons libres**

Le premier laser à électrons libres dans l'infrarouge a vu le jour à Stanford en 1976 [15], et il existe aujourd'hui une dizaine d'instruments de ce type en fonctionnement dans le monde [16]. Cependant, il existe principalement deux instruments dont la conception est adaptée aux applications en spectroscopie, pour lesquelles il est nécessaire de pouvoir balayer rapidement l'énergie de photons. Ces deux lasers à électrons libres sont situés en Europe : FELIX [17] aux Pays-Bas et CLIO [18] en France, sur le campus d'Orsay. Si j'ai eu l'occasion de travailler sur la spectroscopie infrarouge d'espèces neutres à FELIX [19, 20], l'ensemble de nos expériences de spectroscopie infrarouge d'ions au cours de ma thèse a été

effectué à CLIO [21-30]. D'autres instruments sont en développement, comme par exemple FELBE à Rossendorf en Allemagne [31] ou à Osaka au Japon [32], mais aucun n'a encore la capacité d'accueil ni la production scientifique des deux précédents.

Les premières expériences de spectroscopie infrarouge d'ions avec un laser à électrons libres ont été effectuées à FELIX aux Pays-Bas [33], sur des hydrocarbures polycycliques aromatiques (PAHs) [34-37] dans un piège quadripolaire [37]. On pense en effet que ces cations sont les meilleurs candidats pour expliquer les émissions infrarouges observées et provenant du milieu interstellaire. Ces premières expériences ont mis en évidence la très bonne correspondance entre les spectres expérimentaux IRMPD et le spectre d'absorption infrarouge calculé par des méthodes de chimie quantique traditionnelles.



**Figure 2 - Spectre infrarouge du cation naphthalène [37]. Comparaison des spectres IRMPD (a) et tagging (c) avec le spectre théorique (b).**

Cette très bonne correspondance a fortement contribué à valider la méthode, en confirmant en particulier que les effets multiphotoniques sont marginaux puisque le spectre observé est quasiment identique à un spectre calculé pour l'absorption d'un seul photon infrarouge. La comparaison [37] (*Figure 2*) du spectre IRMPD du naphthalène, et du spectre infrarouge calculé obtenu avec la fonctionnelle hybride B3LYP et la base de Dunning polarisée D95(d,p), permet l'identification expérimentale des raies attribuées à la structure du

cation naphthalène. Ce premier exemple a suscité le développement de la technique de spectroscopie infrarouge IRMPD, et l'extension de son champ d'application à d'autres espèces organiques et inorganiques, des clusters métalliques, des complexes organométalliques, sans oublier les molécules d'intérêt biologique.

Après ces expériences initiales, le couplage d'un piège à ions magnétique FT-ICR avec un laser à électrons libres a été effectué pour la première fois à CLIO [38], pour la caractérisation des cations métalliques [39]. Depuis, de nombreuses études ont été menées à CLIO ainsi qu'à FELIX, où un appareil FT-ICR a également été implanté [40].

## **II-2. Principes des lasers à électrons libres**

La spectroscopie infrarouge d'ions sélectionnés en masse est une spectroscopie d'action, où l'on mesure un taux de dissociation en fonction de l'énergie des photons. La fragmentation d'édifices fortement liés requiert l'absorption de plusieurs photons infrarouges (typiquement un minimum d'une dizaine), et l'utilisation d'une source de lumière très intense est absolument fondamentale. Les lasers à électrons libres s'avèrent être les sources les plus adaptées pour la spectroscopie infrarouge d'ions en phase gazeuse, parce qu'ils présentent une bonne accordabilité accompagnée d'une forte puissance.

### **II-2-a. Milieu amplificateur**

Un laser optique « classique » fonctionne par émission stimulée de lumière exploitant une transition entre deux niveaux d'énergie d'un atome ou d'une molécule dans un milieu appelé milieu « amplificateur ». La particularité des lasers à électrons libres est d'utiliser, comme son nom l'indique, des électrons libres, c'est-à-dire non liés à un noyau, comme milieu amplificateur. Un avantage intéressant de ces lasers est que l'émission de rayonnement n'étant pas liée à une transition unique entre états quantiques d'énergie fixe, la longueur d'onde des photons émis est accordable, et nous décrivons dans ce qui suit comment la contrôler et la faire varier.

Un laser à électrons libres est une source de lumière utilisant le rayonnement synchrotron, à savoir que toute particule chargée soumise à une accélération émet un rayonnement électromagnétique. A CLIO, un courant d'électrons arrachés d'une cathode chauffée (canon thermoélectronique) transite par un ensemble de « groupeurs » qui rassemblent les électrons en paquets. Après ce premier traitement, les électrons peuvent être accélérés efficacement par un accélérateur linéaire constitué de deux cavités radiofréquence, à 500 MHz puis 3 GHz, jusqu'à des énergies de l'ordre de 10 à 50 MeV. A la sortie de

l'accélérateur linéaire les électrons entrent dans ce qui constitue véritablement la source de lumière proprement dite de l'instrument : l'onduleur (Figure 3).

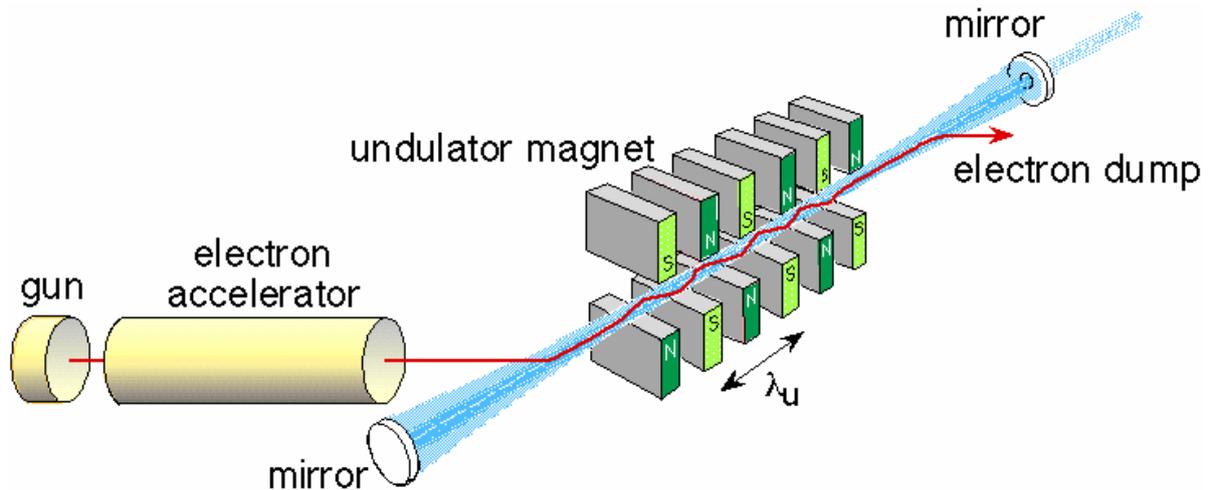


Figure 3 - Schéma de principe d'un laser à électrons libres (source FELIX [17]). Après avoir été accélérés dans l'accélérateur linéaire, les électrons issus du canon entrent dans l'onduleur (undulator), où ils émettent un rayonnement synchrotron piégé dans une cavité optique. La condition de résonance entre les électrons rapides et l'énergie des photons émis donne lieu à un rayonnement relativement monochromatique.

### II-2-b. Onduleur et contrôle de la longueur d'onde émise

L'onduleur est constitué d'une succession de 38 aimants permanents orientés alternativement dans des directions opposées pour former un champ magnétique spatialement périodique. Dans ce champ magnétique « modulé spatialement », les électrons de très haute énergie cinétique sont déviés de manière périodique par la force de Lorentz et, lors de leur mouvement d'oscillation, émettent des photons, principalement dans leur direction de propagation. Il existe une condition de résonance entre le rayonnement synchrotron émis et les électrons quasi-relativistes, qui lie la longueur d'onde émise ( $\lambda_s$ ) à l'énergie totale des électrons (facteur de Lorentz  $\gamma$ ) et aux paramètres de l'onduleur (la période  $\lambda_u$  et la force du champ magnétique  $K$ ) :

$$\lambda_s = \frac{\lambda_u \cdot (1 + K^2)}{2 \cdot \gamma^2}$$

Il est par conséquent possible de faire varier la longueur d'onde des photons du laser à électrons libres en jouant, d'une part, sur l'énergie des électrons, et d'autre part, sur l'entrefer de l'onduleur.

L'onduleur est placé dans une cavité optique pour optimiser l'interaction électrons/photons. De la même manière que dans un laser classique, la cavité optique permet de saturer le gain dans le milieu amplificateur qui correspond ici aux paquets d'électrons. La

longueur de cavité doit être ajustée pour être résonante avec les longueurs d'onde émises. L'extraction des photons se fait par un trou de l'ordre de 1 mm dans l'un des miroirs de la cavité.

### II-2-c. Caractéristiques du rayonnement

Les caractéristiques du faisceau d'électrons confèrent au laser une structure temporelle particulière. Au niveau de la cathode du canon, des paquets d'électrons sont formés toutes les 16 ns, et groupés en trains de longueur de l'ordre de 10  $\mu$ s avec un taux de répétition de 25 Hz. A l'intérieur d'un train d'électrons, les paquets d'électrons sont compressés pour atteindre une largeur de 0.5 à 6 ps. Dans l'onduleur, ces paquets d'électrons émettent des photons. Par conséquent, le laser en sortie possède une structure comparable, soit des macro-impulsions de 8-10  $\mu$ s toutes les 40 ms, et constituées d'environ 500 micro-impulsions de largeur environ 1 ps séparées de 16 ns (Figure 4). Pour un tir classique à 48 MeV, la puissance moyenne du laser à électrons libres est de l'ordre de 800 mW, ce qui correspond à une énergie de 30 mJ par macro-impulsion et 60  $\mu$ J par micro-impulsion. Malgré ces énergies relativement faibles, la puissance crête du laser est très élevée compte tenu de la brièveté des micro-impulsions, ce qui semble capital pour le processus d'IRMPD. Le faisceau laser n'est pas très fin spectralement puisque sa largeur à mi-hauteur est de l'ordre de 0.5 à 1 % de la longueur d'onde centrale, soit environ 5  $\text{cm}^{-1}$  à 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

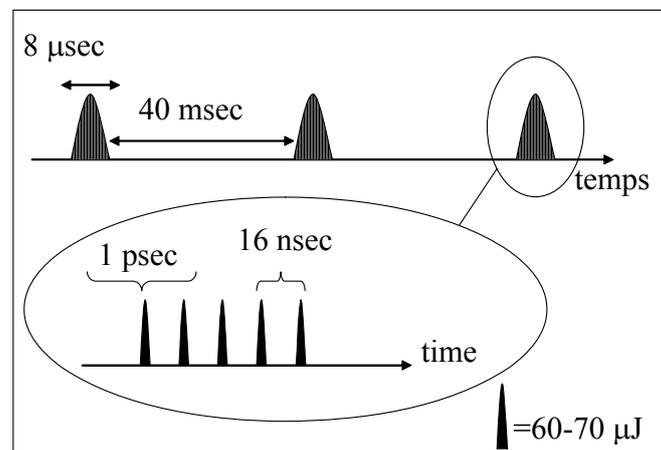


Figure 4 - Structure temporelle du laser à électrons libres CLIO : un laser pulsé à 25 Hz, dont chaque "macro-impulsion" se décompose en "micro-impulsions" portant chacune typiquement 60 à 70  $\mu$ J.

### II-2-d. Balayage en longueur d'onde

Changer d'énergie de photons peut se faire de deux manières, soit par la modification de l'énergie des électrons, soit par modification de l'entrefer de l'onduleur. Modifier l'énergie

des électrons nécessite de réajuster l'ensemble des paramètres du transfert des électrons (bobines de focalisation, quadripôles pour le guidage et la déviation du faisceau d'électrons, phases relatives des tensions radiofréquence entre les différentes cavités, etc.). Ces manipulations sont relativement longues, et il faut compter une heure pour réoptimiser les paramètres et obtenir un faisceau laser stable et puissant.

On change d'énergie d'électrons uniquement pour changer de domaine infrarouge. Sinon, il est beaucoup plus rapide et précis de modifier la taille de l'entrefer de l'onduleur. En quelques secondes, les aimants, dont la position est contrôlée par des règles optiques, se positionnent à la distance voulue. Les balayages en longueur d'onde sont effectués à énergie d'électrons fixe, en augmentant l'entrefer par pas de 0.05 à 0.1 mm, soit typiquement des pas de 4 à 8  $\text{cm}^{-1}$ . Pour une énergie d'électrons donnée, il est possible de balayer, grâce à l'entrefer réglable, un domaine de longueur d'onde compris entre  $\lambda$  et  $2\lambda$ . Ainsi, pour un tir à 48 MeV, le domaine d'énergie de photons accessible est un peu supérieur à 1000-2000  $\text{cm}^{-1}$  [24]. L'acquisition d'un spectre infrarouge complet se fait typiquement en 1 heure par balayage de l'entrefer.

L'utilisation du laser à électrons libres en balayant les longueurs d'ondes émises requiert d'optimiser les conditions laser sur toute la gamme spectrale d'intérêt. Il s'agit en général de trouver un compromis en terme de puissance émise selon la valeur de l'entrefer, l'ouverture de l'onduleur. En pratique, il est recommandable d'optimiser le faisceau à la fois à faible entrefer, dans des conditions de champ magnétique fort qui sont les plus favorables au réglage du laser, puis à grand entrefer, dans des conditions moins favorables à la maîtrise du faisceau d'électrons, mais dont nous avons besoin pour pouvoir balayer une gamme spectrale significative, typiquement de  $\lambda$  à  $2\lambda$ . L'optimisation du laser est effectuée par le personnel de CLIO.

### **II-3. Processus de dissociation IRMPD**

La spectroscopie infrarouge de type IRMPD correspond à la dissociation d'édifices fortement liés. L'énergie absorbée par l'espèce sondée doit correspondre au moins à l'énergie de dissociation de cet édifice selon la voie la plus basse. L'énergie apportée par un photon du domaine de l'infrarouge moyen est typiquement 1000  $\text{cm}^{-1}$ , c'est-à-dire environ dix fois inférieure aux énergies de dissociation, qui sont typiquement de l'ordre de 1 à 2 eV. Par conséquent, l'ion moléculaire sondé doit absorber au moins dix photons pour pouvoir se dissocier.

### **II-3-a. Mécanisme de dissociation multiphotonique**

Le détail de la physique associée au processus d'absorption multiphotonique n'est pas parfaitement compris. La fragmentation étant spécifique, on peut légitimement penser que le processus d'absorption multiphotonique commence par une absorption résonante. Cependant, si l'on suppose que le laser est en résonance avec une transition fondamentale de l'ion ( $v=0 \rightarrow 1$ ) associée à un mode de vibration actif en infrarouge, la nature du processus d'absorption des autres photons infrarouges fait toujours l'objet d'un débat. Compte tenu des anharmonicités propres à chaque mode de vibration, il est peu probable que l'absorption d'une dizaine de photons infrarouges puisse s'effectuer via des absorptions successives en résonance avec les niveaux successifs d'un même mode de vibration. Il est parfois suggéré que suite à l'absorption résonante du premier photon, ou des premiers photons infrarouges, la densité d'états de vibration devient si importante que l'on change de régime d'absorption et que l'on a par la suite une absorption non résonante, via un continuum, des autres photons infrarouges jusqu'à ce que l'énergie interne de l'ion soit supérieure au premier seuil de fragmentation [41].

Un consensus autour d'un autre modèle, reposant sur une redistribution de l'énergie interne de l'ion entre deux absorptions, semble exister. Même s'il est difficile d'écarter l'hypothèse d'une absorption cohérente pour les dernières étapes d'absorption, aucune preuve expérimentale ne permet de le confirmer. Au contraire, des expériences d'émission d'électrons photoinduite par le rayonnement infrarouge de FELIX suggèrent que, dans une très large gamme de température, l'absorption infrarouge reste résonante.

Des simulations numériques de spectre IRMPD ont été faites [34, 42, 43] et celles-ci suggèrent qu'un modèle d'absorption multiphotonique via une succession de cycles constitués d'une absorption suivie d'une redistribution de l'énergie absorbée pourrait être à l'origine de nos observations.

### **II-3-b. Modèles pour la simulation de spectres IRMPD**

#### **1) Modèle développé au Laboratoire de Chimie Physique**

Dans le cadre de la thèse de F. Boyrie [43], nous avons eu l'occasion de confronter un grand nombre de résultats expérimentaux avec la modélisation, et notamment d'étudier la dépendance de l'efficacité de la fragmentation en fonction de la puissance laser et du nombre de macroimpulsions. La simplicité de notre modèle repose sur le fait que les phénomènes mis en jeu au cours de l'absorption ont des temps caractéristiques très différents. L'absorption infrarouge est le seul phénomène qui doit être pris en compte à l'échelle de la picoseconde,

c'est-à-dire pendant une microimpulsion laser. A cette échelle de temps, on peut négliger les phénomènes de redistribution d'énergie interne qui procèdent typiquement à l'échelle de la nanoseconde. Ainsi, on fait l'hypothèse qu'une redistribution statistique de l'énergie interne est effective après 16 nanosecondes, c'est-à-dire entre deux impulsions laser, et que si l'énergie de l'ion est suffisante, la fragmentation de l'ion est également effective. La troisième échelle de temps à considérer correspond au temps séparant deux macroimpulsions laser. Pendant les 40 ms correspondantes, on doit considérer le phénomène de désexcitation radiative, c'est-à-dire l'émission spontanée. Ce modèle, développé au laboratoire, a permis notamment de se rendre compte du nécessaire compromis entre le recouvrement avec le laser du nuage d'ions piégés dans les spectromètres de masse, et la fluence laser nécessaire à l'absorption efficace de photons.

## **2) Modèle développé à FELIX**

Le modèle développé et souvent utilisé à FELIX [34, 42] prend en compte deux phénomènes importants associés à l'évolution de l'absorption photonique avec la température de l'ion. En effet, même si l'on suppose que l'absorption multiphotonique procède par cycles successifs, l'énergie interne de l'ion croît avec le nombre de photons absorbés. Or, compte tenu de l'anharmonicité des modes de vibration, deux phénomènes doivent être pris en compte lors de l'augmentation de l'énergie interne de l'ion : un élargissement des bandes d'absorption et un décalage de la transition résonante. Ces deux manifestations de l'anharmonicité des modes de vibration de l'ion peuvent être quantifiées par deux paramètres d'anharmonicité,  $a$  et  $b$ . Chaque bande d'absorption infrarouge est supposée avoir un profil Lorentzien, caractérisé par une largeur à mi-hauteur  $\Gamma$  et une position centrale  $\nu_{centrale}$  qui dépendent de l'énergie interne de l'ion. On suppose que ces deux variations sont faibles et linéaires, où  $a$  et  $b$  sont des paramètres empiriques propres à chaque mode normal :

$$\Gamma = a \times n \text{ et } \nu_{centrale} = \nu_0 + b \times n,$$

où  $n$  est le nombre de quanta dans le mode de vibration concerné, et  $\nu_0$  est la position de la transition vibrationnelle de l'ion dans son état fondamental [42]. Les paramètres  $a$  et  $b$  peuvent être extraits de la littérature dans quelques cas très rares comme celui du coronène [34], et permettent de reproduire de manière tout à fait remarquable les spectres de dissociation multiphotoniques d'ions comme les PAHs. Il est également possible d'optimiser le recouvrement entre courbe modélisée et expérience, afin d'extraire du modèle les paramètres d'anharmonicité  $a$  et  $b$ . Cette démarche a notamment été appliquée pour la caractérisation de l'anharmonicité des modes de vibration du naphthalène [34].

### 3) Effet anharmonique négligeable à bas seuil de dissociation.

Ce dernier type de données, concernant l'anharmonicité de systèmes cationiques, est potentiellement très utile pour la modélisation de l'émission infrarouge des PAHs dans le milieu interstellaire. Il convient cependant de remarquer que les phénomènes de décalage vers le rouge et d'élargissement sont très marqués dans le cas des cations PAHs, dont l'énergie de dissociation est très élevée, souvent supérieure à 10 eV, soit de l'ordre de la centaine de photons absorbés. En revanche, la plupart des systèmes que nous étudions ont des seuils de dissociation presque dix fois plus faibles. Dès lors, les effets d'anharmonicité sont nécessairement beaucoup moins marqués et visibles. On peut alors comprendre que notre modèle n'inclue pas ces paramètres, puisqu'ils semblent jouer un rôle négligeable pour les ions que nous étudions.

## III. Alternative pour la spectroscopie infrarouge : la technique du messenger

Un des éléments décisifs, pour la validation de l'IRMPD avec les lasers à électrons libres comme technique spectroscopique, est sa comparaison réussie, dès les premières expériences [37], avec les spectres infrarouges obtenus avec d'autres techniques comme la spectroscopie d'absorption en matrice ou la spectroscopie de photodissociation en phase gazeuse selon la technique du messenger. La comparaison avec cette dernière technique est particulièrement intéressante compte tenu des oppositions, au sein de la communauté de spectroscopie infrarouge d'ions, entre utilisateurs du « tagging » et de l'IRMPD.

### III-1. Principe et mise en œuvre de la technique du messenger

Au début des années 80, à peu près au moment où J. L. Beauchamp *et al.* utilisaient un laser à CO<sub>2</sub> pour dissocier des ions par IRMPD [10, 11], le groupe de Y. T. Lee [44, 45] mettait au point la technique dite de « tagging », ou du « messenger ». Cette technique correspond à la photodissociation d'ion ou de clusters chargés faiblement liés, typiquement de complexes de van der Waals d'un ion avec un atome de gaz rare. La fragmentation de ces complexes faiblement liés nécessitant l'absorption d'une faible quantité d'énergie, la sensibilité spectroscopique de cette technique est nettement supérieure à celle obtenue par photodissociation d'ions nus.

#### III-1-a. Plusieurs schémas de mise en oeuvre

La spectroscopie infrarouge d'ions par détachement d'un atome messenger a montré tout son potentiel, notamment avec les sources infrarouge de table de type oscillateur paramétrique optique (OPOs). De nombreux groupes, parmi lesquels O. Dopfer [46], M. A.

Duncan [47], M. A. Johnson [48], ou encore J. M. Lisy [49] utilisent cette technique, principalement couplée à des dispositifs de préparation d'ions en jet moléculaire.

La formation de complexes faiblement liés est une contrainte forte du point de vue des techniques d'ionisation utilisables. En effet, former et conserver des complexes faiblement liés impose de travailler à énergie interne inférieure à l'énergie de dissociation, c'est-à-dire à très basse température. Parmi les dispositifs les plus adaptés, on trouve les jets moléculaires, au sein desquels sont formés les complexes, suivis typiquement d'un spectromètre de masse à temps de vol au sein duquel les ions sont irradiés avec la source infrarouge. Plusieurs schémas peuvent être utilisés sur cette base. Certaines expériences mettent en œuvre une ionisation résonante des complexes neutres formés lors de l'expansion supersonique. D'autres forment les ions par impact laser, et utilisent ensuite l'étape de jet moléculaire pour former les complexes de basse énergie interne entre ion et atome de gaz rare.

### **III-1-b. FELs et OPOs pour une gamme spectrale étendue**

L'intérêt particulier de cette technique de spectroscopie avec « tagging » est la facilité avec laquelle les ions se dissocient. Cette caractéristique permet d'utiliser des sources infrarouges moins intenses que les FELs.

Outre les FELs, il est donc important de mentionner les lasers infrarouges de table, de type générateur de fréquence multiple (type DFG), et oscillateurs paramétriques optiques (OPO). Ces lasers sont exploités pour la spectroscopie infrarouge [50], mais sont nettement moins puissants que les FELs. Les OPOs sont des lasers de table. En revanche, ils mettent en œuvre des phénomènes d'optique non-linéaire, dont l'optimisation est délicate, ce qui rend la manipulation de ces sources laser est assez sensible. En particulier, le balayage en longueur d'onde est nettement plus délicat qu'avec le FEL. A l'opposé, nous l'avons déjà mentionné, les lasers à électrons libres font partie des gros instruments. Mais les réglages effectués par les utilisateurs sont limités et peu délicats, et le faisceau laser est particulièrement stable.

Les trois véritables caractéristiques qui différencient les OPOs des FELs du point de vue de la spectroscopie sont la puissance, la résolution et la gamme d'énergie de photons accessibles. Les oscillateurs paramétriques optiques sont de l'ordre de dix à cent fois moins intenses que les lasers à électrons libres. En revanche, ils peuvent être très fins spectralement, avec une largeur  $\Delta\nu$  inférieure à  $1 \text{ cm}^{-1}$ , alors que les FELs ont une largeur plus importante, de l'ordre de  $5 \text{ à } 10 \text{ cm}^{-1}$  dans la gamme  $1000\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$ . Enfin, les lasers à électrons libres comme CLIO ou FELIX ne montent guère au-delà de  $2000 \text{ cm}^{-1}$  (jusqu'à  $2500 \text{ cm}^{-1}$  pour

CLIO), tandis que la gamme d'énergie de photons typique des OPOs se situe entre 2000 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ , permettant ainsi de sonder les modes d'élongation N-H, O-H et C-H. Il faut noter qu'on développe actuellement des lasers OPO dans la gamme 1000-2000  $\text{cm}^{-1}$ , et que ces lasers ont déjà fait leurs preuves pour la spectroscopie infrarouge d'ions attachés à un messenger [51, 52].

Pour résumer, du point de vue des modes de vibration sondés, on s'aperçoit que les deux sources sont complémentaires, les OPOs excitant les modes d'étirements de haute énergie, alors que les FELs permettent de caractériser l'empreinte digitale infrarouge caractérisée par les déformations, les pliages, et jusqu'aux étirements des carbonyles à relativement basse fréquence. En revanche, seuls les OPOs permettent d'obtenir des spectres infrarouges à haute résolution puisque les FELs n'ont qu'une résolution moyenne.

### **III-2. Comparaison des spectres infrarouges « IRMPD » et « messenger »**

Le débat entre utilisateurs des deux techniques, tagging et IRMPD, se situe au niveau de l'évaluation des importances relatives des perturbations attribuées à l'attachement d'un atome de gaz rare, ou au caractère multiphotonique de l'IRMPD. Ces perturbations correspondent, dans le premier cas, à la perturbation structurale de l'espèce étudiée, et, dans le second cas, à la perturbation du spectre infrarouge lui-même par rapport à un spectre d'absorption à un photon. L'opposition s'est notamment fait jour sur quelques exemples traités à la fois par IRMPD et tagging. Nous allons essayer de montrer quelles perturbations peuvent être attendues dans chaque cas, en comparant les spectres infrarouges obtenus avec chacune des deux techniques dans les cas du cation naphthalène et du dimère protoné de l'eau.

#### **III-2-a. Un cation PAH : le naphthalène**

##### **1) Contexte expérimental**

Le cation du naphthalène a été étudié à FELIX par spectroscopie infrarouge de deux façons. Le spectre IRMPD de l'ion nu a été enregistré avec un piège à ions [37], et la technique du messenger avait auparavant été utilisée pour obtenir un spectre infrarouge à un photon (IR1PD) [53]. Dans ce dernier cas, le complexe naphthalène<sup>+</sup>-Ar est formé en jet moléculaire puis ionisé par deux photons résonants pour former le complexe dans son état fondamental. Ce complexe est ensuite irradié avec le faisceau infrarouge de FELIX et perd l'atome d'argon quand le laser est en résonance avec un mode de vibration du cation naphthalène. En revanche, dans l'expérience d'IRMPD, un seul laser à excimère est utilisé pour ioniser, en sortie d'un four, les vapeurs de naphthalène introduites dans le piège à ions de type quadripolaire. Dans ce cas, les cations de naphthalène ne sont vraisemblablement pas dans

leur état fondamental. L'irradiation des ions piégés avec le faisceau de FELIX induit leur fragmentation en  $C_8H_6^+$ .

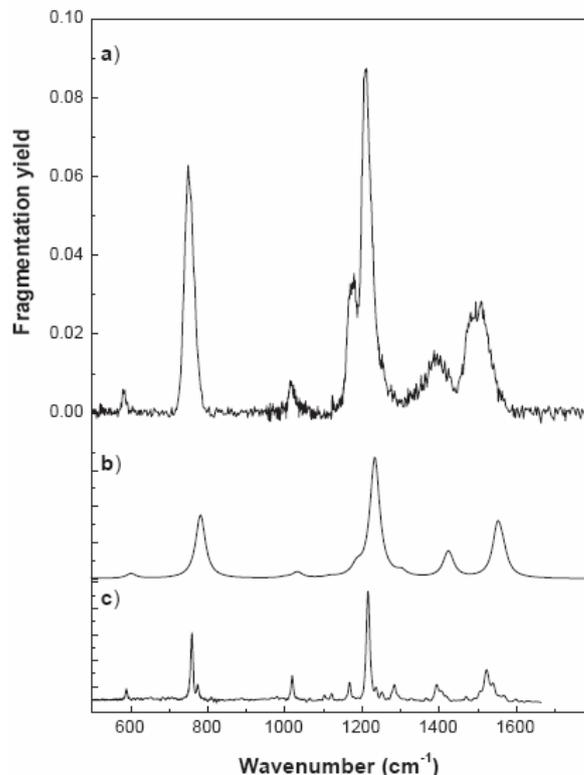


Figure 5 - Spectre infrarouge du cation naphthalène [37]. Comparaison des spectres IRMPD (a) et tagging (c) avec le spectre théorique (b) (rappel de la Figure 2).

## 2) Une même structure sondée, peu de différences

La première observation est que les spectres IRMPD (Figure 5, a) et IR1PD (Figure 5, c) sont très semblables. Les positions et les intensités relatives des bandes de dissociation sont très proches et sont en très bon accord avec le spectre calculé (Figure 5, b). L'espèce irradiée a donc vraisemblablement la même structure dans les deux cas.

La seule grosse différence entre les deux spectres est liée à la largeur des bandes, bien plus importante dans le cas du cation seul que du complexe ion-messenger. Cette différence est attribuée à la température des ions nus, plus élevée que celle des complexes ion-messenger, qui pourrait être à l'origine d'un profil rotationnel et de la présence de bandes chaudes venant élargir les transitions vibrationnelles. La largeur des bandes d'absorption est également attribuée à un élargissement anharmonique propre au caractère multiphotonique de l'absorption. En effet, l'énergie de fragmentation du naphthalène est telle que plus de 50 photons sont nécessaires pour induire une fragmentation de l'ion.

Le décalage vers le rouge des bandes IRMPD par rapport aux bandes IR1PD, léger mais systématique, est lui aussi attribué pour partie à la différence de température entre les ions dans les deux expériences, et pour partie aux anharmonicités des modes vibrationnels, conduisant à un décalage vers le rouge des bandes d'absorption lorsque l'énergie interne de l'ion croît avec le nombre de photons absorbés.

On s'aperçoit donc que les deux techniques conduisent ici au même spectre infrarouge avec, certes, une moins bonne résolution et un léger décalage vers le rouge pour le spectre IRMPD, mais la même conclusion structurale.

### III-2-b. Le dimère protoné de l'eau : $\text{H}_5\text{O}_2^+$

#### 1) Contexte expérimental et problématique

Le dimère protoné de l'eau  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  a été à l'origine d'un débat intéressant entre les auteurs d'expériences de spectroscopie IRMPD sur l'ion nu  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  [29, 54], et ceux utilisant la technique du messenger, en l'occurrence un ou plusieurs Ar ou Ne [51, 52]. Les spectres obtenus dans la gamme d'énergie 800-1800  $\text{cm}^{-1}$  diffèrent selon la technique spectroscopique, ce qui a conduit à plusieurs études théoriques visant à dépasser l'approximation harmonique, qui reste généralement satisfaisante pour l'interprétation et l'assignation des spectres infrarouges d'ions en phase gazeuse. Même si les calculs prenant en compte les effets anharmoniques permettent de reproduire les tendances observées expérimentalement avec les ions attachés à un messenger, certaines observations expérimentales restent difficiles à interpréter. Le système  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  permet de résumer toutes les questions que l'on est en droit de se poser avec les deux techniques de spectroscopie infrarouge d'ions en phase gazeuse. D'une part, quelle est la perturbation apportée par le messenger, même faiblement lié à l'ion que l'on désire caractériser ? D'autre part, les spectres d'ions nus observés par spectroscopie IRMPD sont ils très affectés par les effets multiphotoniques ?

L'intérêt pour le dimère protoné de l'eau  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  est lié à un débat récurrent entre deux modèles de solvation du proton dans l'eau. Alors que l'on parle généralement de l'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  solvaté par des molécules d'eau, l'ion  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ , au sein duquel le proton est à équidistance des deux molécules d'eau, constitue le cœur du modèle de Zundel [55-57]. L'objectif des travaux de spectroscopie infrarouge sur les agrégats d'eau protonés vise donc à caractériser la signature vibrationnelle de ces objets. Deux gammes spectrales ont été explorées. Les modes d'élongation O-H (3000-4000  $\text{cm}^{-1}$ ) ont été caractérisés avec des lasers de type OPO en utilisant la technique du messenger, et la première étude date de 1989 par le groupe de Y. T. Lee [58]. Plus récemment, les modes associés aux mouvements du proton, et notamment la

vibration du proton le long de l'axe O-O autour de  $1000\text{ cm}^{-1}$  a pu être explorée grâce à la spectroscopie IRMPD en utilisant les lasers à électrons libres. Ces études, la première à FELIX [54], et la seconde à CLIO [29], ont permis d'explorer la gamme  $800\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ , et ainsi de caractériser la vibration du proton le long de l'axe O-O ainsi que les modes de pliage des deux molécules d'eau. C'est principalement à la suite de ces deux études IRMPD qu'a commencé un débat sur l'attribution des bandes observées, c'est-à-dire sur la précision des modélisations quantiques du spectre infrarouge d'une molécule flexible. Le débat a été ravivé par des spectres infrarouges obtenus avec la technique du messenger dans une gamme spectrale identique à celle des lasers à électrons libres, en utilisant une nouvelle génération de lasers OPO.

## 2) Spectres IRMPD / Messenger : des différences importantes

Les spectres infrarouges de  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ , obtenus par IRMPD à CLIO, et par « tagging » (Jonhson *et al.*) dans la même gamme spectrale, sont représentés sur la *Figure 6*. Sur cette figure, on montre également les positions des transitions harmoniques calculées au niveau B3LYP/6-31+G\*\*, pour l'ion nu (en noir) et l'ion attaché à un atome d'argon (en rouge).

De manière surprenante, les deux spectres expérimentaux ont une allure fort différente. En effet, à part une bande commune vers  $1750\text{ cm}^{-1}$ , aucune des transitions observées ne semble se retrouver d'un spectre sur l'autre.

Du point de vue de la comparaison aux spectres théoriques, les deux spectres expérimentaux montrent chacun une résonance importante autour des deux transitions harmoniques principales, vers  $1750$  et, respectivement,  $1000$  et  $1100\text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  et  $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{-Ar}$ . Cependant, quelle que soit la technique expérimentale utilisée, on peut également observer d'autres bandes de dissociation, intenses mais non prévues, à côté des bandes harmoniques.

## 3) Perturbation multiphotonique et déformation issue du messenger

Deux interprétations ont été proposées pour rendre compte des différences entre le spectre IRMPD et le spectre théorique. Ces deux interprétations seront détaillées plus loin. La première fait état du profil très aplati de la surface d'énergie potentielle autour du minimum. Il est alors suggéré que l'approximation harmonique n'est pas adaptée, et qu'il faut mener des calculs dépassant cette approximation pour reproduire le spectre expérimental. La seconde interprétation invoque l'observation de bandes de combinaison entre le mode vibrationnel à  $1000\text{ cm}^{-1}$  et un mode de basse fréquence. Cette seconde explication semble d'autant plus vraisemblable que de telles combinaisons ont été observées en matrice mais également en

phase gazeuse sur des systèmes semblables même par la technique du messenger ( $[\text{BrHBr}]^-$ , voir partie III).

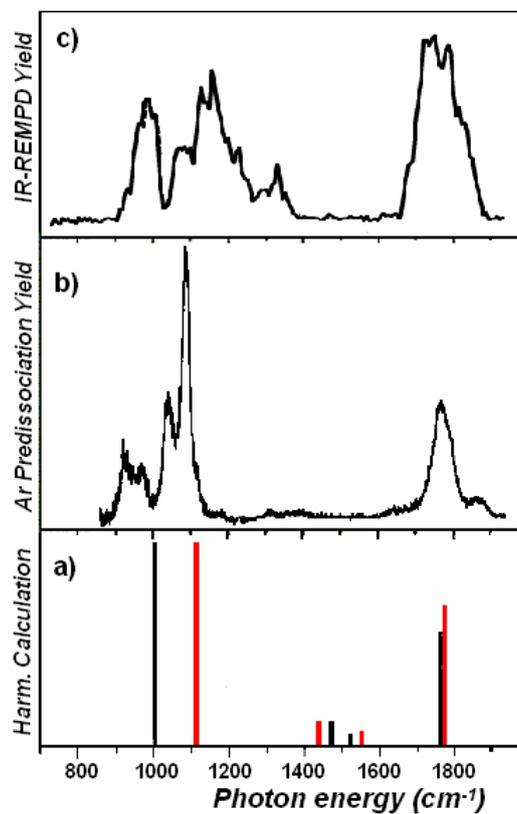


Figure 6 - Spectres infrarouge du dimère de l'eau par la technique du messenger [51] (b) et par IRMPD (c), comparés aux spectres théoriques (a) pour l'ion nu (noir) [29] et le complexe  $\text{H}_5\text{O}_2^+-\text{Ar}$  (rouge) [52].

En ce qui concerne la perturbation apportée par l'attachement d'un atome de gaz rare, plusieurs informations sont apportées dans l'article de revue [51]. Tout d'abord, l'effet de cet atome sur la géométrie de l'ion semble indéniable puisqu'il va jusqu'à dissymétriser les dimères en décalant le proton vers l'une des molécules d'eau.

La force de la liaison semble avoir un caractère déterminant sur l'effet de cette perturbation. En effet, l'argon étant nettement plus fortement lié à une espèce chargée qu'à une espèce neutre, provoque un décalage très notable ( $85 \text{ cm}^{-1}$ ) des bandes d'absorption du dimère protoné de l'eau, alors que l'effet de l'argon sur les bandes de l'eau neutre est négligeable. De même, le néon est plus faiblement lié au dimère que l'argon et a un effet très atténué sur sa géométrie. Dans  $\text{H}_5\text{O}_2^+-\text{Ne}$ , le proton est décalé de  $0.048 \text{ \AA}$  (8 % d'asymétrie) vers l'une des deux molécules d'eau, alors qu'il est décalé de  $0.089 \text{ \AA}$  (14 % d'asymétrie), soit presque le double pour  $\text{H}_5\text{O}_2^+-\text{Ar}$ . Ces modifications de géométrie ont nécessairement un impact sur les spectres infrarouges observés. L'effet de la présence d'un atome de gaz rare est

notable au niveau des étirements O-H, situés au-delà de  $3600\text{ cm}^{-1}$ , mais l'effet est vraisemblablement plus grand pour des modes de plus basse fréquence, comme ceux impliquant le plissement des molécules d'eau.

Dans l'article récapitulatif de Hammer *et al.* [51], l'accent est mis sur l'importance des effets de l'anharmonicité des modes de vibration, notamment ceux impliquant le mouvement du proton central, mais l'observation des bandes de combinaison, comme nous l'avions proposé dans le cas des spectres IRMPD, n'est pas envisagée.

#### IV. Conclusions

La spectroscopie infrarouge d'ions en phase gazeuse est un domaine en plein essor. Deux types de techniques spectroscopiques sont utilisées : la photodissociation IRMPD d'ions moléculaires nus, et la photodissociation à un photon infrarouge d'ions attachés à un atome de gaz rare, dit messenger. Jusqu'à ces toutes dernières années, les gammes spectrales accessibles avec ces deux techniques étaient complémentaires. En effet, les lasers à électrons libres sont adaptés à la spectroscopie IRMPD, mais ils ne sont accordables que dans la gamme  $100\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ . La technique du messenger permettait jusqu'à présent la spectroscopie infrarouge dans le domaine d'énergie allant typiquement de  $2000\text{ à }4000\text{ cm}^{-1}$ , complémentaire à celui des lasers à électrons libres. Aujourd'hui, le développement des lasers IR-OPO dans la gamme  $1000\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$  est suffisant pour effectuer la spectroscopie infrarouge d'ions moléculaires avec la technique du messenger, comme le montrent des études récentes. Il est donc raisonnable de penser que la puissance des lasers IR-OPO augmentant, il sera possible de s'affranchir de l'utilisation des lasers à électrons libres dans quelques années.

La sensibilité de la spectroscopie infrarouge est bien meilleure avec la technique du messenger qu'avec la technique IRMPD. Nous verrons dans les chapitres suivants que l'intensité des bandes d'absorption doit être supérieure à  $30\text{-}50\text{ km.mol}^{-1}$  pour permettre d'observer une dissociation IRMPD. Cette limite inférieure en intensité est d'autant plus élevée que le seuil de fragmentation est grand. La sensibilité, comme la résolution, de la spectroscopie infrarouge d'ions nus pourrait cependant être améliorée. On pourrait en effet envisager de coupler l'absorption photonique à un autre mode d'activation. Beauchamp *et al.* ont montré en 1980 qu'il était possible d'utiliser les réactions induites par laser pour sonder l'absorption de photons infrarouges [59], et plus récemment, le spectre infrarouge de l'ion  $\text{CH}_5^+$  a été obtenu [60] en sondant non pas la fragmentation induite par un processus multiphotonique, mais le rendement d'une réaction de transfert de proton induite par

l'absorption infrarouge. On pourrait peut être aussi envisager des expériences de type pompe-sonde combinant l'absorption résonante infrarouge, et un autre processus d'activation afin d'induire la fragmentation.

Même si elle est plus sensible, la mise en œuvre de la spectroscopie avec la technique du messenger présente cependant des inconvénients. D'une part, la perturbation apportée par le messenger sur la position des bandes infrarouges de l'ion moléculaire peut être significative. L'étude des ions en matrice de gaz rare indique que la position des bandes d'absorption des cations est beaucoup plus sensible à la nature du gaz rare (Ne ou Ar) que celle des anions. On peut notamment observer des différences de l'ordre de  $100 \text{ cm}^{-1}$  selon que l'on utilise le néon ou l'argon [61]. Pour des cations en phase gazeuse, on peut observer des décalages du même ordre [51, 52]. D'autre part, la formation du complexe ion-messenger est contraignante. Ces agrégats faiblement liés sont souvent formés en jet moléculaire, or si le couplage d'une expansion supersonique avec une ionisation de type MALDI ne présente pas de difficultés de mise en œuvre, son couplage avec d'autres techniques d'ionisation, en particulier l'autre technique de mise en phase gazeuse et d'ionisation douce, l'Electrospray, est *a priori* moins évident. On peut cependant envisager d'attacher le messenger après n'importe quel processus d'ionisation via des collisions au sein d'une cellule de collisions refroidie. Un tel montage est en cours de réalisation.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons mis en œuvre la technique spectroscopique de dissociation induite par une absorption infrarouge multiphotonique (IRMPD) avec le laser à électrons libres CLIO. Comme nous l'avons vu dans ce chapitre, malgré le caractère *a priori* complexe du processus d'absorption de multiple photons infrarouges, les spectres IRMPD sont en excellent accord avec les spectres d'absorption infrarouge calculés, et ceci tant en termes de positions qu'en termes d'intensités relatives. En s'affranchissant de la technique du messenger, on peut exploiter la flexibilité de la technique FTICR pour la manipulation des ions ainsi que les sources Electrospray, et ces deux atouts étaient essentiels pour cette thèse.

## Bibliographie

1. *Peptide conformation in gas phase probed by collision-induced dissociation and its correlation to conformation in condensed phases.*  
Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 2006. **17**(6): p. 786-794  
Z.Q. Zhang and J. Bordas-Nagy
2. *Structurally related non-covalent complexes examined by quadrupole ion trap (QIT) MS2 and infrared multiphoton dissociation Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry IRMPD-FT-ICR MS: evidence for salt-bridge structures in the gas phase.*  
International Journal of Mass Spectrometry, 2004. **237**(1): p. 33-45  
M. Schafer, C. Schmuck, L. Geiger, M.J. Chalmers, C.L. Hendrickson, and A.G. Marshall
3. *Gaseous conformational structures of cytochrome c.*  
Journal of the American Chemical Society, 1998. **120**(19): p. 4732-4740  
F.W. McLafferty, Z.Q. Guan, U. Haupts, T.D. Wood, and N.L. Kelleher
4. *Elucidation of isomeric structures for ubiquitin [M+12H] (12+) ions produced by electrospray ionization mass spectrometry.*  
Journal of Mass Spectrometry, 1996. **31**(3): p. 247-254  
C.J. Cassidy and S.R. Carr
5. *Gas-Phase Folding and Unfolding of Cytochrome-C Cations.*  
Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 1995. **92**(7): p. 2451-2454  
T.D. Wood, R.A. Chorush, F.M. Wampler, D.P. Little, P.B. O'connor, and F.W. McLafferty
6. *Electron capture dissociation for structural characterization of multiply charged protein cations.*  
Analytical Chemistry, 2000. **72**(3): p. 563-573  
R.A. Zubarev, D.M. Horn, E.K. Fridriksson, N.L. Kelleher, N.A. Kruger, M.A. Lewis, B.K. Carpenter, and F.W. McLafferty
7. *Electron capture dissociation of multiply charged protein cations. A nonergodic process.*  
Journal of the American Chemical Society, 1998. **120**(13): p. 3265-3266  
R.A. Zubarev, N.L. Kelleher, and F.W. McLafferty
8. *Electron capture dissociation of gaseous multiply-charged proteins is favored at disulfide bonds and other sites of high hydrogen atom affinity.*  
Journal of the American Chemical Society, 1999. **121**(12): p. 2857-2862  
R.A. Zubarev, N.A. Kruger, E.K. Fridriksson, M.A. Lewis, D.M. Horn, B.K. Carpenter, and F.W. McLafferty
9. *Secondary and tertiary structures of gaseous protein ions characterized by electron capture dissociation mass spectrometry and photofragment spectroscopy.*

- Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2002. **99**(25): p. 15863-15868  
H.B. Oh, K. Breuker, S.K. Sze, Y. Ge, B.K. Carpenter, and F.W. McLafferty
10. *Multiphoton dissociation of molecules with low power continuous wave infrared laser radiation.*  
Journal of the American Chemical Society, 1978. **100**(10): p. 3248-3250  
R.L. Woodin, D.S. Bomse, and J.L. Beauchamp
  11. *Molecular activation with low-intensity CW infrared laser radiation. Multiphoton dissociation of ions derived from diethyl ether.*  
J. Am. Chem. Soc., 1979. **101**(19): p. 5503-5512  
D.S. Bomse, R.L. Woodin, and J.L. Beauchamp
  12. *Vibrational spectroscopy and density functional theory of transition-metal ion-benzene and dibenzene complexes in the gas phase.*  
Journal of the American Chemical Society, 2004. **126**(35): p. 10981-10991  
T.D. Jaeger, D. van Heijnsbergen, S.J. Klippenstein, G. von Helden, G. Meijer, and M.A. Duncan
  13. *Infrared multiphoton spectra from metal dication complexes in the gas phase.*  
Journal of Chemical Physics, 2006. **124**(20)  
G.H. Wu, J.G. Guan, G.D.C. Aitken, H. Cox, and A.J. Stace
  14. *IRMPD study of the furan cation in an ion trap: Evidence of the extreme effect a competitive shift can have on reaction pathway.*  
Chemical Physics Letters, 2005. **412**(1-3): p. 1-4  
G. Wu and A.J. Stace
  15. *Observation of stimulated emission of radiation by relativistic electrons in a spatially periodic transverse magnetic field.*  
Physical Review Letters, 1976. **36**: p. 717-720  
L.R. Elias, W.M. Fairbank, J.M.J. Madey, H.A. Schwettman, and T.I. Smith
  16. The World Wide Web Virtual Library : Free Electron Laser research and applications.  
[http://sbfel3.ucsb.edu/www/vl\\_fel.html](http://sbfel3.ucsb.edu/www/vl_fel.html)
  17. FELIX Free Electron Laser for Infrared eXperiments (The Netherlands)  
<http://www.rijnh.nl/n0/fl234.htm>
  18. FEL-CLIO.  
[http://www.lcp.u-psud.fr/clio/clio\\_eng.htm](http://www.lcp.u-psud.fr/clio/clio_eng.htm).
  19. *Fingerprint IR spectroscopy to probe amino acid conformations in the gas phase.*  
Physical Review Letters, 2003. **91**(20)  
J.M. Bakker, L.M. Aleese, G. Meijer, and G. von Helden
  20. *The infrared absorption spectrum of the gas phase neutral benzoic acid monomer and dimer.*  
Journal of Chemical Physics, 2003. **119**(21): p. 11180-11185

- J.M. Bakker, L. Mac Aleese, G. von Helden, and G. Meijer
21. *Infrared fingerprint of protonated methyl esters of amino acids in the gas phase.*  
Journal of the American Chemical Society, 2006. **under revision**  
A. Simon, L. MacAleese, P. Maitre, J. Lemaire, and T.B. McMahon
  22. *IRMPD spectroscopy of protonated DNA bases.*  
in preparation, 2006  
J.Y. Salpin, S. Guillaumont, J. Tortajada, L. MacAleese, J. Lemaire, and P. Maitre
  23. *IRMPD spectroscopy to probe the mechanism of CH<sub>4</sub> activation by Ta<sup>+</sup> cations under FT-ICR MS conditions.*  
2006. **to be submitted**  
L. MacAleese, A. Simon, J. Lemaire, P. Boissel, and P. Maitre
  24. *Mid-IR spectroscopy of protonated leucine methyl ester performed with an FTICR or a Paul type ion-trap.*  
International Journal of Mass Spectrometry, 2006. **249**: p. 14-20  
L. Mac Aleese, A. Simon, T.B. McMahon, J.M. Ortega, D. Scuderi, J. Lemaire, and P. Maitre
  25. *Gas phase infrared multiple-photon dissociation spectra of methanol, ethanol and propanol proton-bound dimers, protonated propanol and the propanol/water proton-bound dimer.*  
Physical Chemistry Chemical Physics, 2006. **8**(8): p. 955-966  
T.D. Fridgen, L. MacAleese, T.B. McMahon, J. Lemaire, and P. Maitre
  26. *pi-complex structure of gaseous benzene-NO cations assayed by IR multiple photon dissociation spectroscopy.*  
Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(38): p. 12553-12561  
B. Chiavarino, M.E. Crestoni, S. Fornarini, J. Lemaire, P. Maitre, and L. MacAleese
  27. *Infrared spectra of homogeneous and heterogeneous proton-bound dimers in the gas phase.*  
Physical Chemistry Chemical Physics, 2005. **7**(14): p. 2747-2755  
T.D. Fridgen, L. MacAleese, P. Maitre, T.B. McMahon, P. Boissel, and J. Lemaire
  28. *Infrared spectroscopy of protonated phenylsilane in the gas phase.*  
Chemphyschem, 2005. **6**(3): p. 437-440  
B. Chiavarino, M.E. Crestoni, S. Fornarini, J. Lemaire, L. Mac Aleese, and P. Maitre
  29. *Infrared spectrum of the protonated water dimer in the gas phase.*  
Journal of Physical Chemistry A, 2004. **108**(42): p. 9008-9010  
T.D. Fridgen, T.B. McMahon, L. MacAleese, J. Lemaire, and P. Maitre
  30. *Infrared absorption features of gaseous isopropyl carbocations.*  
Chemphyschem, 2004. **5**(11): p. 1679-1685  
B. Chiavarino, M.E. Crestoni, S. Fornarini, J. Lemaire, L. Mac Aleese, and P. Maitre
  31. FEL-FELBE.

<http://www.fz-rossendorf.de/pls/rois/Cms?pNid=471>.

32. FEL-Osaka.  
[www.fel.eng.osaka-u.ac.jp](http://www.fel.eng.osaka-u.ac.jp).
33. *The Free-Electron-Laser User Facility Felix.*  
Infrared Physics & Technology, 1995. **36**(1): p. 297-308  
D. Oepts, A.F.G. Van der Meer, and P.W. Van Amersfoort
34. *Laboratory infrared spectroscopy of cationic polycyclic aromatic hydrocarbon molecules.*  
Astrophysical Journal, 2003. **591**(2): p. 968-985  
J. Oomens, A. Tielens, B.G. Sartakov, G. von Helden, and G. Meijer
35. *Gas-phase infrared spectrum of the coronene cation.*  
Astrophysical Journal, 2001. **560**(1): p. L99-L103  
J. Oomens, B.G. Sartakov, A. Tielens, G. Meijer, and G. von Helden
36. *Gas phase infrared spectroscopy of cationic indane, acenaphthene, fluorene, and fluoranthene.*  
Journal of Physical Chemistry A, 2001. **105**(36): p. 8302-8309  
J. Oomens, G. Meijer, and G. von Helden
37. *Gas-phase infrared photodissociation spectroscopy of cationic polyaromatic hydrocarbons.*  
Astrophysical Journal, 2000. **542**(1): p. 404-410  
J. Oomens, A.J.A. van Rooij, G. Meijer, and G. von Helden
38. *Two-colour operation of a Free-Electron Laser and applications in the mid-infrared.*  
European Physical Journal D: Atomic, Molecular and Optical Physics, 1998. **3**(1): p. 87-93  
R. Prazeres, F. Glotin, C. Insa, D.A. Jaroszynski, and J.M. Ortega
39. *Gas phase infrared spectroscopy of selectively prepared ions.*  
Physical Review Letters, 2002. **89**(27)  
J. Lemaire, P. Boissel, M. Heninger, G. Mauclaire, G. Bellec, H. Mestdagh, A. Simon, S.L. Caer, J.M. Ortega, F. Glotin, and P. Maitre
40. *Free electron laser-Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry facility for obtaining infrared multiphoton dissociation spectra of gaseous ions.*  
Review of Scientific Instruments, 2005. **76**(2)  
J.J. Valle, J.R. Eyler, J. Oomens, D.T. Moore, A.F.G. van der Meer, G. von Helden, G. Meijer, C.L. Hendrickson, A.G. Marshall, and G.T. Blakney
41. *Vibrational energy flow in highly excited molecules: Role of intramolecular vibrational redistribution.*  
Journal of Physical Chemistry, 1996. **100**(31): p. 12735-12756  
D.J. Nesbitt and R.W. Field
42. *Excitation of C-60 using a chirped free electron laser.*

- Optics Express, 1999. **4**(2): p. 46-52  
G. von Helden, I. Holleman, G. Meijer, and B. Sartakov
43. Thèse: "*Modélisations pour l'analyse de la structure et de la réactivité d'organométalliques en phase gazeuse*".  
Chimie, 2005: p. 208  
F. Boyrie
44. *The Vibrational Predissociation Spectroscopy of Hydrogen Cluster Ions*.  
Journal of Chemical Physics, 1985. **83**(7): p. 3705-3706  
M. Okumura, L.I. Yeh, and Y.T. Lee
45. *Infrared-Spectra of the Cluster Ions  $H_7O_3^+ \cdot H-2$  and  $H_9O_4^+ \cdot H-2$* .  
Journal of Chemical Physics, 1986. **85**(4): p. 2328-2329  
M. Okumura, L.I. Yeh, J.D. Myers, and Y.T. Lee
46. *Entrance channel complexes of cationic aromatic  $S(N)2$  reactions: IR spectra of fluorobenzene(+)-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> clusters*.  
Chemical Physics Letters, 2005. **406**(4-6): p. 321-326  
U. Lorenz, N. Solca, and O. Dopfer
47. *Vibrational spectroscopy and structures of  $Ni+(C_2H_2)(n)$  ( $n=1-4$ ) complexes*.  
Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(48): p. 17030-17042  
R.S. Walters, E.D. Pillai, P.V.R. Schleyer, and M.A. Duncan
48. *An infrared investigation of the  $(CO_2)(n)(-)$  clusters: Core ion switching from both the ion and solvent perspectives*.  
Journal of Physical Chemistry A, 2005. **109**(14): p. 3146-3152  
J.W. Shin, N.I. Hammer, M.A. Johnson, H. Schneider, A. Gloss, and J.M. Weber
49. *Infrared spectra of the  $Cl^-C_2H_4$  and  $Br^-C_2H_4$  anion dimers*.  
Physical Chemistry Chemical Physics, 2005. **7**(19): p. 3419-3425  
R.L. Wilson, Z.M. Loh, D.A. Wild, C.D. Thompson, M.D. Schuder, J.M. Lisy, and E.J. Bieske
50. *Infrared signature of structures associated with the  $H+(H_2O)(n)$  ( $n=6$  to 27) clusters*.  
Science, 2004. **304**(5674): p. 1137-1140  
J.W. Shin, N.I. Hammer, E.G. Diken, M.A. Johnson, R.S. Walters, T.D. Jaeger, M.A. Duncan, R.A. Christie, and K.D. Jordan
51. *The vibrational predissociation spectra of the  $H_5O_2^+$  center dot  $RG(n)$  ( $RG=Ar, Ne$ ) clusters: Correlation of the solvent perturbations in the free OH and shared proton transitions of the Zundel ion*.  
Journal of Chemical Physics, 2005. **122**(24)  
N.I. Hammer, E.G. Diken, J.R. Roscioli, M.A. Johnson, E.M. Myshakin, K.D. Jordan, A.B. McCoy, X. Huang, J.M. Bowman, and S. Carter
52. *Predissociation spectroscopy of the argon-solvated  $H_5O_2^+$  "zundel" cation in the 1000-1900  $cm^{-1}$  region*.  
Journal of Chemical Physics, 2004. **121**(23): p. 11523-11526

- J.M. Headrick, J.C. Bopp, and M.A. Johnson
53. *Infrared spectroscopy of jet-cooled cationic polyaromatic hydrocarbons: Naphthalene.*  
Astrophysical Journal, 1999. **520**(1): p. L75-L78  
H. Piest, G. von Helden, and G. Meijer
54. *Gas-phase infrared spectrum of the protonated water dimer.*  
Science, 2003. **299**(5611): p. 1375-1377  
K.R. Asmis, N.L. Pivonka, G. Santambrogio, M. Brummer, C. Kaposta, D.M. Neumark, and L. Woste
55. *Hydrogen bonds with large proton polarizability and proton transfer processes in electrochemistry and biology.*  
Advances in Chemical Physics, 2000. **111**: p. 1-217  
G. Zundel
56. *The nature of the hydrated excess proton in water.*  
Nature, 1999. **397**(6720): p. 601-604  
D. Marx, M.E. Tuckerman, J. Hutter, and M. Parrinello
57. *The protonated water dimer: Brueckner methods remove the spurious C-1 symmetry minimum.*  
Journal of Chemical Physics, 1998. **108**(17): p. 7197-7201  
E.F. Valeev and H.F. Schaefer
58. *Vibrational Spectroscopy of the Hydrated Hydronium Cluster Ions  $H_3O^+ \cdot (H_2O)_N$  ( $N = 1, 2, 3$ ).*  
Journal of Chemical Physics, 1989. **91**(12): p. 7319-7330  
L.I. Yeh, M. Okumura, J.D. Myers, J.M. Price, and Y.T. Lee
59. *Selective enhancement of bimolecular reaction rates by over three orders of magnitude using low intensity CW infrared laser radiation.*  
J. Am. Chem. Soc., 1980. **102**(11): p. 3967-3969  
D.S. Bomse and J.L. Beauchamp
60. *Understanding the Infrared Spectrum of Bare  $CH_5^+$ .*  
Science, 2005. **309**(5738): p. 1219-1222  
O. Asvany, P.K. P, B. Redlich, I. Hegemann, S. Schlemmer, and D. Marx
61. *Spectroscopic and theoretical investigations of vibrational frequencies in binary unsaturated transition-metal carbonyl cations, neutrals, and anions.*  
Chemical Reviews, 2001. **101**(7): p. 1931-1961  
M.F. Zhou, L. Andrews, and C.W. Bauschlicher

## **Chapter II**

### **“Experimental set-ups: two ion traps coupled to the laser CLIO”**

#### **Abstract**

During my PhD, I contributed to the implementation of two experimental set-ups using the free electron laser CLIO as a light source for the infrared spectroscopy of ions in the gas phase. The first set-up is based on a Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance (FT-ICR) mass spectrometer. This technique allows long trapping times of ions (mass sequences as long as one minute have been used in this work), which can be used to characterize the structure of molecular ions by infrared spectroscopy. A second mass spectrometer, based on a Paul type quadrupole ion trap, allows the extension of our field of investigations thanks to its Electrospray ion source and its wide mass range for the trapped ions.

In the following, we describe the principles and some terminology associated to the two ion traps. Rather than a complete description, we focus on the specificities of each ion trap that revealed to be important with respect to our work. Finally, having described each trap and its coupling to the free electron laser CLIO, we compare the spectroscopic results obtained within the two set-ups.



---

## Chapitre 2 :

### Montages expérimentaux : deux pièges à ions couplés au laser CLIO

---

Dans le cadre de ma thèse, j'ai contribué à la mise au point de deux montages expérimentaux exploitant le laser à électrons libres de CLIO comme source de lumière pour la spectroscopie infrarouge d'ions en phase gazeuse. Le premier est basé sur un spectromètre de masse à résonance cyclotronique ionique à transformée de Fourier (FT-ICR). Cette technologie permet le piégeage des ions sur des temps de l'ordre de plusieurs minutes\*, qui peuvent être mises à profit pour caractériser la structure d'ions par spectroscopie infrarouge. Un second spectromètre de masse, basé sur un piège quadripolaire de Paul, permet d'étendre de façon significative nos champs d'investigations grâce à sa source ElectroSpray et sa large gamme de masse.

Dans ce qui suit, nous décrivons les principes et la terminologie associée aux deux types de piège. Plutôt qu'une présentation exhaustive, nous nous focalisons sur les spécificités de ces deux spectromètres qui nous semblent importantes dans le cadre de nos travaux. Enfin, après avoir décrit chaque piège et son couplage au laser à électrons libres CLIO, nous comparerons les résultats obtenus dans les deux montages.

---

---

\* Des séquences de l'ordre de la minute ont été utilisées dans le cadre de cette thèse.

---

I. Le spectromètre de masse FT-ICR : « MICRA » .....	34
I-1. Principes de la résonance cyclotronique ionique.....	34
I-2. Ionisation et manipulation des ions .....	40
I-3. Couplage du piège à ions avec un laser .....	48
I-4. Mouvement des ions au sein du piège et recouvrement avec le laser .....	50
II. Le piège quadripolaire de Paul : « Esquire 3000+ ».....	54
II-1. Principes .....	54
II-2. Formation des ions, transfert vers le piège et manipulation dans le piège.....	59
II-3. Couplage du piège à ions avec un laser.....	61
III. Performances relatives pour la spectroscopie IRMPD.....	64
III-1. Structure d'esters méthyliques protonés .....	64
III-2. Efficacité de fragmentation.....	67
III-3. Largeur des raies – température des ions.....	73
IV. Conclusion : deux spectromètres de masse dédiés à la spectroscopie IRMPD .....	76
Bibliographie.....	78

---

## **I. Le spectromètre de masse FT-ICR : « MICRA »**

Le spectromètre de masse FT-ICR que nous avons utilisé a été conçu et construit au laboratoire de Chimie Physique [1]. Baptisé MICRA (Mobile ICR Analyser), cet appareil doit sa facilité de transport au fait qu'il est basé sur un aimant permanent\*.

### **I-1. Principes de la résonance cyclotronique ionique.**

La spectrométrie de masse FT-ICR est née du couplage entre le savoir-faire correspondant au piégeage et à la détection d'ions par résonance cyclotronique ionique et le développement de l'électronique pour la détection de signal large bande et la transformée de Fourier rapide. Le développement de cette spectrométrie de masse débute en 1974 avec les travaux de M. B. Comisarow et A. G. Marshall [5, 6] présentant la première détection simultanée de plusieurs ions de rapport  $m/z$  différent dans une cellule ICR. Le développement d'aimants à fort champ magnétique a permis d'ouvrir très largement les champs d'applications de cette technique de spectrométrie de masse. L'analyse protéomique en particulier a su tirer parti du pouvoir résolutif exceptionnel de ces appareils. Un des grands intérêts de la technique FT-ICR est son fonctionnement en piège à ions, qui rend possible le couplage de la très haute résolution en masse avec d'autres techniques de caractérisation spécifiques, l'ECD, l'IRMPD avec des lasers à CO<sub>2</sub>, ou le CID qui sont des techniques

---

\* Une entreprise [2], menée par Michel Héninger, chercheur du laboratoire, développe et commercialise ces petits spectromètres de masse FT-ICR transportables qui ont fait l'objet de deux brevets [3, 4].

couramment implémentées sur les appareils FT-ICR commerciaux modernes (APEX-Q de Bruker Daltonics, Finnigan LTQ-FT de ThermoElectron Corporation, ou encore IonSpec Explorer FT-MS d'IonSpec). Les articles de revue d'A. G. Marshall et collaborateurs [7-11] donnent une description précise du fonctionnement et de divers aspects techniques propres à la spectrométrie de masse FT-ICR. Seuls les principes de la spectrométrie de masse FT-ICR sont très simplement rappelés ci-dessous (*Figure 1*), accompagnés de descriptions plus précises des caractéristiques et des performances propres à notre appareil.

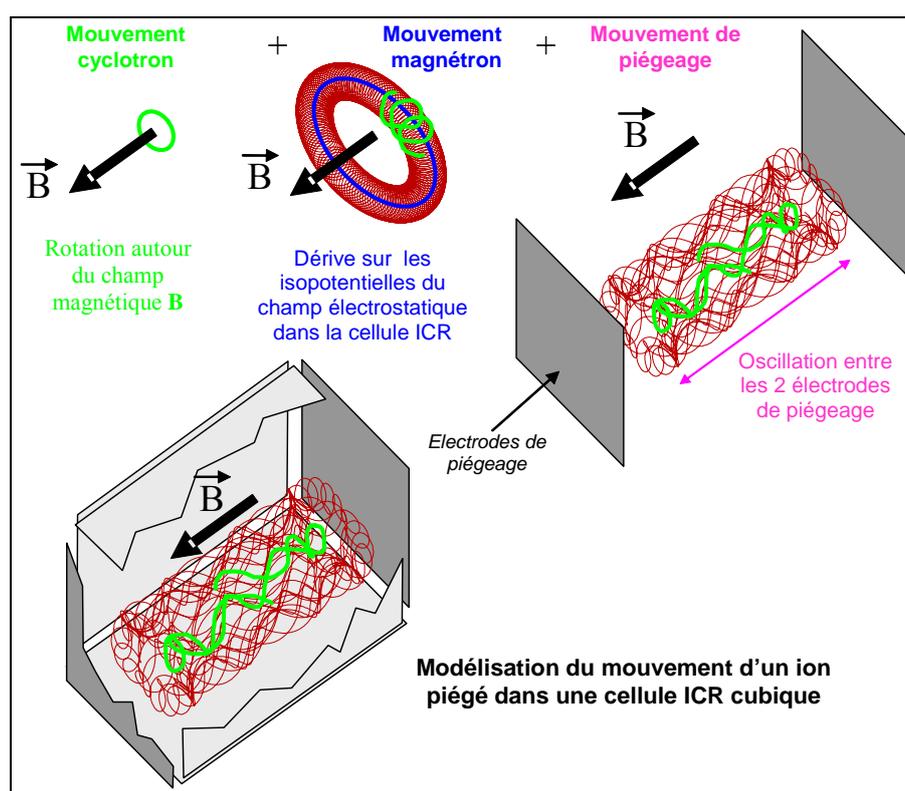


Figure 1 - Mouvement des ions piégés dans une cellule ICR : le mouvement cyclotron est un piégeage à deux dimensions, auquel vient s'ajouter un piégeage électrostatique le long de la direction du champ magnétique. Le mouvement magnétron est un mouvement parasite issu du profil de champ électrostatique dans la cellule ICR.

### I-1-a. Le piégeage

Un spectromètre de masse FT-ICR est basé sur un piège de type Penning. Ces pièges à ions magnétiques exploitent le mouvement circulaire uniforme d'une particule de masse  $m$  et de charge  $q$ , dans un champ magnétique homogène  $\mathbf{B}$  (*Figure 1*). La fréquence de ce mouvement, appelée fréquence cyclotron, s'exprime en fonction de la masse  $m$  et de la charge  $q$  de l'ion, ainsi que de l'amplitude  $B$  du champ magnétique :  $\nu_c = qB/2\pi m$ .

Le mouvement des ions au sein de la cellule ICR, typiquement un cube formé de trois paires d'électrodes, est assez complexe. La vitesse initiale, comme l'énergie interne des ions,

est intimement liée à celle des précurseurs neutres qui ont une énergie thermique, et notamment une énergie cinétique de  $\frac{1}{2} kT$  par dimension. Ceci contribue, avec la répulsion coulombienne entre les ions, à la dispersion du nuage d'ions initialement au centre de la cellule. Le champ magnétique permet le piégeage des ions grâce au mouvement cyclotron perpendiculaire à sa direction. En revanche les ions sont libres de s'échapper le long des lignes de champ  $\mathbf{B}$ . Pour parer à cela, on crée un puits de potentiel électrostatique quadripolaire, dit de piégeage, dans la cellule ICR. Ce potentiel quadripolaire a un minimum au centre du piège selon la direction de  $\mathbf{B}$ , ce qui confère aux ions un mouvement d'oscillation dans cette direction, à une fréquence dite de piégeage.

L'addition du potentiel quadripolaire modifie l'équilibre des forces. Les ions n'ont donc pas un simple mouvement cyclotron, mais aussi un mouvement de rotation lent et de grande amplitude, dans le même plan que le cyclotron. Ce mouvement de grande amplitude est appelé mouvement magnétron.

Les trois mouvements cités, cyclotron, magnétron et piégeage, ont chacun des caractéristiques de fréquence et d'amplitude différentes. Une trajectoire d'un ion soumis à chacune des forces associées à ces mouvements est représentée sur la *Figure 1*, et les ordres de grandeur de leurs fréquences et amplitudes, pour des ions de rapport  $m/z$  10, 100 et 1000 dans un champ de 1.24 Tesla identique à celui de notre appareil, sont rappelés dans le *Tableau 1*.

$m/z$	cyclotron		magnétron		piégeage	
	fréquence <sup>(b)</sup> (kHz)	diamètre <sup>(b)</sup> ( $\mu\text{m}$ )	fréquence <sup>(b)</sup> (kHz)	amplitude maximale <sup>(a)</sup> ( $\mu\text{m}$ )	fréquence <sup>(b)</sup> (kHz)	amplitude <sup>(a)</sup> ( $\mu\text{m}$ )
10	1899	59	1.78	4000-6000	82	4000-6000
100	188	187	1.80		26	
1000	17	591	1.99		8	

**Tableau 1 - Ordres de grandeur des fréquences (kHz) et amplitudes ( $\mu\text{m}$ ) associées aux 3 mouvements des ions dans la cellule ICR de MICRA : cyclotron, magnétron et piégeage. (a) L'amplitude des mouvements magnétron et piégeage est estimée, d'après des mesures expérimentales (b) valeurs calculées d'après la ref. [10].**

Une caractéristique intéressante des pièges à ions de type Penning est leur capacité à piéger longtemps les ions. Le vide poussé et la force du piégeage magnétique permettent de conserver les ions durant des périodes allant jusqu'à plusieurs heures [12]. En pratique, au sein de MICRA, des séquences de manipulation et d'irradiation d'ions allant jusqu'à 10 secondes ont été mises en œuvre. Un point crucial pour la conservation des ions est lié à la

position des plaques de piégeage qui doivent être parfaitement perpendiculaires au champ magnétique. Les nombreuses manipulations de l'appareil, ainsi que son ouverture régulière pour changer les cibles MALDI et aligner le laser d'ionisation, sont susceptibles d'affecter la position de la cellule par rapport au champ magnétique et pourraient rendre plus difficiles les conditions de piégeage des ions.

### I-1-b. La détection et la sélection en masse

Le fonctionnement en spectromètre de masse correspond à la détection expérimentale du mouvement cyclotron. Le mouvement d'un ion crée un courant image sur deux électrodes positionnées parallèlement au champ magnétique. La fréquence de ce courant image correspond à la fréquence cyclotron. Elle est donc inversement proportionnelle au rapport  $m/z$  de l'ion (Figure 2). Comme le courant image à une fréquence cyclotron est proportionnel au nombre d'ions piégés, une transformée de Fourier de ce courant donne accès au spectre de masse complet des ions piégés.

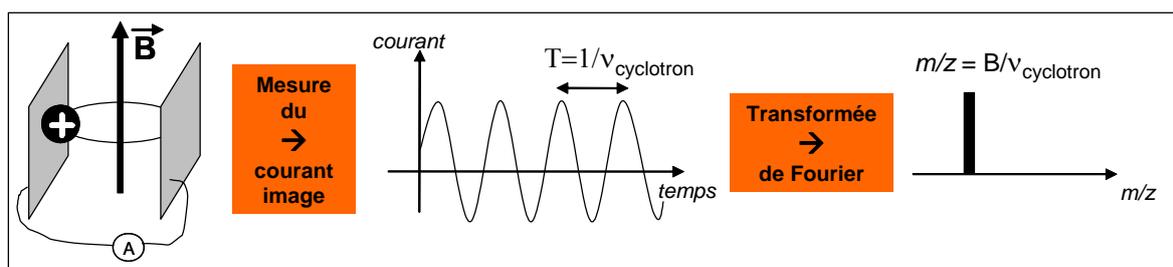


Figure 2 - Obtention d'un spectre de masse par transformée de Fourier du courant image du mouvement des ions dans la cellule ICR.

En pratique, il est nécessaire de mettre en phase les ions dans leur mouvement de rotation pour que le courant image soit détectable. Pour cela, deux électrodes dites d'excitation sont disposées de part et d'autre des ions piégés, parallèlement au champ magnétique. On applique à ces électrodes un potentiel oscillant à la fréquence cyclotron. Le mouvement cyclotron des ions, excité par ce champ dipolaire alternatif en résonance, gagne en amplitude et la rotation des différents ions devient cohérente. L'excitation est contrôlée, d'une part, par la durée d'application du potentiel oscillant et, d'autre part, par son amplitude (Tableau 2). Plus les ions s'approchent des électrodes de détection, plus le courant image est intense. Il est toutefois nécessaire d'amplifier ce signal plusieurs milliers de fois avant transformée de Fourier.

L'application du champ exciteur à une fréquence  $\nu_i$  donnée permet d'exciter spécifiquement le mouvement cyclotron des ions ayant cette fréquence cyclotron. En pratique,

le signal d'excitation est large bande. Il balaye toute la gamme des fréquences cyclotron, entre 15 et 1500 kHz, permettant d'accéder aux ions de rapport  $m/z$  compris entre 12 et 1200. Ainsi, quand des ions de rapport  $m/z$  différents sont piégés, le courant image mesuré est la superposition des courants images de chaque type d'ion. La transformée de Fourier du courant image total permet de décomposer le signal en ses différentes fréquences cyclotron. La grande originalité des spectromètres de masse FT-ICR est de détecter simultanément tous les ions présents dans le piège. Notons également que la détection en masse est non-destructive, les ions sont toujours piégés après excitation si l'amplitude du champ exciteur est bien contrôlée.

	Excitation	Détection	Ejection 1 zone	Ejection 2 zones
Amplitude (V)	1-5	-	~ 50% de l'excitation (0-100%)	
durée (ms)	1	4	4	4
fréquences (kHz)	15-1600	15-1600	$\nu_1$ - $\nu_2$	$\nu_1$ - $\nu_2$ et $\nu_3$ - $\nu_4$

**Tableau 2** -Différents signaux pour l'excitation et la détection des ions. La sélection en masse se fait par éjection des ions de  $m/z$  inférieur et/ou supérieur. Il est possible de régler la gamme de fréquence, la durée et l'amplitude du signal d'éjection, sur une ou deux zones de fréquences simultanément.

L'application d'une excitation trop intense ou trop longue du mouvement cyclotron des ions entraîne leur collision avec les électrodes. Les ions sont alors neutralisés, ce qui est néfaste à la détection en masse. En revanche, on peut décider d'appliquer une excitation importante en résonance avec les fréquences cyclotron propres à certains rapports  $m/z$  pour une éjection sélective. C'est ce principe qui est utilisé pour sélectionner un ion à conserver dans un mélange (*Tableau 2*) ; on peut effectuer une éjection sur une ou deux gammes de fréquences. Cette sélection en masse permet d'envisager des séquences de type MS/MS, qui seront abordées plus loin.

### I-1-c. Performances de la détection : résolution, sensibilité, dynamique

#### 1) Résolution en masse

La résolution en masse correspond à la capacité de l'appareil à distinguer deux ions de masses très voisines ( $m$ ) séparées par  $\Delta m$ . Compte tenu du fait que la transformée de Fourier du courant image du mouvement d'un ion permet de déterminer la fréquence cyclotron de rotation de cet ion, la résolution en masse de l'appareil est liée, d'une part, à l'homogénéité du champ magnétique qui correspond à la précision expérimentale des fréquences et, d'autre part, à la capacité à distinguer des fréquences proches, qui correspond à la précision de la mesure. Par ailleurs, comme l'incertitude absolue sur la mesure est fixe, l'incertitude relative décroît quand la fréquence cyclotron augmente. La résolution est donc meilleure aux petites masses,

associées aux hautes fréquences. Le pouvoir de résolution ( $m/\Delta m$ ) de MICRA, dont l'aimant a un champ magnétique de 1.24 Tesla, est de 70.000 pour le xénon ( $m/z = 131$ ). Le pouvoir de résolution est proportionnel au champ magnétique. A titre de comparaison, le pouvoir résolutif atteint 600.000 à la masse du xénon avec le FT-ICR à aimant supraconducteur de 7 Tesla qui a été installé à CLIO en 2006 dans le cadre du projet européen EPITOPES.

Plusieurs facteurs peuvent affecter la résolution, comme la durée d'acquisition du courant image des ions. Plus cette durée est longue, plus la transformée de Fourier se base sur un nombre important de périodes et meilleur est le résultat. Ainsi, à champ magnétique donné, plus le « temps d'écoute » des ions est important, meilleure est la précision sur la transformée de Fourier. La répulsion des charges est également susceptible de détériorer la résolution en masse. On peut dans une certaine mesure améliorer la résolution en diminuant le nombre d'ions [13]. Par ailleurs, la qualité du vide lors de la détection est également capitale. En effet, les collisions avec les molécules de gaz résiduel modifient la trajectoire des ions. La pression maximale de fonctionnement de notre spectromètre de masse FT-ICR est de l'ordre de  $10^{-6}$  mbar, même si elle peut monter plus haut durant les impulsions de gaz. Les meilleurs spectromètres actuels, en terme de résolution, ont des sources d'ions externes permettant de conserver en permanence dans la cellule ICR un vide poussé de l'ordre de  $10^{-10/-11}$  mbar. Le vide limite dans la cellule ICR de MICRA est de  $10^{-9}$  mbar, mais en pratique, du fait des introductions de gaz pulsées, la pression lors de la détection est typiquement de l'ordre de  $10^{-7/-8}$  mbar.

## **2) Sensibilité de la mesure**

La sensibilité d'un spectromètre de masse correspond au nombre d'ions minimal d'un rapport  $m/z$  donné à partir duquel le signal correspondant se distingue du bruit. Pour augmenter le rapport signal/bruit, on peut effectuer des accumulations. Une accumulation correspond à sommer, sur plusieurs cycles de préparation des ions, le courant image des ions piégés. Il est préférable d'accumuler le signal avant transformée de Fourier pour réduire le niveau du bruit de fréquence aléatoire, mais aussi celui des parasites de fréquence fixe. De cette manière, seules les composantes de fréquence et de phase identiques d'une acquisition à l'autre, essentiellement les fréquences cyclotron, s'additionnent.

## **3) Gamme dynamique**

Une autre caractéristique importante d'un spectromètre de masse est la dynamique de sa détection, c'est-à-dire sa capacité à détecter simultanément des ions de rapports  $m/z$  différents, présents en quantités très différentes. Avec MICRA, on estime possible de détecter

un signal correspondant à 100 ions. Les dimensions de la cellule ICR de MICRA, un cube de 2 cm de côté, permettent de piéger un maximum de  $10^6$  ions, mais en fonctionnement plutôt  $10^5$  ions. La dynamique maximale serait par conséquent de l'ordre de  $10^3$ . Les aimants supraconducteur commerciaux actuels ont en général un diamètre interne suffisamment important pour utiliser des cellules ICR de taille nettement supérieure, jusqu'à 5-8 cm de côté. La quantité d'ions admissibles est alors nettement plus importante, et la dynamique peut atteindre  $10^5$ . Si cette valeur est très bonne pour un piège à ions, elle reste faible par rapport au seuil de détection pour les spectromètres de masse à secteurs ou encore les filtres de masse quadripolaires qui travaillent sur un flux constant d'ions et peuvent accumuler le signal aussi longtemps que nécessaire [14].

## **I-2. Ionisation et manipulation des ions**

Nous avons mentionné le fait que les appareils FT-ICR commerciaux actuels disposent de sources d'ionisation externes. Ceci est possible quand l'entrée dans la cellule ICR peut se faire selon l'axe du champ magnétique. En effet, le transfert des ions de la source vers la cellule ICR est contraint par les lignes de champ magnétique. Le champ magnétique au sein de MICRA étant perpendiculaire à l'axe de l'alésage de l'aimant, il est impossible d'exploiter des sources d'ionisation externes. L'ionisation doit être effectuée au sein ou au voisinage de la cellule ICR, et plus précisément, sur l'axe du champ magnétique. Ceci constitue un inconvénient, car la formation des ions s'accompagne de l'injection dans la cellule ICR d'espèces neutres, ce qui détériore durablement le vide, et par conséquent, la qualité de piégeage et de détection. Le pompage du bâti contenant la cellule ICR est assuré par une pompe turbomoléculaire à haut débit, 200 L/s, dont le pompage primaire est assuré par une pompe à membrane, récemment remplacée par une pompe de type Scroll. Le dispositif de pompage est composé exclusivement de pompes sèches de manière à éviter une pollution par des hydrocarbures. Cette configuration permet d'accéder à un vide limite de  $10^{-9}$  mbar.

Plusieurs techniques d'ionisation sont utilisées au sein de MICRA : l'ionisation électronique (EI), et deux techniques laser, ablation/ionisation et ionisation assistée par matrice (MALDI). Nous présenterons tout d'abord l'ionisation électronique, suivie de l'ionisation chimique, que l'on utilise essentiellement après ionisation électronique. Enfin, nous présenterons les techniques d'ionisation laser.

## I-2-a. Ionisation électronique

### 1) Système d'introduction de gaz

La reproductibilité des séquences est essentielle, et elle repose notamment sur la reproductibilité de l'admission des gaz, pour laquelle on utilise un dispositif particulier. Une réserve de gaz est connectée à une vanne de fuite de type Granville-Philips ou Nupro à aiguille. Cette vanne de fuite régule le débit de gaz vers l'entrée d'une vanne trois voies dont la sortie est orientée soit vers le spectromètre de masse soit, par défaut, vers un bâti relié à une pompe (pompe turbomoléculaire de 80 L/s). De cette manière, le débit à travers la vanne de fuite est constant, il n'y a pas l'accumulation de gaz entre la vanne de fuite et la vanne trois voies. La seconde sortie de la vanne trois voies est connectée au bâti principal, et permet d'introduire le gaz dans la cellule ICR. Il y a trois modes d'opération de la vanne : deux positions manuelles (ouverte en permanence vers la pompe ou ouverte en permanence vers la cellule ICR), et une position contrôlée par l'ordinateur de MICRA (orientée par défaut vers la pompe, et ouverte de manière pulsée vers la cellule ICR). En pratique, on règle le débit de la vanne de fuite en utilisant la vanne trois voies ouverte en continu vers la cellule ICR où est effectuée une mesure de pression. Au cours d'une séquence de préparation d'ions, le gaz est introduit par courtes bouffées de quelques dizaines de millisecondes au maximum de manière à ce que la pression dans la cellule ICR soit la plus basse possible au moment de la détection. En pratique, la pression dans la cellule ICR redescend en quelques centaines de millisecondes à  $10^{-7/-8}$  mbar ce qui assure de bonnes conditions de détection.

Quatre entrées de gaz de ce type sont disponibles sur MICRA (*Figure 3*) et peuvent être combinées pour effectuer une ionisation du gaz par impact électronique (Electron Ionization ou EI) et des réactions ion/molécule. Le niveau de complexité accessible dépend notamment du nombre de gaz injectables au sein d'une même séquence, et de la manière dont ces injections sont contrôlées. Les longs temps de piégeage accessibles permettent de maîtriser cette chimie dans le cadre d'expériences de type MS/MS, où chaque réaction ion/molécule peut être précédée d'une sélection en masse. Moyennant la formation d'un ion primaire, on peut exploiter ces réactions ion/molécules pour préparer un ion, et l'on parle d'ionisation chimique (CI).

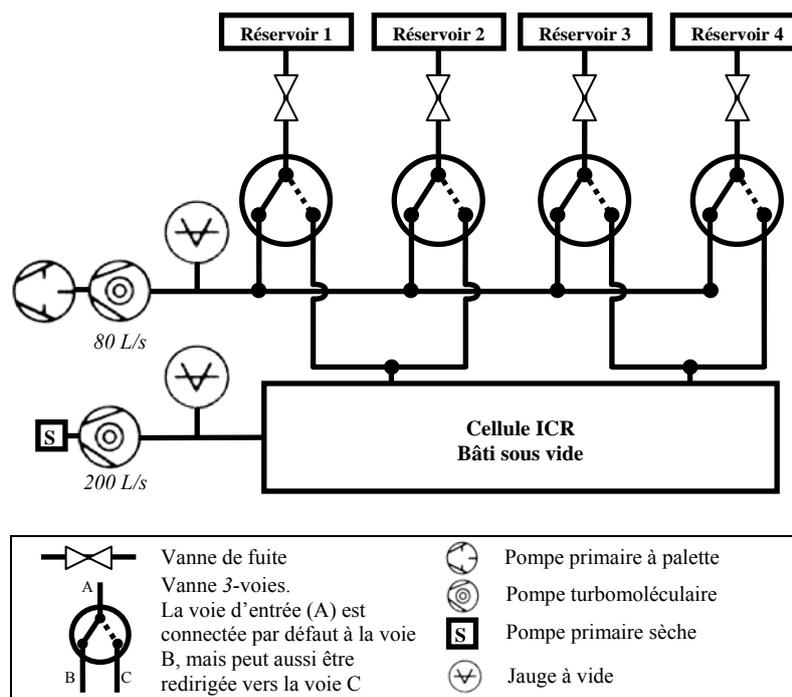


Figure 3 -Représentation schématique du système d'introduction de gaz dans le spectromètre de masse MICRA. Quatre réservoirs de gaz peuvent être utilisés de manière indépendante au cours d'une séquence de préparation d'ions.

## 2) Ionisation électronique

Les électrons permettant l'ionisation par impact électronique sont issus d'un filament de tungstène fixé devant un orifice de 1 mm de diamètre percé au centre d'une des deux électrodes de piégeage (Figure 4). Le filament, parcouru par un courant de 3.5 A, est porté à un potentiel légèrement supérieur à celui de l'électrode de piégeage voisine. Ce potentiel est brutalement abaissé jusqu'à environ 70 V sous celui de l'électrode, de manière à créer un flux d'électrons à environ 70 eV traversant la cellule selon les lignes de champ magnétique. Le courant dans le filament, et le potentiel auquel il est abaissé, sont réglables, ce qui permet d'ajuster l'énergie et le flux d'électrons. L'impact des électrons avec le gaz neutre environnant conduit à des cations radicaux. Ces radicaux sont souvent très réactifs vis-à-vis du gaz neutre environnant, et les ions observables à l'échelle de temps de la détection sont les ions dits terminaux résultant de multiples collisions ion/molécule. Ainsi, l'impact électronique sur l'eau conduit au cation radical  $\text{H}_2\text{O}^{+\bullet}$ , mais celui-ci, par une suite de réactions qui peuvent être complexes, réagit avec l'eau environnante pour conduire à l'ion terminal  $\text{H}_3\text{O}^+$ . De même l'impact électronique sur le méthane conduit aux ions terminaux  $\text{CH}_5^+$  et  $\text{C}_2\text{H}_5^+$ .

### 3) Ionisation chimique

Ces ions terminaux peuvent ensuite être utilisés comme agents protonants. Il est possible de contrôler l'exothermicité de la réaction de transfert de proton en sélectionnant l'agent protonant selon son affinité protonique. Plus la différence d'affinité protonique entre l'agent protonant et l'espèce à protoner est petite, plus la réaction est sélective, avec un minimum d'énergie interne dans l'ion produit. Un grand nombre d'espèces étudiées au cours de ma thèse ont ainsi été formées par transfert de proton de l'ion terminal formé par impact électronique vers une espèce neutre. Le phénylsilane protoné [15] et le fluorobenzène protoné [16] ont été formés après EI sur le méthane. L'isopropyle [17] quant à lui a été formé par EI sur l'isobutane.

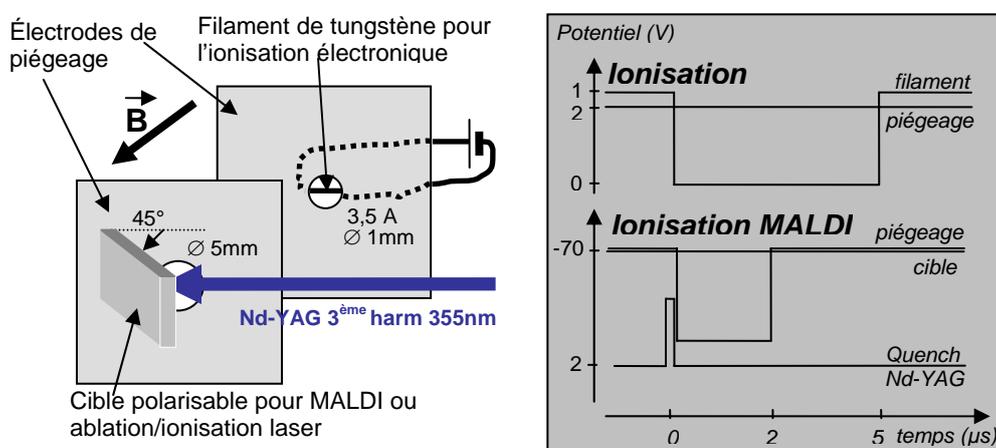


Figure 4 - Deux modes d'ionisation : ionisation électronique avec le filament, et ionisation par MALDI ou ablation/ionisation laser sur une cible avec la 3ème harmonique d'un laser Nd-YAG, à 355nm.

Le proton n'est pas la seule particule qui puisse être échangée. On parle aussi de transfert de charge et d'échange de ligands. Ainsi, l'impact électronique sur  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  produit l'ensemble des ions  $\text{Fe}(\text{CO})_n^+$  ( $n=0-5$ ). En maximisant les réactions entre ces ions et  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , le spectre de masse présente un fort signal d'ions terminaux  $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$ . En effet des réactions d'échange de charge ou de ligand avec  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  conduisent à l'ion  $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$ , un des plus stable de la série [18]. Les complexes métalliques à coordination mixte  $\text{Mn}(\text{CO})_n(\text{benzène})^+$  ( $n=3,4$ ) sont également préparés à partir d'impact électronique sur l'espèce métal-carbonyle correspondante,  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ , puis par déplacement des ligands CO par le benzène.

#### I-2-b. Ionisation laser

Outre l'ionisation par impact électronique, deux sources d'ionisation alternatives peuvent également être utilisées avec le spectromètre de masse MICRA. Ce sont l'ionisation laser assistée par matrice (MALDI), et l'ablation/ionisation laser.

### 1) Focalisation du laser sur une cible.

Un même dispositif est utilisé pour les deux méthodes. Le faisceau d'un laser Nd-YAG\* triplé à 355 nm est dirigé jusqu'au bâti sous vide par un jeu de miroirs et de prismes en silice. Après avoir traversé une fenêtre en silice sur le côté de l'appareil, le faisceau est réfléchi au sein du bâti par un prisme vers une cible polarisable positionnée à proximité du centre d'une des deux électrodes (*Figure 4*). Un orifice de 5 mm de diamètre a été percé dans cette électrode de sorte que les ions puissent entrer dans la cellule ICR.

Le pré-positionnement du faisceau laser sur la cible se fait lorsque l'enceinte à vide est ouverte. Une fois sous vide, l'impact laser sur la cible produit un plasma qu'il est possible d'observer et qui permet d'optimiser l'alignement en cours d'expérience. L'inconvénient majeur de ce dispositif est qu'il faut ouvrir l'appareil à chaque échange de cible, mais le débit élevé de la pompe turbomoléculaire (200 L/s) permet un retour rapide à la pression de fonctionnement, typiquement dans un délai d'une demi-heure à une heure.

### 2) Nature des cibles/échantillons

Dans le cas de l'ablation/ionisation laser, la cible consiste en une feuille métallique vissée ou forcée sur un support métallique [19, 20]. Pour une ionisation par MALDI, les premiers essais ont été effectués dans le cadre de la thèse de C. Kapota par dépôt multicouches de solutions de matrice et d'échantillon [21]. Plusieurs cycles de dépôt et d'évaporation sont nécessaires pour préparer une telle cible directement sur les supports métalliques. Ce type de dépôt assez fragile résiste mal aux impacts laser et doit donc être renouvelé fréquemment. Le nombre d'ions produits est instable, ce qui impose, pour l'acquisition d'un spectre IRMPD, l'accumulation du signal de dissociation sur un assez grand nombre de cycles, typiquement plus de trente par longueur d'onde. Plus récemment, l'utilisation comme cible d'une pastille compressée de matrice et d'échantillon s'est révélée très efficace [22, 23]. Ces pastilles sont formées de matrice:échantillon en proportion massique approximative 1:1, la matrice étant l'acide  $\alpha$ -cyano-4-hydroxycinnamique. La préparation des pastilles est simple, rapide. Leur compacité et leur épaisseur de l'ordre du millimètre leur confèrent une durée de vie sous impact laser largement supérieure à la durée de l'expérience. Une telle cible collée sur un support peut être réutilisée de nombreuses fois. Il est possible d'envisager d'autres types de cibles : des pastilles d'hydrocarbure polyaromatiques cycliques (PAHs) ont ainsi été utilisées par P. Boissel dans un FT-ICR à

---

\* Nd-YAG Brillant Quantel – (400mJ / 0.4W / 5ns / 1064nm) ; (100mJ / 0.1W / 4ns / 355nm). Laser pulsé à 1Hz, Q-Switch réglable toutes les  $n$  secondes,  $n=1-15$ .

cellule refroidie [24]. Des pastilles à base de graphite sont également envisageables. Des essais en proportions molaires graphite:échantillon de 4:1 (proportions identiques à celles expérimentées par M. Mons *et al.* pour produire des espèces neutres [25]) ont montré des résultats encourageants au sein de notre appareil MICRA.

### **3) Optimisation des conditions.**

L'impact laser produit un grand nombre d'ions, notamment dans le cas des métaux, et suffit à remplir la cellule ICR (*Figure 4*). Il est cependant nécessaire de réguler le nombre d'ions admis dans la cellule ICR. Immédiatement après l'impact laser, l'électrode de piégeage voisine de la cible est portée à un potentiel inférieur à celui de la cible, typiquement -2 V pendant 15 à 50  $\mu$ s (*Figure 4*). Il peut être nécessaire de focaliser le faisceau laser, notamment pour l'ionisation par ablation des cibles métalliques. Une lentille en silice de focale 50 cm est alors positionnée juste avant la fenêtre d'entrée dans le bâti sous vide. En revanche, la production d'ions s'est avérée plus régulière sans focalisation dans le cas des dépôts multicouches.

#### **I-2-c. Les séquences et la synchronisation du spectromètre de masse.**

Le gros avantage de la spectrométrie de masse FT-ICR, pour nos expériences de spectroscopie, est de pouvoir piéger des ions sur des temps longs, et d'effectuer des expériences de type MS/MS, incluant en particulier des réactions ion/molécule (CI) et de la fragmentation induite par absorption infrarouge (IRMPD). Les séquences de masse présentées sur la *Figure 5* ont été utilisées lors d'études effectuées au cours de cette thèse.

Ces séquences illustrent la diversité des ions accessibles et la souplesse d'utilisation du spectromètre de masse MICRA. Tous les événements, comme l'ouverture des vannes ou les impulsions électroniques, sont dirigés et synchronisés par un séquenceur externe à l'appareil. En revanche, les lasers CLIO et Nd-YAG ont leur fonctionnement propre, à une fréquence indépendante du taux de répétition des séquences du spectromètre de masse. Lors de l'utilisation du laser Nd-YAG pour l'ablation ou le MALDI, la période de répétition du laser est fixée à un nombre entier de secondes légèrement supérieur à la durée de la séquence, et c'est le signal du Q-switch du laser Nd-YAG qui démarre la séquence du spectromètre de masse. En ce qui concerne le couplage avec le laser CLIO, nous disposons d'un obturateur rapide pour contrôler le temps d'irradiation des ions par le faisceau infrarouge. Il est important, pour des questions de reproductibilité, d'irradier les ions avec un nombre de macro-impulsions bien défini et constant au cours de l'acquisition d'un spectre IRMPD. Pour cela, l'ouverture de l'obturateur est déclenchée après réception du trigger machine du laser à

électrons libres. Ainsi, le nombre de macro-impulsions irradiant les ions est précisément connu. En général, le temps d'irradiation des ions dans la cellule ICR est compris entre 500 et 1500 ms, ce qui correspond à l'irradiation par 12 à 37 macro-impulsions. Des temps d'irradiation supérieurs peuvent être utilisés si nécessaire, comme c'est le cas à FELIX aux Pays-Bas où une étude IRMPD en FT-ICR présente jusqu'à 8 secondes d'irradiation [26].

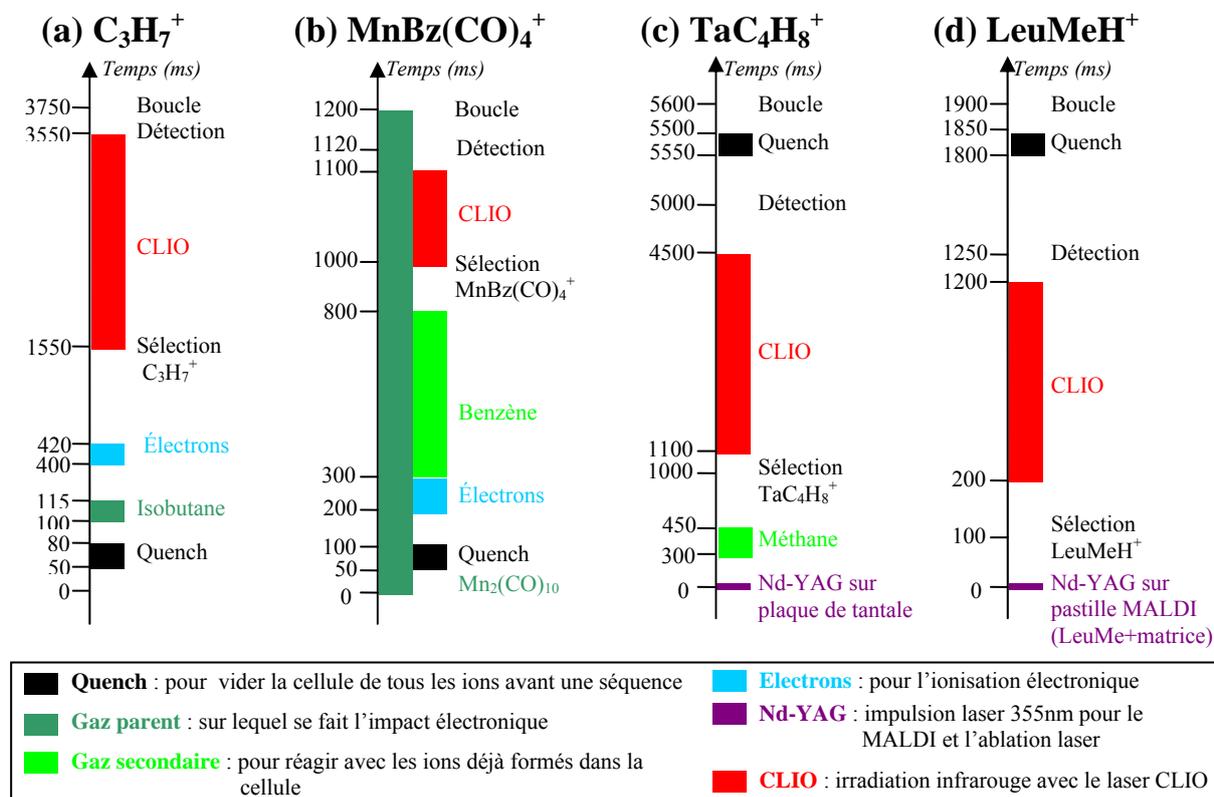


Figure 5 - Exemples de séquences utilisées avec le spectromètre de masse MICRA. (a) étude du  $C_3H_7^+$  par EI, (b) du  $MnBz(CO)_4^+$  par CI, (c) étude du  $TaC_nH_{2n}^+$  par ablation laser, et enfin (d) étude de l'ester méthylique protoné de leucine par MALDI.

### I-2-d. Résumé des performances de MICRA

Le Tableau 3 récapitule les principales caractéristiques du spectromètre de masse FT-ICR MICRA. Les principales méthodes d'ionisation que nous avons utilisées et qui sont présentées ici, l'ionisation électronique et l'impact laser, permettent de préparer une très large palette d'ions. Les techniques d'ionisation à pression atmosphérique, parmi lesquelles l'Electrospray, ne peuvent pas être mises en œuvre avec MICRA. Cependant, le handicap de l'ionisation interne est finalement peu marqué compte tenu de la masse critique du spectromètre de masse MICRA (Tableau 3).

Champ magnétique	1,24 T	Gamme de $m/z$	4 - 600
Dimension de la cellule	2x2x2 cm <sup>3</sup>	Nombre d'ions limite	10 <sup>5</sup> ions
Entrées de gaz	4, pulsées	Limite en détection	100 ions
Modes d'ionisation	ionisation électronique	Dynamique	10 <sup>3</sup> max
	ablation/ionisation laser MALDI	Pouvoir de résolution	70000 à $m/z=131$
Vide limite	10 <sup>-9</sup> mbar		
Pression maximale en fonctionnement	> 10 <sup>-6</sup> mbar		
Poids	200 kg		

Tableau 3 - Performances du spectromètre de masse MICRA

### I-2-e. Deux schémas de formation de dimères protonés : avantages de MICRA

Des séquences de réactions assez complexes combinant notamment protonation, échange de charge et de ligands, ont été mises en œuvre avec MICRA. Ceci a notamment été le cas pour la formation des dimères protonés étudiés durant la collaboration avec T.Fridgen et T. B. McMahon [27-29].

#### 1) Formation par association

Plusieurs méthodologies peuvent être utilisées pour la formation de ces dimères en phase gazeuse. La moins complexe correspond à un processus d'association. Moore *et al.* [30] introduisent un gaz dans la cellule ICR de leur appareil, laissent trois à cinq secondes de réaction et de relaxation radiative après l'impact électronique, puis sélectionnent le dimère protoné. L'inconvénient du processus d'association est qu'il conduit à des espèces de haute énergie interne. Seules des collisions à trois corps permettraient de former des espèces de moins haute énergie, mais compte tenu des conditions de pression dans la cellule ICR, il est nécessaire d'attendre un temps important pour que les dimères se forment de manière stable. En outre, on peut aussi considérer qu'en l'absence de collisions, le délai sert à désexciter radiativement les dimères [31].

#### 2) Réactions ion/molécule au sein de MICRA

Comme nous l'avons vu, l'inconvénient du processus d'association dans des conditions ICR est le faible nombre de collisions à trois corps en raison de la faible pression de fonctionnement du piège. Nous avons donc mis à profit la possibilité avec MICRA de mettre en œuvre une suite de réactions ion/molécule pour utiliser un protocole proposé par McMahon *et al.* [32] pour former des dimères protonés de faible énergie interne. La première étape du schéma réactionnel représenté par les équations ci-après, correspond à l'impact électronique sur le tétrafluorodiméthyléther. Dans un second temps, l'ion terminal est

sélectionné en masse puis de l'eau est introduite. Enfin, le produit réagit à nouveau avec l'eau pour conduire au dimère protoné de l'eau.



Cette méthode, mise en œuvre au sein de MICRA, a l'avantage de produire un signal d'ion très stable et intense, sans la contrainte du délai de trois à cinq secondes utilisées par Moore *et al.* pour thermaliser les dimères. L'utilisation de cette technique est sans doute à l'origine du gain très net en rapport signal/bruit par rapport au procédé d'association.

Par ailleurs, des hétérodimères peuvent être préparés selon le même procédé. Un homodimère est préparé à partir du réactif ayant la plus faible affinité protonique, et une fois le signal d'homodimère intense et stable, le second réactif est introduit afin de procéder à la substitution d'une des moitiés de l'homodimère. Lors de la formation des dimères mixtes [27, 29], par exemple le dimère protoné du diméthylether et du tétrahydrofurane [27], le système d'introduction de gaz de MICRA a montré tout son potentiel puisque jusqu'à quatre gaz différents ont été utilisés au cours d'une même séquence de préparation des ions.

### **I-3. Couplage du piège à ions avec un laser**

Le bâti et la cellule ICR ont été conçus pour permettre un accès optique aux ions.

#### **I-3-a. La cellule ICR**

Parmi les très nombreuses géométries possibles de cellules ICR [8], une cellule de type « open-cell » à trois sections cubiques a été choisie (*Figure 6*). Nous avons également utilisé une cellule cubique dont les électrodes sur l'axe optique étaient remplacées par des grilles percées en leur centre d'un trou de 5 mm de diamètre.

#### **I-3-b. Le bâti et l'optique**

Deux fenêtres en ZnSe sont fixées de part et d'autre du bâti (*Figure 6*). Le ZnSe est un matériau présentant une transmittance d'environ 65 % sur la gamme 0.7-15  $\mu\text{m}$ , soit entre 650 et 14000  $\text{cm}^{-1}$  (*Figure 7*). Il s'agit d'un des rares matériaux transparents à l'infrarouge moyen qui allie solidité et stabilité à l'air libre, d'où résistance au vide et bon état de surface dans des conditions usuelles. C'est pourquoi il est couramment utilisé pour faire des optiques et des fenêtres.

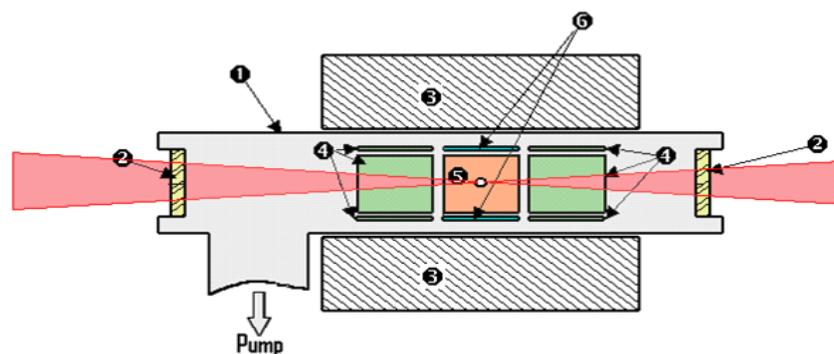


Figure 6 - Représentation en coupe du FT-ICR MICRA, avec en rouge le faisceau laser focalisé de CLIO. (1) Bâti sous vide, avec un vide résiduel de  $10^{-9}$  torrs, (2) fenêtres en ZnSe, transparentes à l'infrarouge, (3) aimant permanent, (4) électrodes d'excitation, (5) électrodes de piégeage et, (6) électrodes de détection.

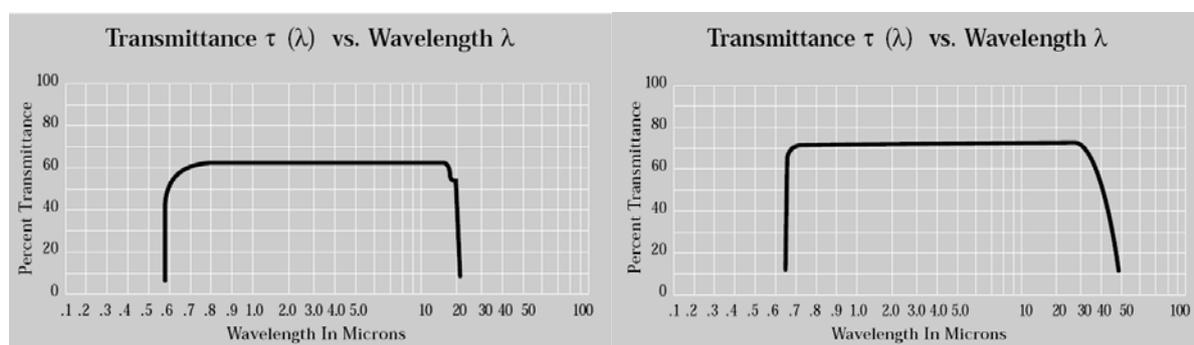


Figure 7 - Courbes de transmittance dans l'infrarouge des deux matériaux utilisés pour les fenêtres ou les optiques avec CLIO : le ZnSe (gauche) et le KRS-5 (droite).

Un autre matériau, le KRS-5, dispose de caractéristiques de transmittance plus favorables puisqu'il permet d'atteindre  $30 \mu\text{m}$ , soit  $330 \text{ cm}^{-1}$  avec une transmittance légèrement supérieure à 70 %. En revanche, il est très toxique (il s'agit d'iodure et de bromure de thallium), et il est beaucoup plus hygroscopique que le ZnSe. Par conséquent, l'état de surface de fenêtres en KRS-5 est souvent moins bon, et leur manipulation plus compliquée. Pour ces raisons, nous avons essentiellement utilisé des fenêtres et lentilles en ZnSe à CLIO.

Le diamètre réduit de l'alésage de l'aimant, 5 cm, rend difficile l'installation sur le bâti à vide de fenêtres optiques à l'angle de Brewster. Ainsi, outre les pertes dues à la transmittance moyenne du ZnSe, l'intensité du faisceau infrarouge arrivant à incidence normale sur les fenêtres est également affaiblie par des pertes par réflexion.

### I-3-c. Interface entre laser et spectromètre de masse

Le schéma global de l'interface entre CLIO et le spectromètre de masse est présenté sur la Figure 8. Un mesureur de puissance amovible, disposé à la sortie de la cavité optique de CLIO, permet de connaître la puissance du faisceau, mais une mesure complémentaire peut

également être effectuée sur la table optique. De cette manière, on peut mesurer la puissance effective du laser, après le passage du faisceau à travers différentes optiques. Parmi les éléments qui diminuent la puissance du laser, on note une lame de ZnSe utilisée pour prélever une partie du faisceau et échantillonner, avec un monochromateur, la longueur d'onde du laser. On cherche de manière générale à réduire les pertes de puissance du laser mais, à l'inverse, il peut s'avérer utile d'atténuer le faisceau lorsque l'on examine un ion présentant une très forte section efficace d'absorption infrarouge. Dans ce cas, on utilise un atténuateur variable composé de lames de ZnSe polarisées.

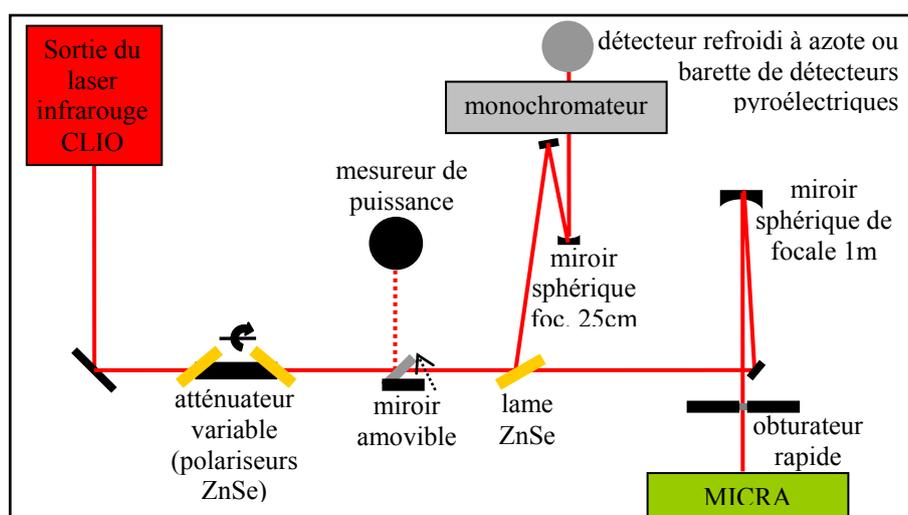


Figure 8 - Schéma du trajet optique du faisceau infrarouge de CLIO sur la table optique avant MICRA.

L'alignement du laser infrarouge CLIO dans le spectromètre de masse se fait grâce à un laser He-Ne positionné dans la cavité optique de CLIO. Pour focaliser le faisceau infrarouge au centre de la cellule ICR, on dispose d'un miroir sphérique de focale 1 m. L'optimisation du recouvrement entre CLIO et les ions piégés se fait typiquement en recherchant le maximum de fragmentation d'un ion. Nous avons souvent utilisé l'ion  $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$  qui présente une bande très intense d'absorption vers  $2050 \text{ cm}^{-1}$ , correspondant à l'élongation des carbonyles [33].

#### I-4. Mouvement des ions au sein du piège et recouvrement avec le laser

La recherche d'un optimum de fragmentation fait apparaître que le meilleur signal n'est pas obtenu lorsque le point focal est au centre de la cellule. En effet, le taux de fragmentation de  $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$  peut être amélioré en positionnant le point focal un à deux centimètres avant le centre du piège. Ceci suggère que les meilleures conditions pour la spectroscopie IRMPD résultent d'un compromis entre la fluence du laser et le nombre d'ions

en interaction avec le laser. Ceci n'est pas surprenant compte tenu de la complexité du mouvement des ions et de l'amplitude des trois composantes de ce mouvement.

#### I-4-a. Dimensions du nuage d'ions

Le mouvement des ions dans une trappe ICR a fait l'objet de nombreuses publications théoriques. Des simulations de Mitchell [13] sont effectuées dans des conditions de champ magnétique, de taille de cellule, de potentiel de piégeage et de température comparables aux nôtres. Selon ces calculs, l'amplitude du mouvement de piégeage et du magnétron seraient respectivement de l'ordre de 1 et 0.4 cm. La fragmentation de l'ion  $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$  nous a permis de mesurer expérimentalement l'extension spatiale du nuage d'ions dans la cellule ICR. En effet, le taux de fragmentation du  $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$  reflète la présence d'ions dans le faisceau laser. Les ions  $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$  sont produits par impact électronique selon la méthode décrite plus haut. Les ligands carbonyles induisent une très forte section efficace d'absorption vers  $2050\text{ cm}^{-1}$ . Le laser CLIO, focalisé par le miroir sphérique de focale 1 m, a un diamètre au point focal (« waist ») de  $500\text{ }\mu\text{m}$  à  $2000\text{ cm}^{-1}$  (Figure 9). Des vis micrométriques permettent d'orienter le miroir sphérique de focalisation verticalement et horizontalement de manière précise. Le taux de fragmentation en fonction de la position du laser dans le piège produit donc une image du nuage d'ions dans la cellule ICR perpendiculairement au champ magnétique et dans la direction du piégeage électrostatique.

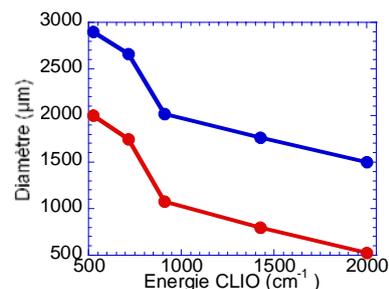


Figure 9 - Dimension de la tâche laser de CLIO près focalisation. En rouge, mesure au point focal, et en bleu, mesure 5 cm après le point focal

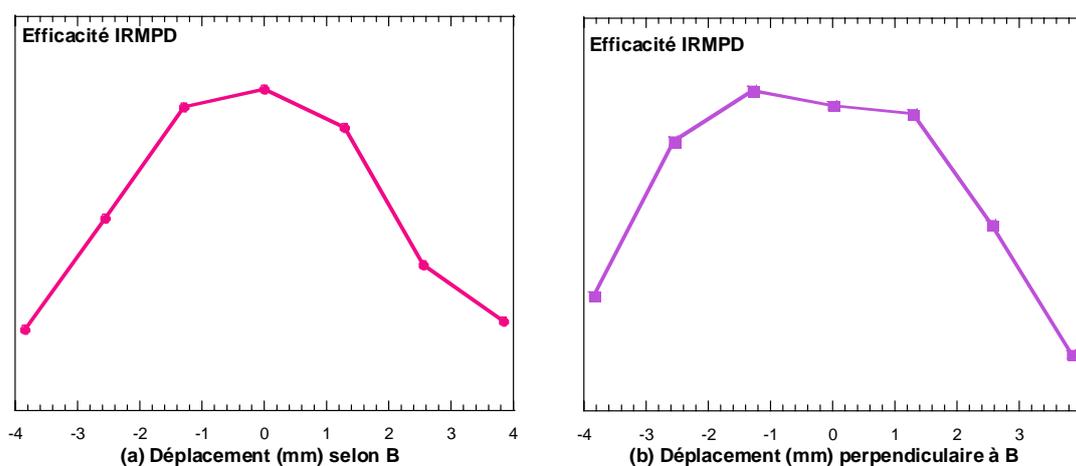
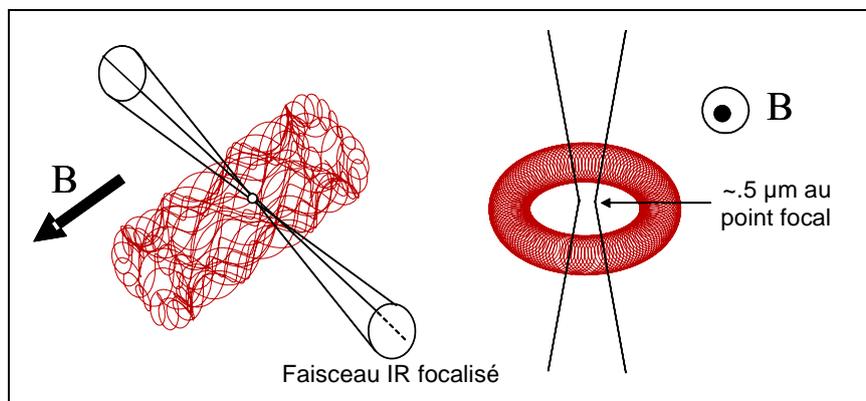


Figure 10 - Mesure expérimentale de l'extension spatiale du nuage d'ions dans le spectromètre MICRA selon (mouvement de piégeage) et perpendiculairement à (mouvement magnétron) l'axe du champ magnétique B. La mesure de l'efficacité de dissociation en fonction de la position du point de focalisation du laser CLIO dans la cellule ICR reflète la présence des ions. Le nuage d'ions semble donc avoir 5 à 6 mm de large dans chaque dimension.

Les deux profils présentés (*Figure 10*) correspondent aux deux profils d'évolution du taux de fragmentation selon ces deux directions. Dans les deux directions, les profils de fragmentation s'étendent sur 4 à 6 mm, ce qui est du même ordre de grandeur que les estimations de Mitchell. On peut attribuer la différence d'extension du nuage dans la direction du piégeage à la différence de potentiel de piégeage entre le modèle et l'expérience. En effet, le potentiel de piégeage dans nos expériences est réglé à 2 V, tandis que les simulations de Mitchell [13] utilisent un potentiel de 1 V. Dans ces conditions, les ions sont moins fortement piégés et peuvent avoir un mouvement de plus large amplitude.

#### I-4-b. Analyse du recouvrement laser/nuage d'ions

L'analyse du recouvrement entre le nuage d'ions et le laser nécessite de prendre en compte chaque échelle de temps correspondant aux différents phénomènes. Le train d'impulsions de CLIO est semblable dans sa nature à celui de FELIX aux Pays-Bas. Des impulsions appelées macro-impulsions se répètent toutes les 40 ms (à 25 Hz). Ces macro-impulsions durent environ 10  $\mu$ s et sont composées d'environ 500 micro-impulsions de 1 ps séparées d'environ 16 ns.



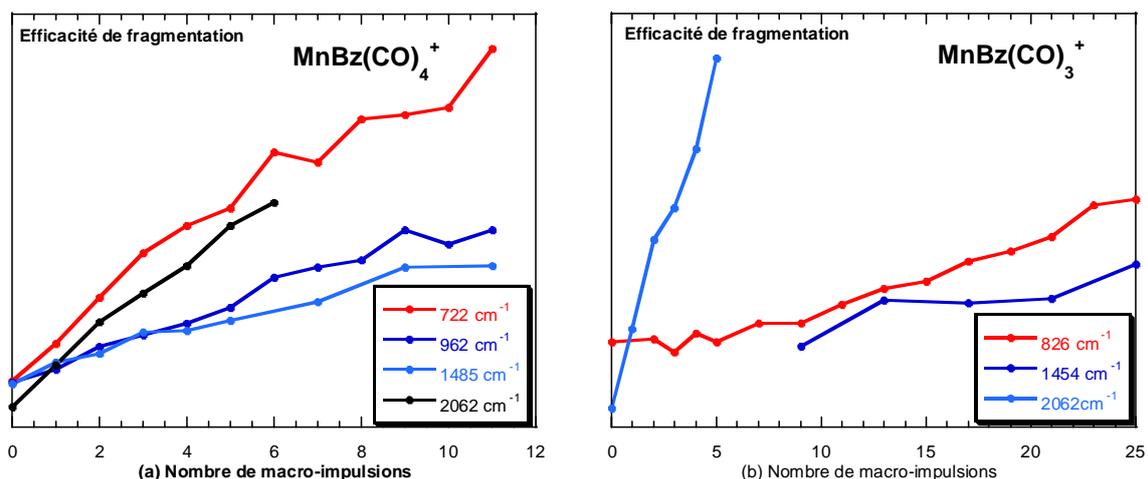
*Figure 11 - Mouvement d'un ion (en rouge) et recouvrement de sa trajectoire avec le laser (en noir) dans la cellule ICR de MICRA.*

Les trois composantes du mouvement des ions ont des périodes très différentes : le magnétron est à l'échelle d'une milliseconde alors que le cyclotron et le piégeage sont à l'échelle d'une microseconde. Par conséquent, à l'échelle d'une macro-impulsion, le mouvement magnétron est très lent. Le mouvement cyclotron comme le mouvement de piégeage ont tous les deux une période du même ordre de grandeur que la durée d'une macro-impulsion, mais le rayon cyclotron a une faible amplitude ( $\sim 100 \mu$ m) par rapport à la taille du faisceau focalisé ( $500 \mu$ m) et plus encore s'il est légèrement défocalisé pour un maximum de

rendement de fragmentation. Il reste donc uniquement le mouvement de piégeage à considérer à l'échelle d'une macro-impulsion (*Figure 11*). Dans le cadre de la thèse de F. Boyrie, il a été calculé que seuls 10 % des ions croisent le faisceau laser, et qu'ils n'interagissent alors qu'avec au maximum 250 micro-impulsions.

#### I-4-c. Conclusion – additivité des macro-impulsions laser

Plusieurs conclusions peuvent être tirées de ces considérations quant au recouvrement entre le laser et le nuage d'ions. Tout d'abord, comme seule une partie des ions interagit avec le laser, un faible taux de fragmentation n'est pas incompatible avec un phénomène de saturation de la dissociation. Il est en effet possible que la totalité de la fraction des ions interagissant avec une macro-impulsion se dissocient. Ensuite, compte tenu de la durée importante, 40 ms, entre deux macro-impulsions, il semble raisonnable de penser qu'il y a redistribution complète, au sein de la cellule, des ions irradiés par une macro-impulsion avant l'arrivée de la macro-impulsion suivante. Etant donné le faible pourcentage d'ions interagissant avec le laser pendant une macro-impulsion, le nombre d'ions ayant déjà interagi avec le laser et croisant à nouveau le faisceau après redistribution est négligeable. Ces hypothèses sont cohérentes avec l'observation, illustrée sur la *Figure 12*, de l'additivité des macro-impulsions.



*Figure 12 - Le rendement de dissociation est linéaire avec le nombre de macro-impulsions. Cas de bandes d'absorption du  $\text{MnBz(CO)}_4^+$  (gauche) et du  $\text{MnBz(CO)}_3^+$  (droite). Les bandes à 2062  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à l'élongation des carbonyles, les autres sont des bandes de vibration du benzène.*

Les cations  $\text{MnBz(CO)}_{3,4}^+$  sont préparés par ionisation électronique sur le  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  suivie de réactions d'échange de ligand avec le benzène. Les deux cations présentent des

spectres de fragmentation bien distincts avec plusieurs bandes intenses correspondant essentiellement à l'étirement du CO vers  $2000\text{ cm}^{-1}$  comme dans le cas du  $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$ , et aux bandes du benzène perturbées par la coordination avec le manganèse. La *Figure 12* présente l'évolution de l'efficacité de fragmentation en fonction du nombre de macro-impulsions de CLIO, la longueur d'onde étant réglée sur le maximum de différentes bandes d'absorption de chacun des ions. On s'aperçoit que le taux de fragmentation évolue de manière linéaire avec le nombre de macro-impulsions. Ainsi, chaque macro-impulsion serait équivalente et jouerait le même rôle par rapport à la fragmentation des ions.

## II. Le piège quadripolaire de Paul : « Esquire 3000+ »

En décembre 2004, nous avons acquis un spectromètre de masse commercial de type piège radiofréquence, modèle « Esquire3000+ » fabriqué par Bruker Daltonics. Ce spectromètre de masse est équipé d'une source d'ions par Electrospray, ce qui nous a permis de nous intéresser à des types de composés jusque là inaccessibles avec le type de sources d'ions dont nous disposions avec le piège FT-ICR MICRA. On citera par exemple les complexes organométalliques à coordination complexe, que nous avons étudiés dans le contexte de la recherche de mécanismes catalytiques, ou encore les composés non volatiles comme la micro-péroxydase, modèle du cytochrome C, ou les peptides phosphorylés, solubles et très facilement produits par Electrospray ce qui permet de profiter de la gamme de masse étendue de ce nouveau piège. Parallèlement, l'arrivée de cet appareil a permis de diversifier la nature des spectromètres de masse au laboratoire, jusque là essentiellement des pièges FT-ICR, et surtout d'initier une approche nouvelle dans le groupe : l'utilisation, pour l'étude d'ions en phase gazeuse, d'appareils commerciaux.

Parmi les utilisations courantes de ce type d'appareils, on notera le couplage à une technique séparative comme la chromatographie HPLC. Ce type de couplage est en effet de plus en plus couramment et largement utilisés dans les laboratoires d'analyse, notamment en biologie, par exemple pour l'analyse de solutions de digestions protéiques. De fait, notre appareil avait été initialement acheté par une entreprise pharmaceutique.

### II-1. Principes

Les pièges quadripolaires existent depuis plus de cinquante ans puisqu'ils ont été initialement développés par Paul dès 1953 [34]. Les champs d'application de cette technique de spectrométrie de masse sont trop vastes pour être tous cités, mais ils vont de l'étude des

réactions organiques [35], à la chimie organométallique [36] ou aux applications en biologie [37]. Il est possible de trouver des pièges à ions jusque dans l'espace [38]. L'utilisation massive de pièges à ions quadripolaires tient sans doute à leurs performances dont S. McLuckey énonce les principales [14] (Tableau 4).

pouvoir résolutif	$10^3$ - $10^4$
précision	50 - 100 ppm
gamme de masse possible	50-6000 <i>m/z</i>
dynamique	$10^2$ - $10^5$
précision sur les intensités	0.2 à 5 %
vitesse d'acquisition	1 - 30 Hz
compatibilité sources d'ions	pulsées et continues
autres	bas prix faible encombrement tolérance de pressions élevées

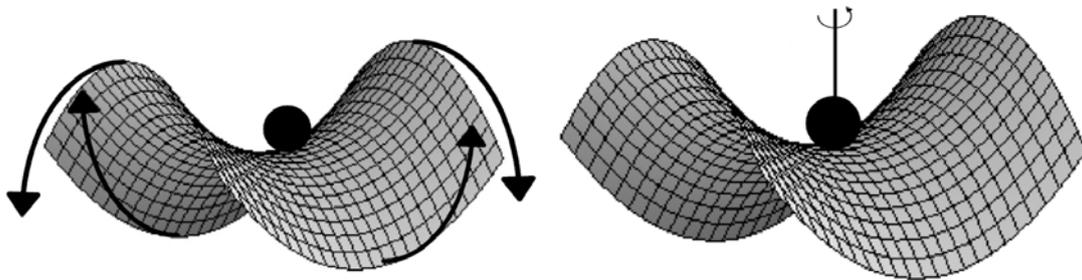
**Tableau 4 - Performances générales des pièges quadripolaires [14]**

Les principes généraux de la spectrométrie de masse en piège quadripolaire sont abordés brièvement, et pour plus de détails, de nombreux articles de revue ont été publiés, notamment par R. March [39-44]. Nous insisterons davantage sur les caractéristiques propres à notre appareil, dont les caractéristiques sont regroupées dans le *Tableau 5 (page 58)*.

### **II-1-a. Le piégeage**

L'intérêt des pièges à ions est de pouvoir manipuler et conserver des ions pour mieux les caractériser par irradiation, collisions ou réactions ion/molécule. L'alternative à l'utilisation d'un champ magnétique pour piéger des ions est l'utilisation de champs électriques. Or il est impossible de créer un puits de potentiel 3D purement électrostatique sans électrode au centre. Parmi les pièges purement électrostatiques, le piège Orbitrap [45] possède ainsi une électrode centrale, et le piège Zajfman [46] ne correspond pas à un piège 3D mais uniquement 1D. Tous deux piègent des ions injectés avec une haute énergie cinétique, ce qui permet, dans le premier cas, d'éviter que les ions ne s'écrasent sur l'électrode centrale et, dans le second cas, de contraindre leur mouvement dans la direction du piégeage. Il s'agit de pièges très efficaces, mais qui ne peuvent pas être destinés à la chimie en phase gazeuse. En effet, dans la plupart des applications mentionnées plus haut, il est important de pouvoir mettre en œuvre des collisions entre les ions piégés et un gaz neutre environnant, c'est-à-dire qu'on doit être capable de conserver les ions dans le piège malgré la perturbation par collisions de leur trajectoire. Ceci n'est compatible avec aucun des deux pièges électrostatiques, Zajfman et Orbitrap.

Sans électrode centrale, si à un instant donné il est possible de créer un puits de potentiel électrostatique dans une ou deux directions de l'espace, la troisième direction est nécessairement répulsive. Par contre, s'il est possible d'alterner rapidement la nature attractive ou répulsive du potentiel dans chacune des directions, il existe des conditions selon lesquelles les ions « verront » au cours du temps un potentiel moyen répulsif dans toutes les directions. Les pièges quadripolaires correspondent à la création d'un tel pseudo-puits de potentiel à partir d'un champ quadripolaire radiofréquence. Souvent décrit comme résultant d'un potentiel en « selle à cheval » tournant (*Figure 13*), le potentiel dans lequel les particules chargées se trouvent piégées correspond davantage en réalité à un « oiseau battant des ailes » selon l'expression de Thompson *et al.* [47].



*Figure 13 - Piège radiofréquence en "oiseau battant des ailes" versus "selle à cheval tournante". [47]*

Il existe des pièges quadripolaires linéaires [48, 49] ou à électrode annulaire. Comme notre appareil est un piège à électrode annulaire, nous présenterons ici uniquement le fonctionnement de ce type de piège. Un potentiel radiofréquence de grande amplitude est appliqué sur l'électrode annulaire, alors que les électrodes latérales sont portées à un potentiel fixe. L'analyse des équations du mouvement d'un ion soumis aux diverses forces électriques au sein du piège fait apparaître un système d'équations paramétrées dites de Mathieu. Ces équations traduisent une contrainte sur l'ensemble des paramètres ajustables, comme la fréquence et l'amplitude du champ radiofréquence, pour laquelle la trajectoire des ions ne sort pas du piège. Comme il y existe davantage de paramètres que de contraintes, un grand nombre de solutions est possible, dont l'ensemble correspond à un domaine de stabilité des ions dans le piège. Au cours de la manipulation des équations de Mathieu, il est commode de faire apparaître un certain nombre de « paramètres de piégeage », dont le principal est le suivant :

$$q_z = \frac{8zV}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2} \quad (1)$$

où  $V$  est l'amplitude du champ radiofréquence,  $\Omega$  sa fréquence,  $m$  la masse de l'ion et  $z$  sa charge,  $r_0$  et  $z_0$  les dimensions du piège (en unités SI) [40]. Pour  $q_z$  inférieur à 0.908, les ions sont piégés. S. Gronert précise qu'au dessous de 0.15, le potentiel est trop plat et les ions de haute masse peuvent sortir du piège [35]. Par conséquent, la gamme de masse des ions qu'il est possible de piéger simultanément est restreinte, avec un facteur 6 pour des ions  $m/z$  inférieur à 300. Pour des masses plus élevées, ce rapport augmente significativement. Malgré ces limites, l'Esquire peut, en pratique, piéger simultanément une gamme de rapports  $m/z$  plus étendue vers les hautes masses que le spectromètre de masse MICRA avec, selon le manuel, une masse maximale 20 à 30 fois supérieure à la masse minimale. Deux gammes de piégeage peuvent être typiquement utilisées, pour des valeurs de  $m/z$  entre 50 et 3000 ou 200 et 6000.

### II-1-b. L'excitation et la détection en masse

L'analyse du mouvement des ions piégés fait apparaître deux fréquences fondamentales dites séculaires, correspondant à un mouvement oscillant d'une part selon l'axe du piège et d'autre part radialement. Ces fréquences séculaires dépendent de paramètres comme  $q_z$ , et donc du rapport  $m/z$  des ions piégés. Comme dans le cas du piège FT-ICR, il est donc possible d'exciter spécifiquement le mouvement d'un type d'ions de rapport  $m/z$  donné. Ici, on applique un potentiel oscillant aux deux électrodes latérales, de manière à créer sur l'axe du piège un champ dipolaire oscillant à la fréquence séculaire caractéristique d'un rapport  $m/z$ . On amplifie ainsi le mouvement axial d'un seul type d'ion, ce qui peut être exploité pour mettre en œuvre l'excitation CID sélective d'un ion. En effet, les ions excités voient l'amplitude de leur trajectoire et leur énergie cinétique augmenter, donc leurs collisions avec l'hélium présent dans le piège sont à la fois plus nombreuses et plus énergétiques, et peuvent mener à la dissociation.

Le principe de l'excitation sélective est également utilisé pour éjecter du piège les ions indésirables et ne conserver dans la trappe qu'un seul type d'ions de rapport  $m/z$  donné. Si l'excitation n'a pas une amplitude trop élevée et reste limitée dans le temps, les ions ne sont pas éjectés, mais seulement excités tant que le champ dipolaire est appliqué. Le logiciel commandant l'Esquire permet d'ajuster la durée et l'amplitude du champ exciteur pour isoler ou fragmenter un ion de rapport  $m/z$  donné. Des cycles de sélection en masse suivie de dissociation par collision peuvent être enchaînés pour caractériser la nature et la structure d'un ion par ses fragments successifs ( $MS^n$ ).

La détection totale d'un spectre de masse pourrait être basée sur le même principe. En réalité, la détection est plus rapide et plus précise en déstabilisant les trajectoires des ions successivement selon leur masse en augmentant l'amplitude  $V$  du champ radiofréquence quadripolaire (équation 1). L'application simultanée d'un potentiel dipolaire sur les électrodes latérales accélère l'éjection des ions vers le détecteur, de type Daly. En effet, avec un piège quadripolaire la détection d'un spectre de masse nécessite d'éjecter les ions vers un détecteur externe, qui peut être un détecteur à temps de vol si on ne met pas à profit l'éjection successive des ions du piège [50], mais qui dans notre cas est simplement un multiplicateur d'électron. On remarque que la technique est par conséquent destructive, contrairement au principe de détection FT-ICR. Un ion heurtant le détecteur produit une grande quantité d'électrons, donc un signal facilement détectable. La détection d'un spectre de masse correspond à l'excitation successive de tous les ions. La reconstruction du spectre de masse à partir du courant détecté en fonction du temps se fait en tenant compte de la vitesse de rampe de l'amplitude du champ radiofréquence.

### II-1-c. Performances du spectromètre de masse

La résolution de l'appareil (Tableau 5) dépend essentiellement de la vitesse de balayage et de la taille du paquet d'ions au moment de la détection du spectre de masse. Plus le balayage de l'excitation est lent, meilleure est la résolution. Suivant leur étalement dans le piège, les ions d'un rapport  $m/z$  donné auront également un étalement lors de leur arrivée sur le détecteur, donc une largeur temporelle associée à une largeur en masse. La présence d'hélium dans le piège permet de mieux piéger les ions en les refroidissant par collisions. En plus du meilleur piégeage, l'hélium apporte une meilleure résolution aux spectres de masse en regroupant les ions au centre du piège. Dans nos conditions d'utilisation la résolution ( $\Delta m$ ) est inférieure à l'unité, avec une largeur à mi-hauteur typique de  $0.5 m/z$ , ce qui nous permet de distinguer les massifs isotopiques des ions piégés.

Dimension de la cellule	$\varnothing_{\text{int}}$ électrode annulaire ~2 cm dist. électrodes latérales ~2 cm
Entrées de gaz	- 2 <sup>nd</sup> octopole - enceinte principale - cellule (avec l'hélium)
Mode d'ionisation	Electrospray
$P_{\text{mesurée}}$ autour de la cellule	$8.10^{-6}$ - $2.10^{-5}$ mbar
$P_{\text{estimée}}$ dans la cellule	$3.10^{-3}$ mbar
Poids	80 kg

Gammes de masse ( $m/z$ )	15-3000 (ou 200-6000)
Dynamique	$10^3$
Résolution ( <i>largeur à mi-hauteur</i> )	0.45 $m/z$

Tableau 5 - Performances du spectromètre de masse Esquire3000+.

La calibration de l'appareil peut être assez longue et difficile, compte tenu de la gamme de masse étendue et de la complexité des réglages. En revanche, la présence dans le logiciel de l'Esquire d'une procédure d'optimisation automatisée du signal est particulièrement utile et efficace.

## II-2. Formation des ions, transfert vers le piège et manipulation dans le piège

L'unique source d'ions dont est équipé notre instrument est du type Electrospray. Cette technique a fait l'objet du prix Nobel de J.B. Fenn en 2002, prix attribué simultanément à la technique MALDI pour la capacité de ces deux techniques à mettre en phase gazeuse de grosses molécules peu volatiles sans les chauffer et les détériorer. Ce type de source Electrospray a été notamment mis en oeuvre avec succès pour des molécules biologiques comme des protéines ou des bases nucléiques [51].

### II-2-a. La source Electrospray

Cette technique d'ionisation à pression atmosphérique a fait l'objet de nombreuses descriptions et revues [51-55]. Nous nous contenterons d'une description très schématique et factuelle.

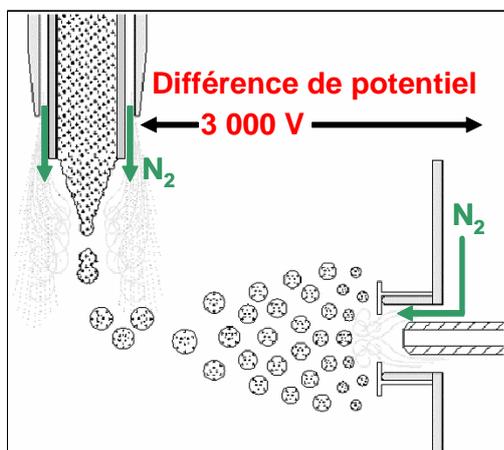


Figure 14 - Schéma de fonctionnement de la source Electrospray (ESI). Une forte différence de potentiel entre l'aiguille, en haut à gauche, et l'entrée du capillaire, en bas à droite, provoque la dispersion du liquide en gouttelettes chargées. Un flux d'azote aide à la pulvérisation du liquide au bout de l'aiguille. Au niveau du capillaire, un second flux d'azote chauffé permet l'évaporation du solvant des gouttelettes avant et pendant le transfert dans le capillaire. A la sortie du capillaire, l'échantillon se trouve dans un état de solvation contrôlé, chargé, protoné ou multi-protoné. Figure adaptée du Manuel de l'Esquire3000+ Bruker Daltonics.

Une solution d'échantillon à analyser est poussée par une seringue à débit constant, typiquement entre 50 et 100  $\mu\text{L}/\text{heure}$ , dans une très fine aiguille métallique (Figure 14). Un fort gradient de potentiel est appliqué entre la sortie de cette aiguille et l'entrée d'un capillaire métallisé. Cette différence de potentiel pulvérise la solution en gouttelettes chargées. Ces gouttelettes contiennent toujours un mélange d'échantillon et de solvant. Suivant la polarisation, les gouttelettes chargées négativement ou positivement sont attirées par le

capillaire. Un flux d'azote à température réglable assure l'évaporation du solvant de ces gouttelettes. Au fur et à mesure de l'évaporation du solvant, et à chaque fois que la répulsion coulombienne excède la tension superficielle, la gouttelette explose en gouttelettes de plus petite taille. A la fin du processus d'évaporation, l'échantillon est complètement désolvaté et porte un certain nombre de protons issus du processus de séparation de charge initial. L'Electrospray permet d'observer des ions dans un état de solvation contrôlé et d'obtenir des échantillons éventuellement multi-protonés.

La mise en œuvre de cette technique est particulièrement aisée sur notre appareil commercial. Il peut s'avérer nécessaire d'ajouter une source de protons à un solvant peu protique : il est courant d'ajouter de l'acide formique ou de l'alcool à des solutions aqueuses. En pratique, lors de nos expériences, il n'a jamais été nécessaire de faire de tels ajouts. Une catégorie de composés extrêmement bien adaptés à l'Electrospray correspond aux complexes organometalliques chargés et aux solutions de sels ioniques en général. Dans ces cas, l'Electrospray semble séparer la paire ion/contre-ion très facilement.

La concentration des solutions d'échantillon est de l'ordre de  $10^{-6}$  à  $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>. Il est donc possible d'analyser des solutions très diluées. En revanche, il convient de ne pas utiliser de solutions trop concentrées pour éviter de polluer la source, voire de boucher l'aiguille ou le capillaire. Le changement d'aiguille est délicat mais indispensable quand le débit de solution devient irrégulier.

### **II-2-b. Transfert des ions vers le piège**

Une fois les ions formés par la source Electrospray à pression atmosphérique, ils sont guidés à travers le capillaire et via un écorceur, deux octopoles et plusieurs lentilles électrostatiques jusqu'au piège proprement dit (*Figure 15*). Le guidage et la focalisation des ions sont répartis sur plusieurs enceintes pompées différentiellement, ce qui permet de passer de la pression atmosphérique, au niveau de la source, à une pression de  $10^{-5}$  mbar autour du piège.

### **II-2-c. Perspectives pour les réactions ion/molécule**

Dans l'optique de mettre en œuvre des réactions ion/molécules avec notre appareil, plusieurs entrées de gaz sont possibles. La première se situe au niveau du second octopole de guidage, la seconde se fait dans l'enceinte autour du piège, et la troisième, via l'entrée d'hélium, directement dans le piège.

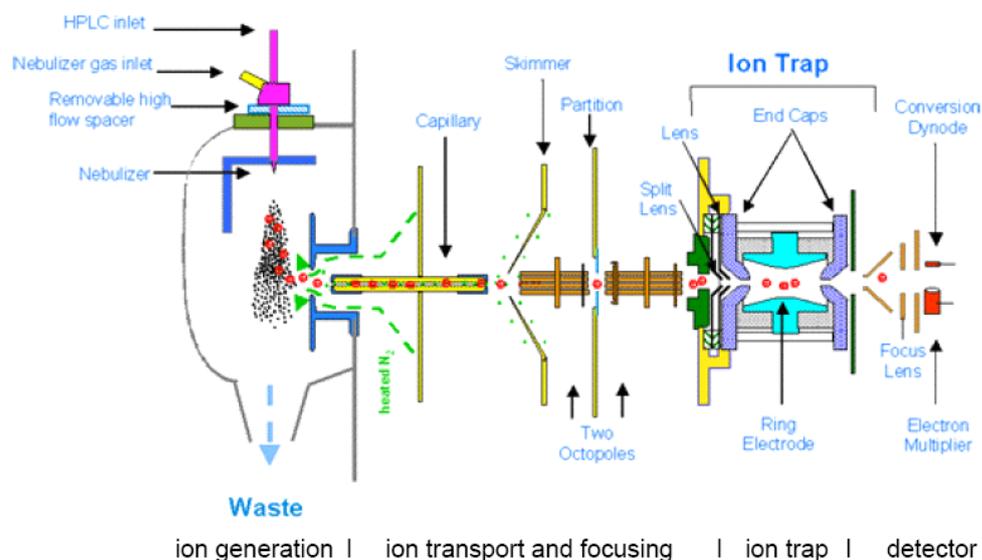


Figure 15 - Schéma global du piège RF Esquire3000+. Figure extraite du Manuel de l'Esquire3000+ Bruker Daltonics

### II-3. Couplage du piège à ions avec un laser

#### II-3-a. Accès optique aux ions piégés

L'instrument a été acheté dans l'optique d'un couplage avec une source de lumière. La société Bruker Daltonics a pris en charge la modification du piège pour permettre un accès optique aux ions piégés. L'électrode annulaire a été percée d'un trou conique de diamètre inférieur 0.7 mm, comme représenté sur la Figure 16.

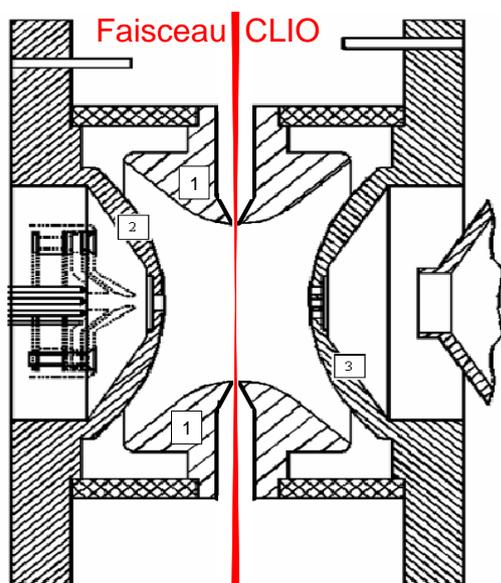


Figure 16 – Introduction du faisceau laser dans le piège RF : (1) électrode annulaire modifiée : un trou a été percé pour permettre l'entrée d'un laser focalisé, (2)&(3) électrodes latérales.

Le diamètre de cet accès optique est identique à celui de l'ouverture pratiquée sur le piège quadripolaire de J.Oomens *et al.* [50] à FELIX aux Pays-Bas, mais est très petit par

rapport aux ouvertures pratiquées sur d'autres dispositifs, comme les pièges de C. Lifshitz *et al.*, 3.5 mm [56], et de J. S. Brodbelt *et al.*, 4 et 6 mm [57, 58]. L'intérêt d'un petit diamètre est de peu perturber les champs électriques dans le piège et, de fait, les performances du spectromètre de masse sont identiques avec les électrodes annulaires standard et modifiée. L'accès au piège se fait par une fenêtre en ZnSe (ou KRS-5 pour les basses énergies de photons). La fenêtre est positionnée à l'angle de Brewster pour une meilleure transmission du faisceau dans le piège.

### **II-3-b. Conditions de focalisation, efficacité de fragmentation**

Lors des premières études, un miroir sphérique de focale 1 m était utilisé pour focaliser le faisceau infrarouge au niveau du trou d'entrée dans l'électrode annulaire du piège. Ainsi, les conditions de focalisation étaient-elles similaires à celles utilisées avec MICRA. Cependant au sein du piège quadripolaire, l'optimisation du signal de fragmentation ne semble pas dépendre d'un compromis entre la fluence et le nombre d'ions irradiés, mais simplement de la maximisation de la transmission du faisceau dans le piège, contrairement au cas du FT-ICR MICRA. On remarque par ailleurs qu'il est possible d'observer un taux de dissociation de 100 % même en limitant l'irradiation à une macro-impulsion, comme dans les études en pièges quadripolaires à FELIX aux Pays-Bas [59, 60]. De manière à maximiser la transmission du faisceau, le laser infrarouge CLIO est dorénavant focalisé sur le trou d'entrée par une lentille en ZnSe de focale 50 cm.

L'efficacité de la fragmentation issue d'une seule macro-impulsion provient sans doute en partie de la petite taille du paquet d'ion dans un piège quadripolaire. En effet, les collisions avec l'hélium tendent à thermaliser les ions et à les regrouper au centre du piège, sur un diamètre inférieur au millimètre [40]. La taille réduite du nuage d'ions permet à tous les ions d'être irradiés au cours d'une macro-impulsion et donc, en cas de saturation, il est possible d'observer 100 % de fragmentation. Nous reviendrons sur l'efficacité de fragmentation dans le piège quadripolaire et le contraste apparent avec la fragmentation au sein du piège FT-ICR.

### **II-3-c. Synchronisation du spectromètre de masse avec le laser infrarouge CLIO**

En ce qui concerne l'adaptation de l'appareil à nos besoins expérimentaux, parmi lesquels la nécessité de synchroniser le spectromètre de masse avec le laser à électrons libres ou encore la manipulation des ions au sein du piège nous avons bénéficié de la collaboration

d'ingénieurs Bruker Daltonics, en particulier M. Chappelle et A. Brekenfeld, et des ateliers de mécanique et d'électronique du laboratoire. Il est difficile de synchroniser l'ensemble de la séquence de l'Esquire avec CLIO, et on choisit de ne synchroniser les instruments qu'au moment de l'irradiation, contrairement au spectromètre MICRA dont l'intégralité de la séquence était déclenchée par le trigger du laser CLIO. Pour des raisons de simplicité, nous introduisons le laser sur les ions pendant une séquence CID dont l'amplitude est fixée à zéro. Ainsi, la détection du spectre de masse se fait à la fin de la séquence, c'est-à-dire après irradiation.

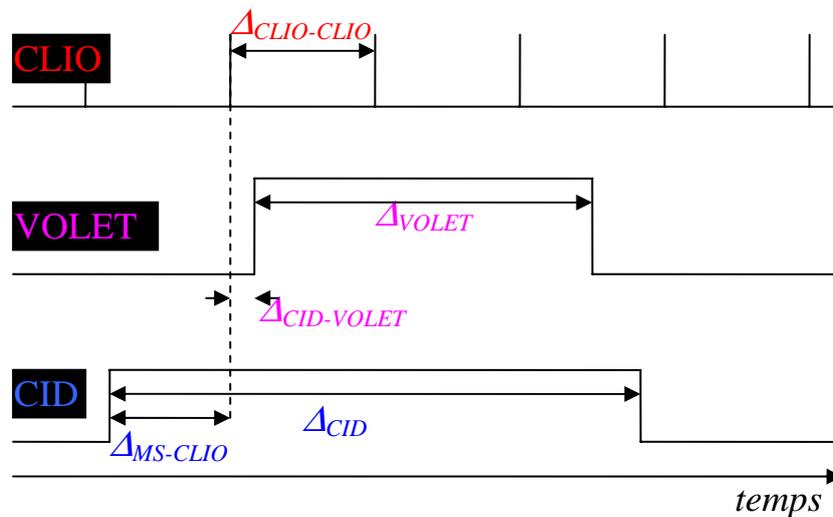


Figure 17 - Synchronisation du volet rapide avec le spectromètre de masse et le laser CLIO. Une fois les ions piégés, la séquence CID démarre. La première impulsion laser suivante déclenche l'ouverture du volet. Cette ouverture n'est pas assez rapide pour laisser passer l'impulsion déclenchante : seule la seconde impulsion arrive sur les ions.  $\Delta_{\text{CLIO-CLIO}}$  : délai entre deux impulsions de CLIO (40ms) ;  $\Delta_{\text{VOLET}}$  : durée d'ouverture du volet ;  $\Delta_{\text{CLIO-VOLET}}$  : délai entre le déclenchement et l'ouverture effective du volet ( $\sim 3\text{ms}$ ) ;  $\Delta_{\text{CID}}$  : durée de la séquence de CID ;  $\Delta_{\text{MS-CLIO}}$  : délai entre le début de la séquence CID et la première impulsion CLIO ( $< 40\text{ms}$ ).

Le temps d'irradiation des ions est déterminé par l'ouverture d'un obturateur rapide, déclenchée par le laser CLIO une fois que les ions sont préparés dans le piège à ions. Quand les ions sont prêts, isolés au sein du piège quadripolaire, le spectromètre de masse envoie un signal correspondant au déclenchement de la séquence CID. Une fois ce signal reçu, le trigger machine de CLIO - qui arrive aléatoirement avec 0 à 40 ms de retard, soit la période de répétition du laser - déclenche l'ouverture de l'obturateur pendant une durée réglable, pouvant aller jusqu'à 10 macro-impulsions (Figure 17). Un compteur du nombre d'ouverture de l'obturateur permet de modifier l'entrefer de l'onduleur toutes les 1 à 99 ouvertures. En pratique 30 à 50 spectres de masse par énergie de photons suffisent. Le nombre d'accumulations nécessaires avec le piège quadripolaire est supérieur à celui utilisé avec le

piège FT-ICR, mais le temps d'irradiation étant nettement plus court, un spectre infrarouge complet peut également être obtenu typiquement en une à deux heures.

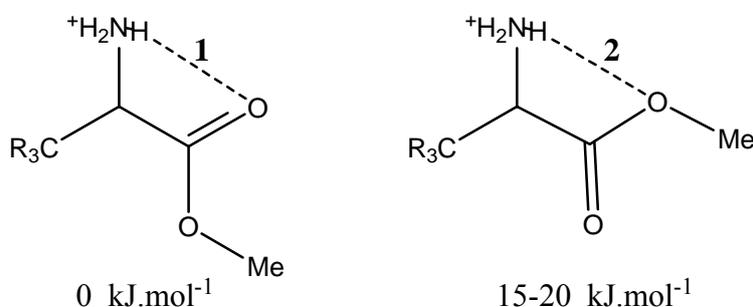
### III. Performances relatives pour la spectroscopie IRMPD

Les deux spectromètres de masse, le FT-ICR comme le piège quadripolaire, sont utilisés pour déterminer la structure d'ions moléculaires piégés par spectroscopie IRMPD. Leurs différences, notamment en termes de sources d'ions utilisables sur chacun des montages, en font des outils complémentaires. La comparaison des spectres IRMPD des mêmes ions préparés dans les deux appareils est susceptible d'apporter des informations supplémentaires sur l'état des ions piégés et la dynamique de photofragmentation. On examine dans cette section les différences entre les deux spectromètres à partir de nos résultats expérimentaux, notamment sur une série d'esters d'acides aminés.

#### III-1. Structure d'esters méthyliques protonés

##### III-1-a. Présentation des systèmes

Nous avons étudié par spectroscopie IRMPD avec nos deux montages une série d'esters méthyliques protonés de quatre acides aminés : par ordre de masse croissante la glycine, l'alanine, la valine et la leucine. Avec le spectromètre de masse FT-ICR, ces systèmes sont formés par MALDI. En revanche, avec le piège RF, nous les préparons par Electrospray avec une solution de concentration  $10^{-4}$  M. Le site le plus basique des esters d'acides aminés est l'azote, et c'est donc sur l'azote que vient se fixer le proton. La structure de ces esters protonés peut être stabilisée par l'établissement d'une liaison hydrogène entre le groupe ammonium et l'un des deux oxygènes de la fonction acide selon le schéma de la *Figure 18*.



*Figure 18 – Deux types de liaisons hydrogène sont envisageables pour stabiliser la structure des esters méthyliques protonés d'acide aminés.*

Il s'avère que la structure la plus basse en énergie pour chacun des acides aminés étudiés est une structure correspondant à l'établissement de la liaison (1) avec l'oxygène du carbonyle. La différence d'énergie avec la structure ayant une liaison (2) avec l'oxygène de l'ester est du même ordre de grandeur dans tous les cas, autour de 15 à 20 kJ.mol<sup>-1</sup> (4 à 5 kcal.mol<sup>-1</sup>).

### III-1-b. Résultats IRMPD avec chaque piège

On peut voir sur la *Figure 19* les spectres IRMPD des quatre espèces, détectés avec MICRA pour la courbe supérieure en pointillé et avec le piège quadripolaire pour la courbe inférieure en trait plein. Ces spectres expérimentaux sont comparés aux spectres théoriques des deux types de structures présentées plus haut. Les quatre spectres IRMPD sont en très bon accord avec les spectres théoriques des structures les plus basses en énergie. On retrouve notamment à chaque fois trois résonances caractéristiques du type de structure et de la localisation de la liaison hydrogène. Ces résonances correspondent aux bandes signalées sur les spectres IRMPD. La bande [a] est caractéristique de l'étirement du carbonyle : affaibli par la liaison hydrogène dans la structure (1), ce mode de vibration (1746 cm<sup>-1</sup> pour la leucine) est significativement décalé vers le rouge par rapport à la structure (2) (1809 cm<sup>-1</sup> pour la leucine). Les deux autres modes qui permettent d'établir une différence spectroscopique claire entre les deux structures sont, pour la bande [b] le mode parapluie du groupe NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, et pour la bande [c], une déformation de type torsion du groupe ammonium. L'attribution des bandes de fragmentation est précisée dans le *Tableau 6* pour l'ester de leucine.

Modes vibrationnels	Valeurs expérimentales		Valeurs calculées (DFT)	
	QIT	FT-ICR	Structure (1)	Structure (2)
-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> torsion	877		875 (0.28)	1080 (0.64)
C-H pliage	1289	1268	1230 (0.10)	1232 (0.45)
	1305	1291	1295 (0.30)	
	1372	1361	1367 (0.54)	
-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> parapluie	1452	1453	1438 (1.00)	1481 (0.61)
-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> déformation asymétrique		1592	1603 (0.08)	1608 (0.21)
			1639 (0.13)	1625 (0.30)
C=O étirement	1748	1743	1746 (0.83)	1809 (1.00)

*Tableau 6 - Positions en cm<sup>-1</sup> des bandes de fragmentation IRMPD de l'ester méthylique protoné de leucine, observées dans le piège quadripolaire (QIT) et dans le piège FT-ICR. La position des bandes calculées les plus intenses est indiquée, accompagnée (entre parenthèses) de leurs intensités relatives.*

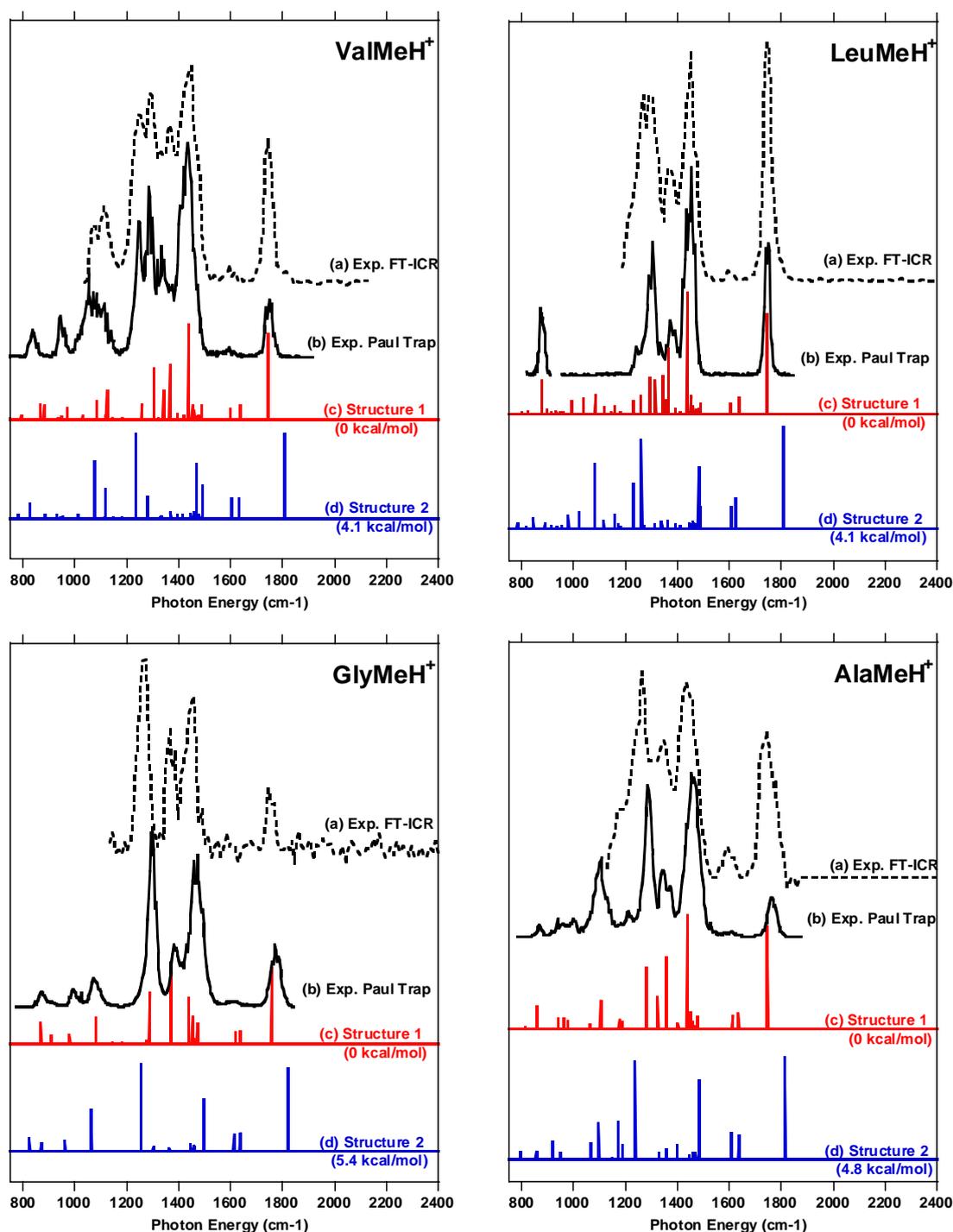


Figure 19 - Spectres IRMPD des esters méthyliques protonés de quatre acides aminés : la glycine (notée GlyMeH<sup>+</sup>), l'alanine (AlaMeH<sup>+</sup>), la valine (ValMeH<sup>+</sup>) et la leucine (LeuMeH<sup>+</sup>). Les fréquences calculées sont multipliées par le facteur d'échelle 0.98.

### III-1-c. Conclusion : formation des ions les plus stables.

Cette étude permet d'attribuer sans ambiguïté la structure la plus stable aux ions piégés. Cette conclusion semble pouvoir être généralisée. Avec nos deux montages expérimentaux, la comparaison du spectre IRMPD avec les spectres d'absorption infrarouge

calculés pour les structures les plus favorables suggère que l'ion adopte systématiquement la conformation la plus stable.

En réalité il s'agit plutôt d'une distribution de type Boltzmannienne des populations des différentes structures selon leurs énergies relatives. C'est ce que suggère l'observation des spectres IRMPD de quatre bases nucléiques protonées, enregistré après Electrospray dans le piège radiofréquence. Comme discuté dans la littérature, il existe un grand nombre d'isomères proches en énergie pour les bases nucléiques protonées. La structure la plus basse en énergie, dans le cas de la cytosine est représentée en bleu sur la *Figure 20*. Le spectre expérimental est là aussi en très bon accord avec le spectre théorique de la structure la plus basse, à l'exception d'une bande de fragmentation centrée à  $1800\text{ cm}^{-1}$ . La position de cette dernière bande est caractéristique de l'élongation d'une fonction carbonyle libre, absente sur la structure la plus stable mais présente sur une structure légèrement plus haute en énergie ( $1.2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Compte tenu de la très faible différence d'énergie entre ces deux structures, la présence d'une bande d'absorption à ce niveau serait la signature spectroscopique d'un mélange des structures au sein du piège. Ceci suggère que les spectres IRMPD observés reflètent une répartition Boltzmannienne sur les deux structures les plus basses en énergie. A  $300\text{ K}$ , près de  $20\%$  de l'isomère plus haut en énergie devrait être peuplé, ce qui permet d'observer notablement une petite bande IRMPD au niveau de la forte transition d'élongation du carbonyle. On peut faire la même observation sur chacune des bases nucléiques : guanine, thymine et uracile. Dans chacun des cas, plusieurs structures sont en compétition et on observe clairement une bande qu'on peut assigner à la seconde structure la plus basse en énergie.

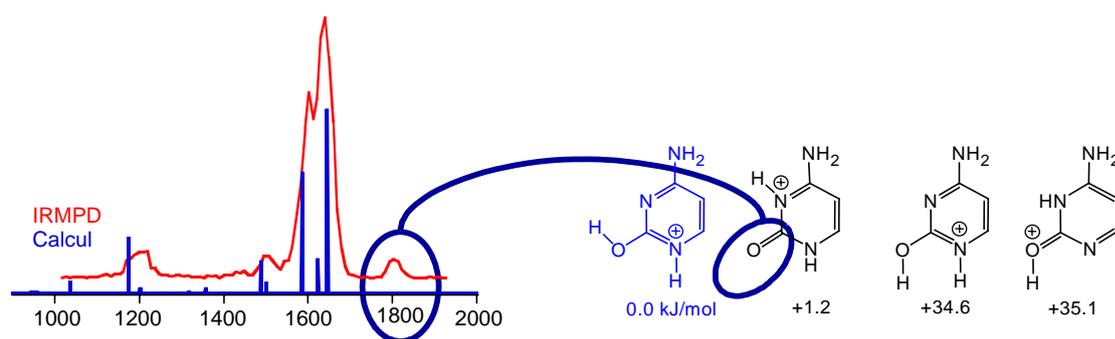


Figure 20 - Cas de la cytosine protonée : 2 structures proches en énergie sont peuplées et présentes simultanément dans le piège quadripolaire.

### III-2. Efficacité de fragmentation

La comparaison des intensités relatives des bandes d'absorption expérimentales et calculées est intéressante. On peut en effet remarquer que, pour chacun des quatre esters

d'acide aminé protoné (*Figure 19*), les intensités relatives des bandes d'absorption IRMPD observées avec chacun des deux montages sont en très bon accord. Qui plus est, ces intensités relatives sont également proches de celles des bandes calculées pour le conformère le plus stable de l'ester d'acide aminé protoné (*Figure 19*). Ceci est remarquable puisque, alors que le processus de fragmentation est induit par une absorption multiphotonique, les intensités calculées correspondent à l'absorption d'un seul photon infrarouge.

La comparaison des intensités absolues des bandes d'absorption IRMPD observées avec chacun des deux montages révèle que ce processus est beaucoup plus efficace avec le piège de Paul qu'avec le piège FT-ICR. Lorsque le laser CLIO est en résonance avec la bande infrarouge la plus fortement active de l'ester méthylique de leucine protoné dans le piège quadripolaire, on peut observer jusqu'à 100 % de fragmentation en n'irradiant les ions qu'avec une seule macro-impulsion. Une telle efficacité n'a jamais été observée avec le FT-ICR. On peut remarquer que ces caractéristiques d'efficacité de fragmentation se retrouvent sur d'autres appareils semblables aux nôtres. Ainsi, la durée d'irradiation des ions piégés dans le piège FT-ICR installé à FELIX aux Pays-Bas est souvent de l'ordre de plusieurs secondes [26], alors que dans leur piège quadripolaire [60], comme dans le piège quadripolaire apporté à FELIX par Asmis *et al.* [59], une seule macro-impulsion est utilisée pour fragmenter les ions. Il semble ainsi que, de manière générale, quels que soient les systèmes étudiés, l'efficacité de fragmentation IRMPD avec les FELs est nettement supérieure au sein des pièges quadripolaires que des pièges FT-ICR.

Les conditions de focalisation utilisées avec nos deux montages sont à peu près les mêmes. Comme nous l'avons dit plus haut, nous utilisons le même miroir sphérique de focale 1 m pour focaliser le faisceau au voisinage du centre du piège, et nous optimisons la position du faisceau de sorte à maximiser l'efficacité de fragmentation d'un ion. La fluence au point focal est donc du même ordre de grandeur. Dans ce qui suit, il est suggéré que les fortes efficacités observées avec le piège quadripolaire sont liées au fait qu'au sein de ce piège, il y a un meilleur recouvrement spatial et temporel entre le nuage d'ions et le faisceau laser qu'au sein du piège FT-ICR.

### **III-2-a. Recouvrement spatial et temporel entre laser et ions**

#### **1) Nuage d'ions : recouvrement spatial avec le laser**

On appelle recouvrement spatial le recouvrement géométrique entre le faisceau laser et le nuage d'ions à un instant donné, donc sans prendre en compte le mouvement des ions. La différence de recouvrement spatial entre le faisceau laser et les ions piégés dans chacun des

pièges permet d'expliquer une partie de la différence d'efficacité de fragmentation observée. Le nuage d'ions dans un piège FT-ICR n'est pas très confiné. Des simulations avec le logiciel SIMION, ainsi que les simulations d'efficacité de fragmentation dans le cadre de la thèse de F. Boyrie suggèrent qu'à un instant donné seuls 10 % des ions piégés dans MICRA interagissent avec une macro-impulsion au sein de MICRA. Ainsi, le taux de fragmentation maximum envisageable avec une seule macro-impulsion laser au sein de MICRA serait de 10 %.

Avec le piège quadripolaire au contraire, compte tenu de l'efficacité du confinement du nuage d'ions [40], le recouvrement pourrait être nettement supérieur. Le fait que l'on puisse observer 100 % de déplétion avec une seule macro-impulsion suggère même que la taille du nuage d'ions dans notre piège Esquire est de l'ordre de grandeur du faisceau laser au centre du piège.

## 2) Trajectoire d'un ion : recouvrement temporel avec le laser

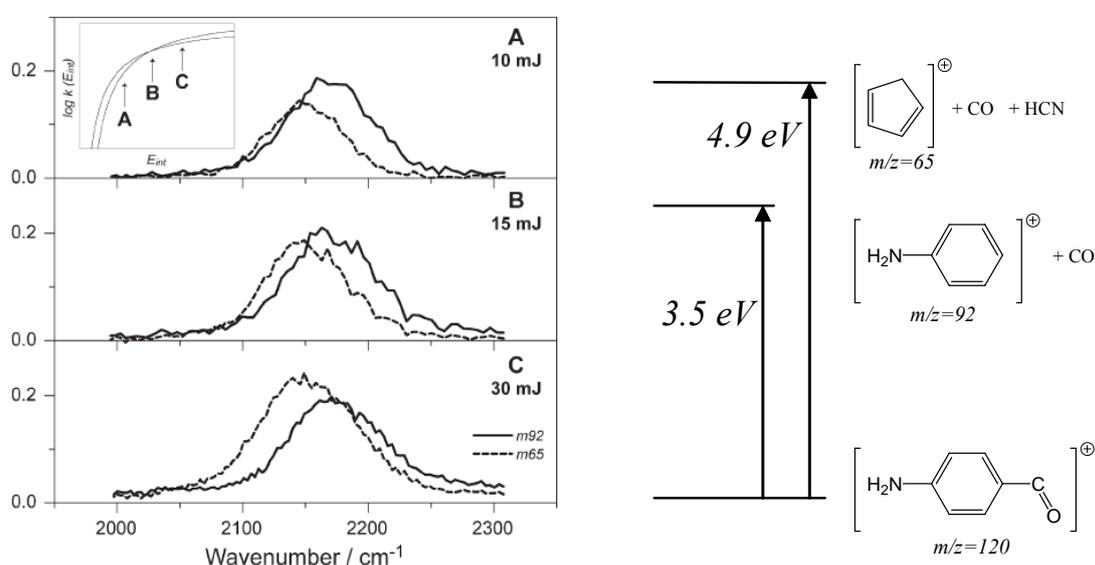
La principale différence entre les deux expériences semble être la taille du nuage d'ion vis-à-vis de la taille du faisceau laser. Si les ions étaient immobiles, on pourrait prendre en compte uniquement le recouvrement géométrique entre les nuages d'ions et le laser. Mais il semble qu'un ion interagissant avec le laser à un moment donné sorte du faisceau et ne puisse pas « voir » l'intégralité d'une macro-impulsion lorsqu'il est piégé au sein du FT-ICR, alors qu'il reste en permanence dans le faisceau lorsqu'il est dans la trappe quadripolaire.

C'est en ce sens qu'on peut parler de recouvrement temporel entre un ion et le laser CLIO. Ce recouvrement correspond à la durée de l'interaction entre l'ion et le laser. Au sein du FT-ICR, l'interaction est plus courte qu'une macro-impulsion. Dans le piège quadripolaire, compte tenu du recouvrement spatial total entre le faisceau laser et le nuage d'ions, tous les ions voient l'intégralité d'une macro-impulsion de CLIO. Autrement dit, l'énergie présente dans une macro-impulsion peut être intégralement absorbée par les ions dans le piège quadripolaire, alors qu'elle est seulement partiellement absorbée par la fraction d'ions en interaction avec le laser dans le FT-ICR.

### III-2-b. Cas général : multifragmentation dans le piège quadripolaire

L'observation de plusieurs voies de fragmentation avec le piège quadripolaire, phénomène qu'on n'observe qu'exceptionnellement avec le piège FT-ICR, pourrait trouver une explication par cette différence de recouvrement temporel. A cet égard, les travaux de Oomens *et al.* [61] sur le cation para-amino benzoyl (PABz<sup>+</sup>) sont particulièrement intéressants. Deux voies de fragmentation sont observées (*Figure 21*). La voie la moins

favorable est associée à une barrière d'activation calculée 1.4 eV plus haute que la voie la plus basse en énergie, soit une différence correspondant à un peu plus d'une dizaine de photons de  $1000\text{ cm}^{-1}$ . L'observation de voies de fragmentation à énergie élevée n'est possible que si les ions irradiés acquièrent de l'énergie au-delà des seuils de fragmentation correspondants. Par conséquent, il apparaît qu'au sein du piège quadripolaire d'Oomens *et al.*, la vitesse d'absorption multiphotonique est compétitive avec la vitesse de dissociation, puisqu'elle permet à l'ion d'absorber des photons bien au-delà du premier seuil de fragmentation. De plus, il est montré dans cette étude que la voie la plus haute en énergie tend à devenir majoritaire à haute puissance (*Figure 21*).



**Figure 21 - Spectres infrarouges des cations  $PABz^+$  dans la région de l'étirement du carbonyle. Les deux voies de fragmentation sont représentées séparément : la formation des fragments de  $m/z=92$  (trait continu) et  $65$  (tirets). Les spectres ont été obtenus à 3 puissances laser. Les deux voies de fragmentation ont été respectivement calculées à 3.5 et 4.9 eV. Le décalage vers le rouge de la fragmentation en  $m/z=65$  traduit la présence d'une plus haute barrière d'activation, induisant une plus grande sensibilité aux anharmonicités. L'encart montre une représentation typique de l'évolution de la constante de dissociation avec l'énergie interne sur deux voies de fragmentation. Les flèches indiquent qualitativement la position des trois spectres A, B et C. (cf ref [61])**

A l'opposé, avec notre piège FT-ICR, nous n'observons systématiquement et presque exclusivement que la voie de fragmentation la plus basse. L'absence des voies de fragmentation plus élevées suggère qu'avec MICRA la dissociation est plus rapide que le processus d'absorption multiphotonique, ou, en d'autres termes, que l'énergie interne d'un ion irradié au sein du piège FT-ICR n'est jamais très supérieure au premier seuil de fragmentation. Ceci est cohérent avec le fait que les ions irradiés dans MICRA ne peuvent absorber qu'une partie de l'énergie d'une macro-impulsion, contrairement aux ions dans l'Esquire. Les

simulations d'efficacité de fragmentation des ions piégés dans le FT-ICR [62] suggèrent qu'un ion donné n'est en fait irradié qu'avec au maximum la moitié d'une macro-impulsion. Ceci est principalement dû aux oscillations dans le potentiel de piégeage. Ces oscillations, d'amplitude largement supérieure à la taille du faisceau laser, s'effectuent en effet à une période de l'ordre de grandeur du train de macro-impulsion (10  $\mu$ s).

Par ailleurs, la différence de niveau d'absorption d'énergie entre les deux pièges est également cohérente avec le fait que le réglage laser, obtenu pour optimiser le signal total de fragmentation, conduit à une fluence plus faible dans le FT-ICR, à cause du compromis nécessaire entre la fluence laser et le recouvrement du nuage d'ions, que dans le piège quadripolaire où ce compromis n'existe pas.

#### III-2-c. Exception : observation de deux voies de fragmentation dans le FT-ICR

Il est cependant intéressant de mentionner deux résultats obtenus avec MICRA, qui constituent des exceptions puisque 2 voies de fragmentation ont été observées, mais qui peuvent être cependant expliquées dans le cadre de la discussion précédente.

##### 1) Deux systèmes présentant une multifragmentation

Il s'agit des complexes  $[\text{Fe}(\text{O}(\text{CH}_3)_2)_2]^+$ , étudiés à l'occasion de la thèse de S. LeCaer [63], et des dimères protonés d'alcools [29]. Dans ces deux cas, les deux voies de fragmentation les plus basses sont très proches en énergie, de l'ordre d'un photon infrarouge. Les ions  $[\text{Fe}(\text{O}(\text{CH}_3)_2)_2]^+$  peuvent perdre le fragment radical  $\text{CH}_3^\bullet$ , ce qui correspond à une dissociation directe *a priori* sans barrière, mais aussi le fragment  $\text{CH}_4$ , ce qui nécessite un réarrangement de l'ion, auquel sont associées deux barrières d'activation. D'après l'étude de la surface de potentiel de  $[\text{Fe}(\text{O}(\text{CH}_3)_2)_2]^+$ , l'énergie d'activation associée à la perte de  $\text{CH}_4$  est du même ordre de grandeur que l'énergie requise pour perdre le radical  $\text{CH}_3^\bullet$ , à savoir environ  $11000 \text{ cm}^{-1}$ . Par conséquent, à l'échelle de l'énergie d'un photon de  $1000 \text{ cm}^{-1}$  émis par CLIO, les deux voies de fragmentation sont iso-énergétiques. Dans ce cas, le rapport de fragmentation entre les deux voies ne semble pas dépendre du mode vibrationnel sondé et reste constant sur tout le spectre IRMPD. La conclusion de ces observations [64] était que l'on avait ici la signature d'une redistribution statistique de l'énergie interne des ions, caractéristique d'une vitesse d'IVR plus grande que la vitesse de dissociation.

Dans le cas des dimères protonés d'alcools (méthanol, éthanol ou propanol), l'analyse des profils énergétiques associés aux deux voies de fragmentation suggère qu'elles sont, comme dans le cas de  $[\text{Fe}(\text{O}(\text{CH}_3)_2)_2]^+$ , quasi iso-énergétiques. La première voie est associée

à un fort réarrangement structural. Elle correspond en effet à la rupture d'une des liaisons alcool-proton du dimère avec migration de l'alcool de l'autre côté du dimère pour établir une liaison O-C avec le carbone portant le groupe hydroxyle protoné, de sorte à pouvoir procéder à une réaction de substitution nucléophile  $S_N2$  conduisant à un éther protoné et une molécule d'eau. La seconde voie correspond à la dissociation directe, observée dans tous les autres cas de dimères protonés [27, 28, 30], qui correspond ici à la perte d'une molécule d'alcool. Pour le méthanol, l'éthanol et le propanol, la dissociation directe est de l'ordre de  $16 \text{ kJ.mol}^{-1}$  plus haute en énergie que la formation de l'éther protoné, c'est-à-dire à peine plus d'un photon de  $1000 \text{ cm}^{-1}$  de différence. Dans le cas des dimères protonés, les deux voies de fragmentation sont aussi observées lorsque le laser est en résonance avec une bande vibrationnelle active en infrarouge.

## 2) Interprétation

Il semble donc que l'on puisse observer deux voies de fragmentation IRMPD dans un FT-ICR lorsqu'elles sont très proches en énergie, c'est-à-dire lorsqu'il n'est pas nécessaire d'absorber beaucoup d'énergie au-delà du seuil de fragmentation le plus bas. Cependant, alors que dans le cas du  $[\text{Fe}(\text{O}(\text{CH}_3)_2)_2]^+$  le rapport entre les deux voies de fragmentation était constant, il varie dans le cas des dimères protonés (*Figure 22*). Le changement de rapport de branchement est particulièrement notable lorsque le laser est en résonance avec la bande présentant la plus forte section efficace infrarouge. Celle-ci a une intensité calculée de l'ordre de  $2000 \text{ km.mol}^{-1}$ , soit un ordre de grandeur supérieure à celle des autres bandes des dimères protonés d'alcools qui, comme les bandes du  $[\text{Fe}(\text{O}(\text{CH}_3)_2)_2]^+$ , ont toutes une intensité inférieure à  $200 \text{ km.mol}^{-1}$ . On peut donc aussi observer un changement de rapport de branchement entre deux voies de fragmentation d'un ion piégé dans des conditions FT-ICR. Cet effet est remarquable à condition que l'ion présente une très forte section efficace. En effet, l'efficacité de l'absorption infrarouge est proportionnelle au produit de la section efficace d'absorption infrarouge de l'ion et de la fluence laser. Par conséquent, une très forte section efficace permet sans doute de compenser, d'une part, la fluence seulement moyenne du laser et, d'autre part, de compenser le fait que le recouvrement temporel entre le faisceau laser et un ion donné est intrinsèquement plus faible au sein du FT-ICR que du piège quadripolaire. Ainsi, au niveau d'une transition infrarouge exceptionnellement intense, l'absorption de photons semble être suffisamment efficace pour que l'énergie interne de l'ion dépasse largement le second seuil de fragmentation, et mène à une variation du rapport de branchement entre les deux voies de fragmentation.

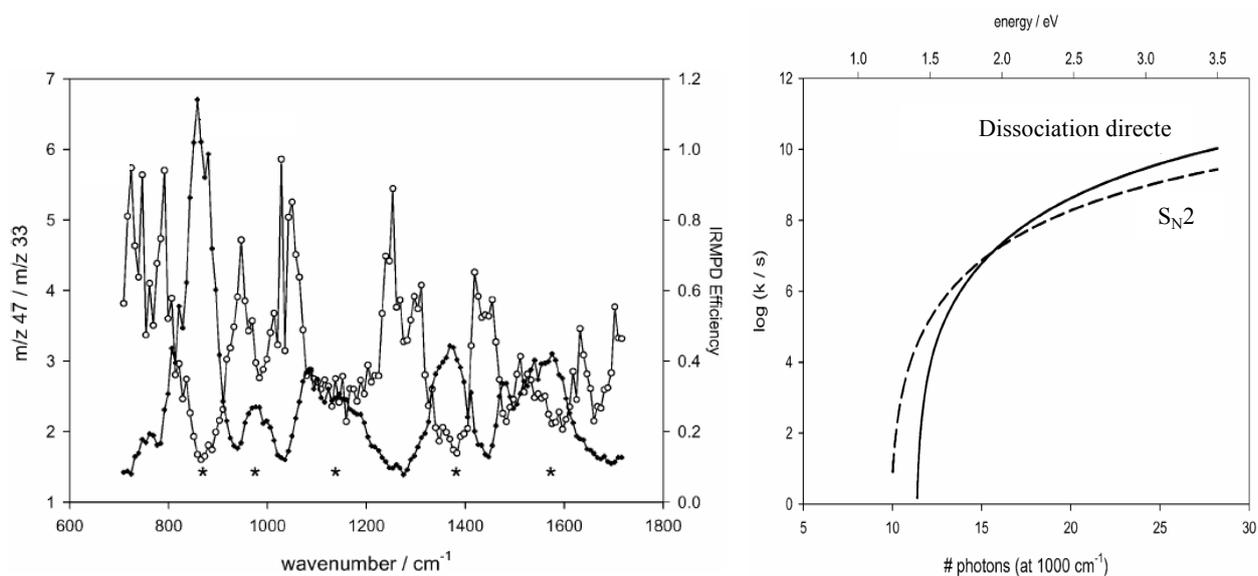


Figure 22 - Sur la figure de gauche, la courbe du haut représente l'évolution du rapport entre les fragments  $S_{N2}$  ( $m/z=47$ ) et la dissociation directe ( $m/z=33$ ) du dimère protoné de méthanol. La dissociation directe se situe  $16.9\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  au dessus de la  $S_{N2}$ . Le spectre IRMPD du dimère est également présenté (courbe du bas). Au niveau des fortes résonances, la dissociation directe est favorisée. La figure de droite correspond au calcul RRRM de l'évolution des vitesses de dissociation  $S_{N2}$  (---) et directe (—) avec l'énergie interne du dimère représentée en nombre de photons absorbés.

Pour résumer et conclure, l'efficacité de fragmentation supérieure au sein des pièges quadripolaires tient en partie au meilleur recouvrement spatial entre le laser et les ions, mais surtout au meilleur recouvrement temporel entre les ions et une macro-impulsion. Celui ci permet aux ions dans les pièges quadripolaires d'absorber davantage d'énergie que dans les FT-ICR, et donc de se fragmenter plus facilement, selon éventuellement plusieurs voies de fragmentation.

### III-3. Largeur des raies – température des ions

#### III-3-a. Largeurs différentes dans les deux pièges

A part l'efficacité de fragmentation, il existe une autre caractéristique différenciant les deux pièges. Il s'agit de la largeur des bandes IRMPD, très différente selon que les ions sont irradiés dans le piège quadripolaire ou dans le piège FTICR, avec une largeur à mi-hauteur respectivement comprise entre 20 et  $30\ \text{cm}^{-1}$  ou 40, 50 et jusqu'à  $60\ \text{cm}^{-1}$ . Ces ordres de grandeurs restent constants quels que soient les systèmes étudiés dans chacun des pièges. Plusieurs facteurs peuvent contribuer à l'élargissement des raies, comme les collisions des ions avec un gaz neutre, la température des ions, la largeur intrinsèque du laser ainsi que des phénomènes liés à l'absorption multiphotonique. Ce dernier point a notamment été étudié par Oomens *et al.* [65], mais il semble qu'il ne contribue significativement à l'élargissement que lorsque l'énergie requise pour la fragmentation équivaut à l'absorption d'une centaine de

photons infrarouges, alors que nous sommes généralement dans un régime où une dizaine de photons suffisent pour induire la dissociation. Concernant la largeur spectrale du laser CLIO, celle-ci est de l'ordre de 0.5 % de la fréquence centrale, c'est-à-dire de 5 à 10  $\text{cm}^{-1}$  dans la région de l'empreinte digitale infrarouge, entre 1000 et 2000  $\text{cm}^{-1}$ , que nous explorons. On voit donc que la largeur des bandes IRMPD est très supérieure à celle du laser et qu'un autre phénomène est nécessairement à l'origine de cette largeur importante.

### III-3-b. Formation et thermalisation des ions dans chaque piège

Les conditions de thermalisation sont très différentes entre les deux pièges, puisque de nombreuses collisions avec l'hélium viennent équilibrer les ions avec le piège dans l'Esquire alors que seul un refroidissement radiatif doit être pris en compte dans le FT-ICR puisque idéalement les ions n'entrent jamais en collision avec le gaz résiduel compte tenu du vide très poussé. Par ailleurs le mode de formation des ions est également très peu comparable dans les deux cas, ce qui peut mener à des ions de contenu en énergie interne très différents. Dès lors, même si aucun des deux dispositifs ne dispose d'un montage de refroidissement spécifique, on peut se demander si les différences de largeur de bande obtenues dans les deux montages ne proviennent pas d'effets de température et d'énergie interne des ions.

#### 1) Formation des ions $[\text{Fe},\text{butène}]^+$ dans le FT-ICR

L'étude des complexes cationiques  $[\text{Fe},\text{butène}]^+$  avec le piège FTICR a permis d'éclaircir ce point [66]. Ces ions sont préparés par déshydrogénation d'un isomère du butane par les cations  $\text{Fe}^+$ , sélectionnés en masse après impact électronique sur  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Le spectre IRMPD de  $[\text{Fe},\text{isobutène}]^+$  est en très bon accord avec le spectre d'absorption infrarouge calculé pour l'isomère le plus stable (*Figure 23*). Dans ce type de complexes organométalliques, les modes de vibration observés sur la gamme comprise entre 1000 et 2000  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux modes de vibration du ligand, perturbés par la coordination au métal. Il est donc intéressant de comparer le spectre IRMPD du complexe au spectre d'absorption infrarouge du ligand seul (*Figure 23*). On peut observer le décalage des bandes IR du ligand, et plus particulièrement le décalage vers le rouge de l'élongation C=C de l'alcène, caractéristique de la coordination du métal au système  $\pi$  de l'alcène affaiblissant la double liaison C=C. Il est intéressant d'observer que la largeur des bandes IRMPD du complexe  $[\text{Fe},\text{isobutène}]^+$  est assez semblable à celle des bandes d'absorption du ligand seul (*Figure 23*) [66]. Le spectre d'absorption infrarouge de l'isobutène est extrait des bases de données du NIST et a été obtenu en phase gazeuse à température ambiante avec une source de lumière de largeur 4  $\text{cm}^{-1}$  comparable à la largeur de CLIO. Les bandes d'absorption du

ligand seul ont une largeur à mi-hauteur de  $50 \text{ cm}^{-1}$ , tout comme les bandes d'absorption du ligand complexé, dans le piège FT-ICR. Or la largeur des bandes d'absorption du ligand neutre isolé en phase gazeuse s'explique par le profil rotationnel de ces bandes d'absorption. Il semble donc raisonnable de penser que l'élargissement des bandes IRMPD est principalement associé à un profil rotationnel et que les ions ont une température proche de 300 K comme le ligand neutre du NIST.

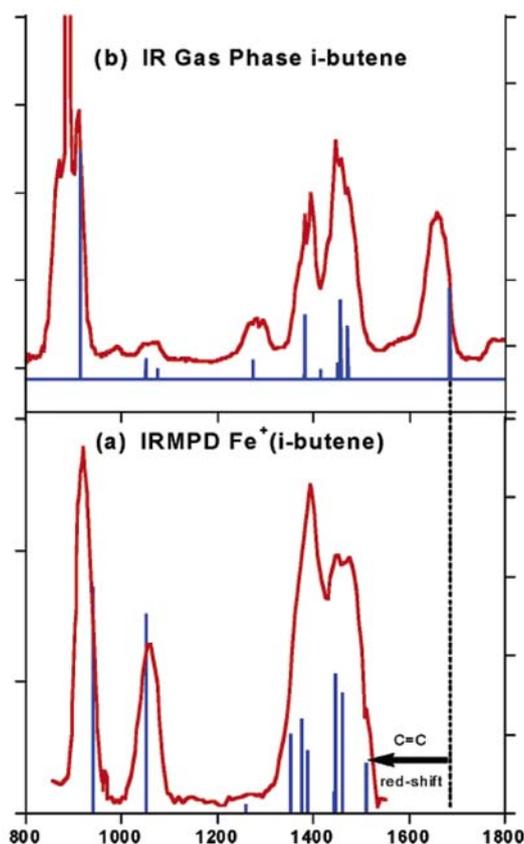


Figure 23 - Comparaison du spectre IRMPD du  $\text{Fe}(\text{i-butène})^+$  avec le spectre infrarouge à un photon de l'i-butène neutre à 300 K : la largeur des raies est tout à fait similaire dans les deux cas. Il semble donc raisonnable de penser que les ions piégés dans le FT-ICR sont en équilibre thermique avec leur environnement à 300 K. (ref [66])

## 2) Conditions de thermalisation

L'équilibre thermique entre les ions et leur environnement est-il effectivement atteint avant leur irradiation par le faisceau laser ? La réponse à cette question est moins simple dans le cas du piège FT-ICR que pour le piège quadripolaire. Dans le premier cas, les ions tendent lentement vers l'équilibre via des échanges radiatifs alors que, dans le second cas, la relativement forte pression en hélium au sein du piège ( $10^{-3}$  mbar) assure un équilibre rapide avec les parois du piège via des collisions ion/molécule. La température des ions au sein d'un piège quadripolaire très semblable au nôtre a été estimée à 300 K [35] sur la base d'une analyse de la cinétique de réactions ion/molécule.

### 3) Largeur thermique ou multiphotonique

Il semble donc y avoir une contradiction entre les deux interprétations : si les ions sont à 300 K dans les deux dispositifs, et si la largeur des bandes est effectivement une largeur rotationnelle, les spectres devraient présenter les mêmes caractéristiques quelque soit le spectromètre utilisé.

En l'absence de collisions, la rotation n'est pas désexcitée, par conséquent il est possible que le profil rotationnel d'ions piégés au sein du FT-ICR soit nettement supérieur à celui d'ions piégés dans l'Esquire. L'autre piste est que la largeur n'a pas un caractère uniquement rotationnel mais est également issue du caractère multiphotonique de l'absorption, avec l'implication d'effets anharmoniques des modes de vibration, ce que semblent montrer les travaux de modélisation de Oomens *et al.* [67], en particulier dans le cas du cation adamantyl. On remarque cependant que les spectres modélisés par cette équipe portent exclusivement sur des ions piégés en pièges quadripolaires.

Quoi qu'il en soit, l'étude de l'effet de la température du piège sur la largeur des bandes est souhaitable pour une meilleure compréhension du processus IRMPD, permettant au final une meilleure comparaison des spectres expérimentaux avec les spectres théoriques. Le contrôle de la température du piège à ions est envisagé dans un proche avenir dans le cadre du projet européen EPITOPES (Electrons Plus Infrared TO Probe and Elucidate Structures).

## IV. Conclusion : deux spectromètres de masse dédiés à la spectroscopie IRMPD

Dans ce chapitre, nous avons présenté successivement les deux pièges à ions qui ont été utilisés durant ces trois années de thèse. Le premier est le piège à ions magnétique MICRA, dont on a montré que la diversité des sources d'ions permettait de former une grande richesse d'ions, par ionisation électronique, impact laser, ou réactions ion/molécule. Le second appareil est un piège radiofréquence, dont la source Electrospray permet d'ouvrir la gamme des ions accessibles virtuellement à toute espèce en solution.

Nous avons présentés dans chaque cas le couplage du spectromètre de masse au laser à électrons libres CLIO, et les adaptations, voire les modifications qu'il a fallu apporter aux dispositifs expérimentaux pour faciliter les conditions de spectroscopie infrarouge. Il s'agit en particulier, pour le piège quadripolaire, du perçage d'un trou dans l'électrode annulaire pour ouvrir un chemin optique jusqu'aux ions.

Après ces parties techniques, nous avons comparé les caractéristiques de chaque instrument pour la spectroscopie IRMPD. Il semble que quel que soit le mode d'ionisation et

le piège utilisé, on forme les ions les plus stables. Cependant, la formation des ions est différente entre les deux montages, tout comme les conditions de pression et de collisions avec le gaz résiduel. Dans le piège quadripolaire, la pression d'hélium est élevée, et les nombreuses collisions permettent un équilibre thermique rapide des ions avec l'environnement du piège. En revanche, une fois les ions formés dans le piège FT-ICR, la seule relaxation possible est une relaxation radiative, lente, l'équilibre avec le rayonnement du corps noir de la cellule ICR.

Ces différences sont difficiles à quantifier du point de vue de l'énergie interne des ions piégés, mais elles sont susceptibles d'influencer le spectre IRMPD, du point de vue de l'efficacité de fragmentation, mais surtout du point de vue de la largeur du profil des bandes d'absorption. En effet, certains indices laissent penser que la largeur des bandes de dissociation correspond à un profil rotationnel. Ainsi, les bandes d'absorption des esters d'acides aminés ont une largeur  $30 \text{ cm}^{-1}$  dans le piège quadripolaire et  $50 \text{ cm}^{-1}$  dans le piège FT-ICR [68].

Enfin, une autre grande différence entre les deux pièges correspond aux conditions d'irradiation des ions. Dans le piège FT-ICR, le nuage ionique a une extension spatiale importante, et le recouvrement avec le laser est faible. Dans le piège radiofréquence, les ions sont beaucoup plus groupés, et on peut penser qu'ils interagissent tous avec le laser. Dans ces conditions, l'absorption d'énergie est beaucoup plus facile et rapide pour des ions au sein du piège radiofréquence que du piège FT-ICR. Cette absorption rapide peut être compétitive avec le processus de dissociation, ce qui explique l'observation avec le piège radiofréquences de plusieurs voies de fragmentation à des seuils d'activation très différents. Au contraire, au sein du FT-ICR, compte tenu du mauvais recouvrement entre laser et ions, l'absorption de photons est plus lente et on n'observe en général qu'une seule voie de fragmentation.

Ces deux spectromètres de masse ont des domaines d'application différents et complémentaires par nature : sources d'ions, conditions de thermalisation de ions, manipulation des ions, durées de piégeage, ou réactions ion/molécule. Du point de vue de la spectroscopie infrarouge ils sont également complémentaires, puisqu'avec le piège FT-ICR, on privilégie une absorption lente, alors que les conditions de recouvrement laser dans le piège radiofréquence permettent une augmentation rapide de l'énergie interne, jusqu'à atteindre un excès par rapport aux seuils de dissociation. Par conséquent, ces deux montages continuent d'être utilisés en parallèle pour déterminer la structure d'ions par spectroscopie IRMPD à CLIO.

## Bibliographie

1. *MICRA: a compact permanent magnet Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer.*  
European Journal of Mass Spectrometry, 2004. **10**(2): p. 155-162  
G. Mauclaire, J. Lemaire, P. Boissel, G. Bellec, and M. Heninger
2. M. Heninger. <http://www.alyxan.com>. 2006
3. *Piège à ions à aimant permanent et spectromètre de masse utilisant un tel aimant.*  
2002. **US2005092919**  
G. Bellec, P. Boissel, M. Heninger, J. Lemaire, and G. Mauclaire
4. *Piège à ions à aimant longitudinal et spectromètre de masse utilisant un tel aimant.*  
2004. **WO2006024775**  
M. Heninger, J. Lemaire, P. Boissel, and G. Mauclaire
5. *Frequency-sweep fourier transform ion cyclotron resonance spectroscopy.*  
Chemical Physics Letters, 1974. **26**(4): p. 489 - 490  
M.B. Comisarow and A.G. Marshall
6. *Fourier transform ion cyclotron resonance spectroscopy.*  
Chemical Physics Letters, 1974. **25**(2): p. 282 - 283  
M.B. Comisarow and A.G. Marshall
7. *Fourier transform ion cyclotron resonance detection: principles and experimental configurations.*  
International Journal of Mass Spectrometry, 2002. **215**(1-3): p. 59-75  
A.G. Marshall and C.L. Hendrickson
8. *Ion Traps for Fourier-Transform Ion-Cyclotron Resonance Mass-Spectrometry - Principles and Design of Geometric and Electric Configurations.*  
International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1995. **146**: p. 261-296  
S.H. Guan and A.G. Marshall
9. *Ion cyclotron resonance mass spectrometry: a brief history.*  
Actualite Chimique, 2001(1): p. 18-22  
A.G. Marshall
10. *Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: A primer.*  
Mass Spectrometry Reviews, 1998. **17**(1): p. 1-35  
A.G. Marshall, C.L. Hendrickson, and G.S. Jackson
11. *Stored waveform inverse Fourier transform (SWIFT) ion excitation in trapped-ion mass spectrometry: Theory and applications.*  
International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1996. **158**: p. 5-37  
S.H. Guan and A.G. Marshall

12. *Binding energies of proton-bound ether/alcohol mixed dimers determined by FTICR radiative association kinetics measurements.*  
Journal of Physical Chemistry A, 2002. **106**(8): p. 1576-1583  
T.D. Fridgen and T.B. McMahon
13. *Realistic simulation of the ion cyclotron resonance mass spectrometer using a distributed three-dimensional particle-in-cell code.*  
Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 1999. **10**(2): p. 136-152  
D.W. Mitchell
14. *Mass analysis at the advent of the 21st century.*  
Chemical Reviews, 2001. **101**(2): p. 571-606  
S.A. McLuckey and J.M. Wells
15. *Infrared spectroscopy of protonated phenylsilane in the gas phase.*  
Chemphyschem, 2005. **6**(3): p. 437-440  
B. Chiavarino, M.E. Crestoni, S. Fornarini, J. Lemaire, L. Mac Aleese, and P. Maitre
16. *Protonation sites of isolated fluorobenzene revealed by IR spectroscopy in the fingerprint range.*  
Journal of Physical Chemistry A, 2005. **109**(35): p. 7881-7887  
O. Dopfer, N. Solca, J. Lemaire, P. Maitre, M.E. Crestoni, and S. Fornarini
17. *Infrared absorption features of gaseous isopropyl carbocations.*  
Chemphyschem, 2004. **5**(11): p. 1679-1685  
B. Chiavarino, M.E. Crestoni, S. Fornarini, J. Lemaire, L. Mac Aleese, and P. Maitre
18. *Sequential Bond-Energies of Fe(Co)X<sup>+</sup> (X = 1-5) - Systematic Effects on Collision-Induced Dissociation Measurements.*  
Journal of the American Chemical Society, 1991. **113**(23): p. 8590-8601  
R.H. Schultz, K.C. Crellin, and P.B. Armentrout
19. *IRMPD spectroscopy to probe the mechanism of CH<sub>4</sub> activation by Ta<sup>+</sup> cations under FT-ICR MS conditions.*  
2006. **to be submitted**  
L. MacAleese, A. Simon, J. Lemaire, P. Boissel, and P. Maitre
20. *Reductive nitrile coupling in niobium-acetonitrile complexes probed by free electron laser IR multiphoton dissociation spectroscopy.*  
Journal of Physical Chemistry A, 2004. **108**(16): p. 3350-3355  
B.M. Reinhard, A. Lagutschenkov, J. Lemaire, P. Maitre, P. Boissel, and G. Niedner-Schatteburg
21. *Vibrational signature of charge solvation vs salt bridge isomers of sodiated amino acids in the gas phase.*  
Journal of the American Chemical Society, 2004. **126**(6): p. 1836-1842  
C. Kapota, J. Lemaire, P. Maitre, and G. Ohanessian
22. *Investigation of the protonation site in the dialanine peptide by infrared multiphoton dissociation spectroscopy.*

- Physical Chemistry Chemical Physics, 2004. **6**(10): p. 2659-2663  
B. Lucas, G. Gregoire, J. Lemaire, P. Maitre, J.M. Ortega, A. Rupenyan, B. Reimann, J.P. Schermann, and C. Desfrancois
23. *Infrared fingerprint of protonated methyl esters of amino acids in the gas phase.*  
Journal of the American Chemical Society, 2006. **under revision**  
A. Simon, L. MacAleese, P. Maitre, J. Lemaire, and T.B. McMahon
24. *Fragmentation of isolated ions by multiple photon absorption: A quantitative study.*  
Journal of Chemical Physics, 1997. **106**(12): p. 4973-4984  
P. Boissel, P. deParseval, P. Marty, and G. Lefevre
25. *Gas-phase models of gamma turns: Effect of side-chain/backbone interactions investigated by IR/UV spectroscopy and quantum chemistry.*  
Journal of Chemical Physics, 2005. **123**(8)  
W. Chin, F. PiuZZi, J.P. Dognon, I. Dimicoli, and M. Mons
26. *Infrared spectroscopy of phenylalanine Ag(I) and Zn(II) complexes in the gas phase.*  
Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(2): p. 517-525  
N.C. Polfer, J. Oomens, D.T. Moore, G. von Helden, G. Meijer, and R.C. Dunbar
27. *Infrared spectra of homogeneous and heterogeneous proton-bound dimers in the gas phase.*  
Physical Chemistry Chemical Physics, 2005. **7**(14): p. 2747-2755  
T.D. Fridgen, L. MacAleese, P. Maitre, T.B. McMahon, P. Boissel, and J. Lemaire
28. *Infrared spectrum of the protonated water dimer in the gas phase.*  
Journal of Physical Chemistry A, 2004. **108**(42): p. 9008-9010  
T.D. Fridgen, T.B. McMahon, L. MacAleese, J. Lemaire, and P. Maitre
29. *Gas phase infrared multiple-photon dissociation spectra of methanol, ethanol and propanol proton-bound dimers, protonated propanol and the propanol/water proton-bound dimer.*  
Physical Chemistry Chemical Physics, 2006. **8**(8): p. 955-966  
T.D. Fridgen, L. MacAleese, T.B. McMahon, J. Lemaire, and P. Maitre
30. *Probing the vibrations of shared, OH+O-bound protons in the gas phase.*  
Chemphyschem, 2004. **5**(5): p. 740-743  
D.T. Moore, J. Oomens, L. van der Meer, G. von Helden, G. Meijer, J. Valle, A.G. Marshall, and J.R. Eyler
31. *Photodissociation of trapped ions.*  
International Journal of Mass Spectrometry, 2000. **200**(1-3): p. 571-589  
R.C. Dunbar
32. *Bimolecular Production of Proton Bound Dimers in the Gas Phase. A Low Pressure Ion Cyclotron Resonance Technique for Examination of Solvent Exchange Equilibria and Determination of Single Molecule Solvation Energetics.*  
Canadian Journal of Chemistry, 1982. **60**: p. 542  
J.W. Larson, R.L. Clair, and T.B. McMahon

33. *Gas phase infrared spectroscopy of selectively prepared ions.*  
Physical Review Letters, 2002. **89**(27)  
J. Lemaire, P. Boissel, M. Heninger, G. Mauclaire, G. Bellec, H. Mestdagh, A. Simon, S.L. Caer, J.M. Ortega, F. Glotin, and P. Maitre
34. *A new mass spectrometer without a magnetic field.*  
Z. Naturforsch., 1953. **8a**: p. 448-450  
W. Paul and H. Steinwedel
35. *Quadrupole ion trap studies of fundamental organic reactions.*  
Mass Spectrometry Reviews, 2005. **24**(1): p. 100-120  
S. Gronert
36. *Gas phase ion chemistry of transition metal clusters: Production, reactivity, and catalysis.*  
Journal of Cluster Science, 2004. **15**(3): p. 331-363  
R.A.J. O'Hair and G.N. Khairallah
37. *Quadrupole Ion Trap Mass-Spectrometry - Current Applications and Future-Directions for Peptide Analysis.*  
Biological Mass Spectrometry, 1992. **21**(5): p. 226-241  
K.A. Cox, J.D. Williams, R.G. Cooks, and R.E. Kaiser
38. *Mass spectrometry in the US space program: Past, present, and future.*  
Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 2001. **12**(6): p. 656-675  
P.T. Palmer and T.F. Limero
39. *Ion Trap Mass-Spectrometry.*  
International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1992. **118**: p. 71-135  
R.E. March
40. *An introduction to quadrupole ion trap mass spectrometry.*  
Journal of Mass Spectrometry, 1997. **32**(4): p. 351-369  
R.E. March
41. *Quadrupole ion trap mass spectrometry: Theory, simulation, recent developments and applications.*  
Rapid Communications in Mass Spectrometry, 1998. **12**(20): p. 1543-1554  
R.E. March
42. *A retrospective review of the development and application of the quadrupole ion trap prior to the appearance of commercial instruments.*  
International Journal of Mass Spectrometry, 1999. **191**: p. 9-35  
J.F.J. Todd and R.E. March
43. *Quadrupole ion trap mass spectrometry: a view at the turn of the century.*  
International Journal of Mass Spectrometry, 2000. **200**(1-3): p. 285-312  
R.E. March

44. *A survey of recent research activity in quadrupole ion trap mass spectrometry.*  
International Journal of Mass Spectrometry, 2001. **212**(1-3): p. 337-357  
C.Y. Hao and R.E. March
45. *The Orbitrap: a new mass spectrometer.*  
Journal of Mass Spectrometry, 2005. **40**(4): p. 430-443  
Q.Z. Hu, R.J. Noll, H.Y. Li, A. Makarov, M. Hardman, and R.G. Cooks
46. *Electrostatic bottle for long-time storage of fast ion beams.*  
Physical Review A, 1997. **55**(3): p. R1577-R1580  
D. Zajfman, O. Heber, L. VejbyChristensen, I. BenItzhak, M. Rappaport, R. Fishman,  
and M. Dahan
47. *The rotating-saddle trap: a mechanical analogy to RF-electric-quadrupole ion trapping?*  
Canadian Journal of Physics, 2002. **80**(12): p. 1433-1448  
R.I. Thompson, T.J. Harmon, and M.G. Ball
48. *Novel linear ion trap mass analyzer composed of four planar electrodes.*  
Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 2006. **17**(4): p. 631-639  
Y.S. Song, G.X. Wu, Q.Y. Song, R.G. Cooks, Z. Ouyang, and W.R. Plass
49. *Preparative linear ion trap mass spectrometer for separation and collection of purified proteins and peptides in arrays using ion soft landing.*  
Analytical Chemistry, 2004. **76**(21): p. 6293-6305  
T.A. Blake, O.Y. Zheng, J.M. Wiseman, Z. Takats, A.J. Guymon, S. Kothari, and R.G. Cooks
50. *Gas-phase infrared photodissociation spectroscopy of cationic polyaromatic hydrocarbons.*  
Astrophysical Journal, 2000. **542**(1): p. 404-410  
J. Oomens, A.J.A. van Roij, G. Meijer, and G. von Helden
51. *Electrospray Ionization for Mass-Spectrometry of Large Biomolecules.*  
Science, 1989. **246**(4926): p. 64-71  
J.B. Fenn, M. Mann, C.K. Meng, S.F. Wong, and C.M. Whitehouse
52. *Electrospray: Principles and practice.*  
Journal of Mass Spectrometry, 1997. **32**(7): p. 677-688  
S.J. Gaskell
53. *From Ions in Solution to Ions in the Gas-Phase - the Mechanism of Electrospray Mass-Spectrometry.*  
Analytical Chemistry, 1993. **65**(22): p. A972-A986  
P. Kebarle and L. Tang
54. *Ion Formation from Charged Droplets - Roles of Geometry, Energy, and Time.*  
Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 1993. **4**(7): p. 524-535  
J.B. Fenn

55. *Electrospray Ionization-Principles and Practice.*  
Mass Spectrometry Reviews, 1990. **9**(1): p. 37-70  
J.B. Fenn, M. Mann, C.K. Meng, S.F. Wong, and C.M. Whitehouse
56. *Time-resolved photodissociation (TRPD) of the naphthalene and azulene cations in an ion trap/reflectron.*  
Journal of Physical Chemistry A, 2000. **104**(27): p. 6339-6344  
W.D. Cui, B. Hadas, B.P. Cao, and C. Lifshitz
57. *Infrared multiphoton dissociation (IRMPD) and collisionally activated dissociation of peptides in a quadrupole ion trap with selective IRMPD of phosphopeptides.*  
Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 2004. **15**(11): p. 1581-1592  
M.C. Crowe and J.S. Brodbelt
58. *Use of infrared multiphoton photodissociation with SWIFT for electrospray ionization and laser desorption applications in a quadrupole ion trap mass spectrometer.*  
Analytical Chemistry, 1996. **68**(22): p. 4033-4043  
A. Colorado, J.X.X. Shen, V.H. Vartanian, and J. Brodbelt
59. *Gas-phase infrared spectrum of the protonated water dimer.*  
Science, 2003. **299**(5611): p. 1375-1377  
K.R. Asmis, N.L. Pivonka, G. Santambrogio, M. Brummer, C. Kaposta, D.M. Neumark, and L. Woste
60. *An infrared spectroscopic study of protonated and cationic indazole.*  
International Journal of Mass Spectrometry, 2006. **249**: p. 199-205  
J. Oomens, G. Meijer, and G. von Helden
61. *Infrared multiple photon dynamics and spectroscopy of cationic PABA and its dehydroxylated fragment ion.*  
Physical Chemistry Chemical Physics, 2004. **6**(4): p. 710-718  
J. Oomens, D.T. Moore, G. Meijer, and G. von Helden
62. Thèse: "Modélisations pour l'analyse de la structure et de la réactivité d'organométalliques en phase gazeuse".  
Chimie, 2005: p. 208  
F. Boyrie
63. *Structural characterization of selectively prepared cationic iron complexes bearing monodentate and bidentate ether ligands using infrared photodissociation spectroscopy.*  
Chemical Physics Letters, 2004. **385**(3-4): p. 273-279  
S. Le Caer, M. Heninger, J. Lemaire, P. Boissel, P. Maitre, and H. Mestdagh
64. *Ultrasensitive spectroscopy of ionic reactive intermediates in the gas phase performed with the first coupling of an IR FEL with an FTICR-MS.*  
Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors, and Associated Equipment, 2003. **507**(1-2): p. 541-546  
P. Maitre, S. Le Caer, A. Simon, W. Jones, J. Lemaire, H.N. Mestdagh, M. Heninger, G. Mauclaire, P. Boissel, R. Prazeres, F. Glotin, and J.M. Ortega

65. *Laboratory infrared spectroscopy of cationic polycyclic aromatic hydrocarbon molecules.*  
Astrophysical Journal, 2003. **591**(2): p. 968-985  
J. Oomens, A. Tielens, B.G. Sartakov, G. von Helden, and G. Meijer
66. *Infrared multiphoton dissociation spectroscopy of gas-phase mass-selected hydrocarbon-Fe<sup>+</sup> complexes.*  
Journal of the American Chemical Society, 2004. **126**(37): p. 11666-11674  
A. Simon, W. Jones, J.M. Ortega, P. Boissel, J. Lemaire, and P. Maitre
67. *Gas-phase infrared multiple photon dissociation spectroscopy of mass-selected molecular ions.*  
International Journal of Mass Spectrometry, 2006. **254**(1-2): p. 1-19  
J. Oomens, B.G. Sartakov, G. Meijer, and G. Von Helden
68. *Hydrogen bonding and cooperativity in isolated and hydrated sugars: mannose, galactose, glucose, and lactose.*  
Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(32): p. 11414-11425  
P. Carcabal, R.A. Jockusch, I. Hunig, L.C. Snoek, R.T. Kroemer, B.G. Davis, D.P. Gamblin, I. Compagnon, J. Oomens, and J.P. Simons

## Chapter III

# “Quantum chemical calculations for infrared spectroscopy”

### Abstract

In this chapter, calculation techniques, that were used to simulate infrared spectra for a comparison with experimental IRMPD spectra, are presented. It mainly consists of standard *ab initio* quantum chemical calculation techniques as implemented in commercial software like Gaussian[1].

First, the method and basis set quality usually satisfying for the prediction of infrared spectra are presented. Those are vibrational frequency calculations in the harmonic approximation, using density functional theory with a valence double- $\zeta$  polarised gaussian basis set, typically 6-31G\*\*. Then, we focus on the study of some particular cases where the standard theoretical method is not enough. The first system presented is the water proton-bound dimer, which IRMPD spectrum presents complex features in addition to the bands predicted by the harmonic calculations. We will then present the [benzene,NO]<sup>+</sup> system, which experimental infrared spectrum is comparable to the calculated spectrum, but which detailed understanding requires to go further than the harmonic approximation. Eventually, the IRMPD spectrum of isopropyl cation C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> also presents peculiarities that can not be understood with a direct analysis of the calculated harmonic infrared absorption spectrum, and therefore *ab initio* molecular dynamic calculations have been used.



---

## Chapitre 3 :

### Calculs de chimie quantique pour la spectroscopie infrarouge

---

Nous présentons dans ce chapitre les techniques de calculs que nous avons utilisées pour produire les spectres infrarouges théoriques auxquels sont comparés les spectres expérimentaux IRMPD. Il s'agit principalement de techniques de calculs de chimie quantique *ab initio*, telles qu'elles sont implémentées de manière standard dans des logiciels commerciaux comme Gaussian [1].

Dans un premier temps nous présentons rapidement la méthode et le niveau de calcul général, d'ordinaire satisfaisant pour la prédiction des spectres infrarouges. Il s'agit de calculs de fréquences de vibration, dans l'approximation harmonique, utilisant la fonctionnelle hybride de la densité B3LYP et une base de gaussiennes de qualité au moins double- $\zeta$  de valence polarisée, typiquement 6-31G\*\*. Ensuite, nous nous focalisons sur l'étude de quelques cas particuliers, pour lesquels la méthode théorique standard ne suffit pas. Le premier cas abordé sera le dimère protoné de l'eau, dont le spectre IRMPD présente un massif complexe, en plus des bandes prédites par le calcul harmonique. On s'intéressera ensuite au système [benzène,NO]<sup>+</sup>, dont le spectre expérimental est comparable au spectre calculé, mais dont la compréhension plus détaillée nécessite de dépasser l'approximation harmonique. Enfin, le spectre infrarouge du cation isopropyle C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> présente lui aussi des singularités qui ne s'expliquent pas par l'analyse directe du spectre infrarouge harmonique, et des calculs de dynamique *ab initio* ont été mis en oeuvre.

---

---

I. Introduction, méthode générale .....	86
I-1. Difficultés de l'analyse structurale par spectroscopie IRMPD .....	86
I-2. Analyse par comparaison de spectres théoriques au spectre IRMPD .....	87
I-3. Niveau de calcul standard.....	87
II. Dimère protoné (PBD) de l'eau.....	88
II-1. Brève introduction.....	88
II-2. Calculs harmoniques : 2 bandes non expliquées.....	89
II-3. Calcul de dynamique à 4 dimensions : peu satisfaisant .....	90
II-4. Calcul harmonique et bandes de combinaison .....	91
II-5. Prédiction des bandes de combinaisons des dimères protonés .....	94
III. Complexe [benzène,NO] <sup>+</sup> [27] .....	96
III-1. Contexte et méthode de préparation des ions .....	96
III-2. Description des structures optimisées.....	97
III-3. Spectroscopie du complexe $\pi$ .....	99
III-4. Spectroscopie du nitrosobenzène protoné.....	104
III-5. Conclusion .....	109
IV. Le carbocation isopropyle C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> .....	109
IV-1. Formation des ions et présentation des structures .....	109
IV-2. Spectre expérimental : une bande IRMPD inhabituellement large .....	111
IV-3. Nécessité de dépasser l'approximation harmonique.....	115
IV-4. Calcul du spectre infrarouge après détermination des états stationnaires. ....	117
IV-5. Conclusion.....	123
V. Conclusion : calculs harmoniques, sauf cas particuliers où calculs dynamiques.....	124
Bibliographie.....	125

---

## I. Introduction, méthode générale

### I-1. Difficultés de l'analyse structurale par spectroscopie IRMPD

La spectroscopie infrarouge d'ions en phase gazeuse a pour but l'identification de la structure des ions par l'analyse de leur spectre IRMPD. Cependant, comment attribuer une structure à un spectre infrarouge ? En phase condensée, on repère sur un spectre infrarouge des pics d'absorption caractéristiques de groupes fonctionnels. Ainsi, vers 3600 cm<sup>-1</sup> se trouve une résonance caractéristique de l'étirement O-H des alcools. De la même manière, aux alentours de 1650 cm<sup>-1</sup> se situent les vibrations C=C des alcènes. Par cette analyse on accède essentiellement à la formule développée des espèces, la succession des groupes fonctionnels. Or, ce que nous cherchons pour notre part, c'est souvent une information plus fine, telle la localisation d'un site de métallation ou d'un site de protonation, comme dans le cas des bases nucléiques protonées que nous avons étudiées en collaboration avec J.-Y. Salpin de l'Université d'Evry [2]. Il peut également s'agir de déterminer la conformation, ou le repliement le plus stable d'une espèce, comme dans le cas des dimères protonés d'ester

d'acides aminés étudiés avec A. Simon [3]. Les différentes structures présentent les mêmes groupes fonctionnels, et donc un spectre infrarouge similaire dans la gamme 500-2000  $\text{cm}^{-1}$ . Ce qui différencie les spectres infrarouges des différentes structures d'une même espèce, ce n'est souvent pas la présence d'une bande caractéristique d'un groupe fonctionnel, mais sa localisation, sa position précise sur le spectre. En effet, selon l'environnement d'un groupe fonctionnel, la bande d'absorption correspondante sera plus ou moins décalée vers le rouge ou le bleu par rapport à sa position sans interaction avec l'environnement. Ainsi, une fonction carbonyle libre possède une fréquence de vibration de l'ordre de 1750  $\text{cm}^{-1}$ , mais quand elle est liée par liaison hydrogène avec un groupe ammonium, par exemple, la liaison C=O s'affaiblit et sa fréquence de vibration se décale vers le rouge, vers 1650-1700  $\text{cm}^{-1}$  [3].

Par conséquent, pour identifier une structure par son spectre infrarouge, il est nécessaire de comparer finement les positions des bandes du spectre expérimental avec celles des spectres théoriques pour les différentes structures possibles.

### **I-2. Analyse par comparaison de spectres théoriques au spectre IRMPD**

L'analyse structurale par spectroscopie infrarouge telle que nous la pratiquons requiert donc de connaître au préalable les spectres d'absorption des différentes structures possibles de l'espèce piégée dans notre spectromètre de masse. C'est dans ce contexte que s'inscrit notre utilisation systématique de calculs de chimie quantique.

En règle générale, nous observons un bon accord entre le spectre de la structure calculée la plus basse en énergie, et le spectre expérimental. Cependant, il faut garder à l'esprit que les calculs ont une certaine marge d'erreur, et que typiquement à moins de 10  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , on ne peut pas désigner avec certitude la structure la plus basse en énergie.

### **I-3. Niveau de calcul standard**

Nous utilisons le logiciel de calcul commercial Gaussian [1]. Le choix du niveau de calcul général dépend essentiellement d'un compromis entre la précision des résultats et le temps de calcul. En matière de compromis entre la qualité et le temps de calcul, la théorie de la fonctionnelle de la densité est sans doute l'une des meilleures méthodes. L'utilisation d'une fonctionnelle hybride B3LYP avec une base de gaussiennes double-zéta polarisée (par exemple 6-31G\*\*) s'est révélée tout à fait adaptée dans notre cas. Il est fortement recommandé d'utiliser des orbitales de polarisation en présence d'atomes hypervalents, comme le soufre ou le phosphore qui apparaissent dans les ligands des catalyseurs métalliques étudiés en collaboration avec P. Le Floch du laboratoire « Hétéro-éléments et Coordination »

de Polytechnique [4, 5]. Par ailleurs, il peut être utile d'ajouter des orbitales diffuses, surtout dans le cas d'ions négatifs. Dans le cas d'ions impliquant des métaux de la première série (Mn, Fe, Co), on utilise des bases issues de la littérature, comme la base de gaussiennes de Wachters [6, 7], et pour les métaux des séries supérieures (Ta, Pd), on utilise des pseudo-potentiels pour décrire les électrons de cœur (voir par exemple la base LANL2DZ, ou d'autres [8]).

La fonctionnelle hybride B3LYP donne des résultats très satisfaisants tant en termes énergétiques qu'en terme de spectres infrarouges : les positions de bandes et les intensités relatives des bandes calculées sont toutes deux en bon accord avec celles des bandes IRMPD expérimentales. En ce qui concerne les intensités relatives, H. B. Schlegel recommande l'utilisation de la base triple- $\zeta$  polarisée Sadlej-pVTZ, très performante notamment avec la fonctionnelle hybride B3LYP. Cependant, une base « standard » 6-31G\*\* semble convenir dans la plupart des cas. Dans ces conditions, le facteur d'échelle appliqué aux fréquences harmoniques vaut typiquement 0.98. On remarque que H.B. Schlegel préconise l'utilisation d'un facteur d'échelle double plutôt qu'unique sur toute la gamme infrarouge [9], et on verra, dans le cas du cation [benzène,NO]<sup>+</sup>, que cette approche permet un meilleur accord entre expérience et théorie. Cependant, dans le cas général une telle double-corrrection n'est pas nécessaire pour identifier une structure par son spectre infrarouge.

A présent, nous allons présenter les exemples du dimère protoné de l'eau, du système [benzène,NO]<sup>+</sup>, et du cation isopropyle C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>, qui chacun demandent de dépasser l'approximation harmonique pour attribuer correctement les bandes d'absorption infrarouge expérimentales.

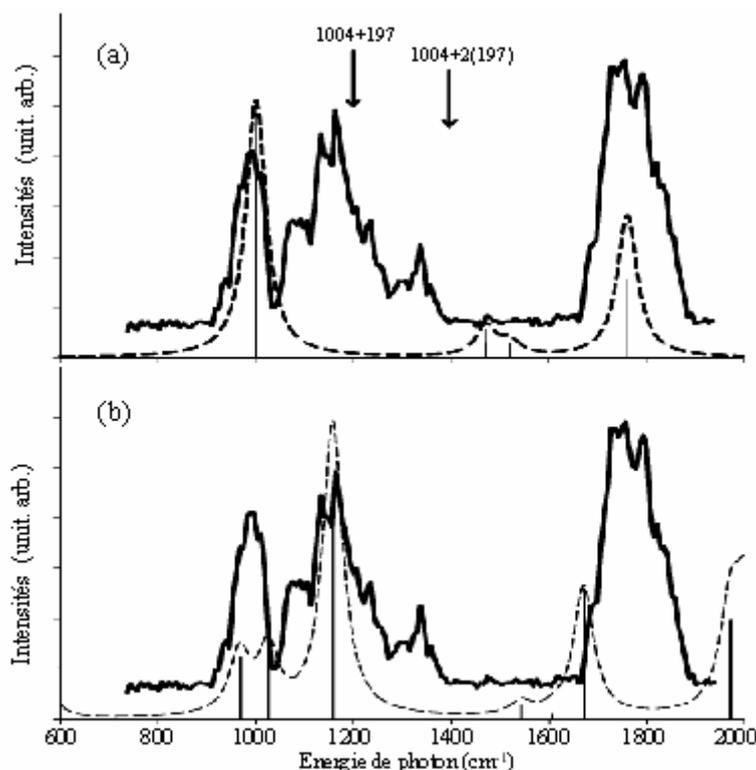
## II. Dimère protoné (PBD) de l'eau

### II-1. Brève introduction

Nous avons présenté dans une partie précédente l'étude par spectroscopie IRMPD du dimère protoné de l'eau H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>. Nous ne reprendrons pas la présentation du contexte de l'étude, ni la comparaison avec les expériences de dissociation multiphotonique effectuées à FELIX [10] ou par la technique du messenger de Johnson *et al.* [11, 12]. Les dimères protonés de l'eau étaient préparés par une suite de réactions d'ionisation électronique et d'échange de ligands en phase gazeuse, selon un procédé décrit par Larson, Clair et McMahon en 1982 [13]. Ces réactions permettent en principe de minimiser l'énergie interne des dimères H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>.

## II-2. Calculs harmoniques : 2 bandes non expliquées

Le spectre IRMPD du dimère protoné (PBD) de l'eau que nous avons obtenu à CLIO [14] est présenté sur la *Figure 1*. Il présente quatre massifs centrés autour de 990, 1163, 1337, et 1756  $\text{cm}^{-1}$ . L'analyse de ce spectre expérimental reste encore très controversée. Un spectre similaire avait été obtenu par Asmis *et al.* [10] par spectroscopie IRMPD. Un spectre a été également obtenu par la technique du messenger avec un laser OPO dans la même gamme d'énergie de photons [11, 12]. Plusieurs études théoriques ont également été menées [15-17].



*Figure 1 - Spectre IRMPD (en gras) et théoriques (pointillés) du dimère protoné de l'eau. Les spectres théoriques sont issus de calculs harmonique (a) et de dynamique 4D de Vener *et al.* [16] (b). Dans le cas du calcul harmonique (a), les positions des combinaisons du mode à 1004  $\text{cm}^{-1}$  avec le mode à 197  $\text{cm}^{-1}$  sont indiquées par des flèches.*

La surface de potentielle de  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  est extrêmement plate autour de plusieurs isomères [17]. Il existe aujourd'hui un consensus sur le fait qu'un isomère de symétrie  $\text{C}_2$  est le plus stable. Cette structure présente une légère distorsion à partir d'une structure  $\text{D}_2$ , dans laquelle les deux molécules  $\text{H}_2\text{O}$  sont situées de part et d'autre du proton central dans deux plans quasi-orthogonaux (*Figure 2*). Le proton est à une distance d'environ 2 Å de chacun des atomes d'oxygène. En utilisant une base de gaussiennes adéquate, un calcul de fréquences dans l'approximation harmonique au niveau B3LYP ou MP2 révèle que deux modes de vibration sont actifs dans la gamme 800-2000  $\text{cm}^{-1}$ . Il s'agit de la vibration du proton le long

de l'axe O-O, autour de  $1000\text{ cm}^{-1}$ , et d'un mouvement de pliage en opposition de phase des molécules d'eau, autour de  $1750\text{ cm}^{-1}$ . Le spectre harmonique permet donc d'interpréter les deux bandes expérimentales à  $990$  et  $1756\text{ cm}^{-1}$ . En revanche, la présence des deux autres résonances non attribuées à  $1163$  et  $1398\text{ cm}^{-1}$  soulève des questions. En particulier, on peut se demander s'il ne s'agit pas d'un défaut dû au traitement harmonique [10].

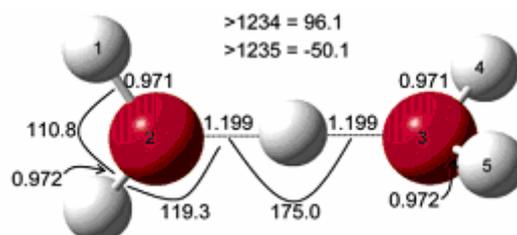


Figure 2 - Structure du dimère protoné (PBD) de l'eau, optimisée au niveau B3LYP/6-31+G\*\*. Les distances sont en angströms et les angles en degrés.

### II-3. Calcul de dynamique à 4 dimensions : peu satisfaisant

Les équipes impliquées dans l'étude spectroscopique effectuée à FELIX ont suggéré que l'approximation harmonique n'était pas adaptée pour  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  qui présente une surface de potentielle relativement plate autour de sa géométrie d'équilibre  $\text{C}_2$ , notamment dans la direction des mouvements de rotation interne des molécules d'eau. Ainsi, il était supposé que l'approximation harmonique n'était pas adaptée pour une description fiable du spectre infrarouge du dimère, et que les couplages anharmoniques devaient être pris en compte. Une interprétation basée sur des calculs de dynamique quantique de Vener *et al.* [16] était proposée [10]. Ces calculs dynamique concernaient uniquement les quatre modes de vibration (dynamique 4D) impliquant le proton central, soit d'une part les deux modes de combinaison symétrique et antisymétrique des étirements  $\text{H}^+\text{-OH}_2$  et, d'autre part, les deux modes de pliage faisant sortir le proton central de l'axe O-O.

Ces calculs permettaient d'interpréter la bande à  $1163\text{ cm}^{-1}$  comme étant la bande de vibration antisymétrique du proton sur l'axe O-O, et la bande à  $990\text{ cm}^{-1}$  pourrait correspondre aux bandes de pliage de  $\text{O-H}^+\text{-O}$ , dont les fréquences sont calculées à  $968$  et  $1026\text{ cm}^{-1}$  et encadrent la bande expérimentale. En revanche, l'accord entre expérience et théorie pour la bande à  $1756\text{ cm}^{-1}$  était nettement moins bon qu'avec un calcul dans l'approximation harmonique. Qui plus est, la bande à  $1398\text{ cm}^{-1}$  ne pouvait pas être interprétée à l'aide du spectre infrarouge obtenu par le calcul dynamique 4D. Par conséquent il s'avère là encore que la comparaison du spectre expérimental du dimère (Figure 1) avec les spectres théoriques calculés par dynamique *ab initio* n'est pas satisfaisante. On peut

remarquer qu'il s'agissait d'une dynamique restreinte, à 2+2 dimensions (les deux étirements et les deux pliages du O-H<sup>+</sup>-O étaient pris en compte de manière indépendante), mais le véritable calcul à quatre dimensions, effectué par Bowman *et al.* [17] n'apporte pas de meilleure interprétation des bandes IRMPD expérimentales.

#### II-4. Calcul harmonique et bandes de combinaison

La mauvaise comparaison du spectre IRMPD du dimère de l'eau avec les spectres calculés pose d'autant plus de questions que les spectres obtenus avec la technique du messenger sont très bien reproduits par des calculs harmoniques pour la structure H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ar (Figure 3). En effet, Johnson *et al.* [11, 12] observent deux bandes à 1080 et 1750 cm<sup>-1</sup> qui correspondent respectivement bien aux positions harmoniques des bandes d'étirement antisymétrique du proton sur l'axe O-O et de pliage antisymétrique des deux molécules d'eau.

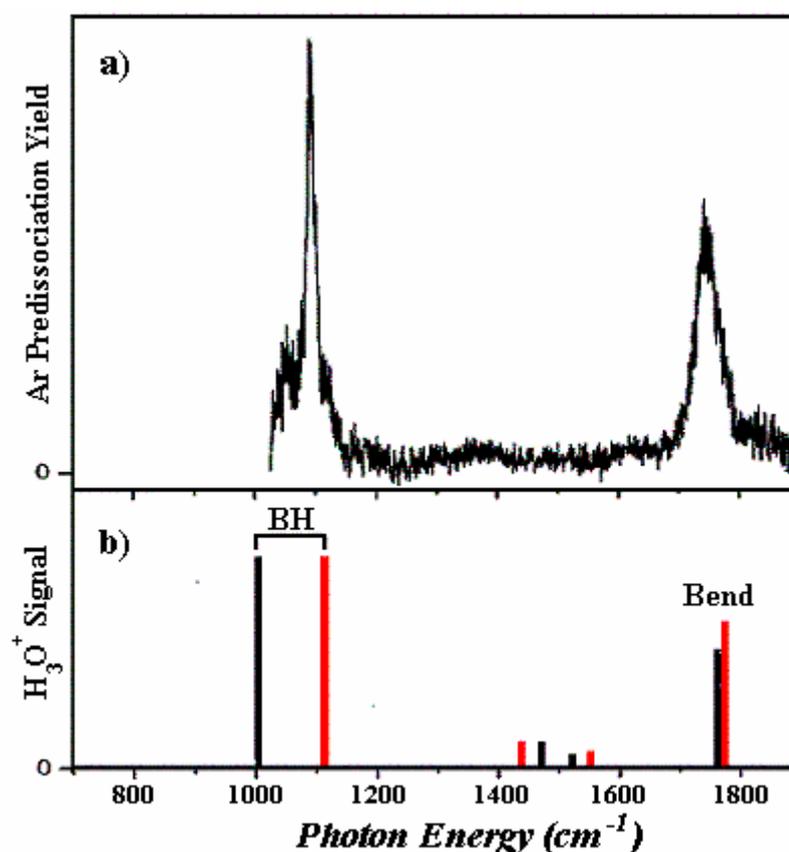


Figure 3 - Comparaison du spectre "messenger" du dimère de l'eau (a), et des calculs harmoniques (b) pour le dimère nu (noir) et attaché à un atome d'argon (rouge). BH désigne la vibration antisymétrique du proton central, fortement altérée par la présence de l'argon, et Bend désigne le mode de pliage des molécules d'eau. On remarque que la prise en compte de l'argon au niveau du calcul harmonique permet une très bonne prévision des positions des bandes d'absorption. Figure extraite de [12]

#### II-4-a. Notre interprétation pour $\text{H}_5\text{O}_2^+$ : des bandes de combinaison

Nous avons proposé une attribution alternative des deux bandes autour de 1200 et 1400  $\text{cm}^{-1}$  : ces deux bandes pourraient être associées à des combinaisons de modes entre deux modes de vibration [14]. L'absorption située autour de 1200  $\text{cm}^{-1}$  pourrait correspondre à la combinaison du mode actif à 1000  $\text{cm}^{-1}$ , l'oscillation du proton entre les deux atomes d'oxygène, et d'un mode de rotation interne des molécules d'eau, calculé aux alentours de 200  $\text{cm}^{-1}$ . La bande à 1400  $\text{cm}^{-1}$  pourrait également être interprétée comme la combinaison du mode actif à 1000  $\text{cm}^{-1}$  et de deux quanta du même mode à 200  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 1).

#### II-4-b. Dans la littérature : bandes de combinaison pour les systèmes $\text{X}^-\cdots\text{H}^+\cdots\text{X}^-$

Cette proposition alternative pour l'attribution du spectre du dimère protoné de l'eau est confortée par plusieurs observations expérimentales faites sur des systèmes similaires à  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ , des dimères protonés. Ces systèmes ont fait l'objet d'études par spectroscopie infrarouge en matrice [18], mais également plus récemment en phase gazeuse à FELIX, en particulier par D. Neumark *et al.* [19-21]. Cette équipe a notamment étudié les dimères protonés d'anions halogénures  $\text{X}^-\cdots\text{H}^+\cdots\text{X}^-$ . Comme dans le cas du dimère de l'eau, le spectre d'absorption infrarouge calculé présente une bande très intense ( $\nu_3$ ) associée au déplacement du proton entre les deux anions  $\text{X}^-$  (élongation antisymétrique  $\text{X}^--\text{H}^+$ ).

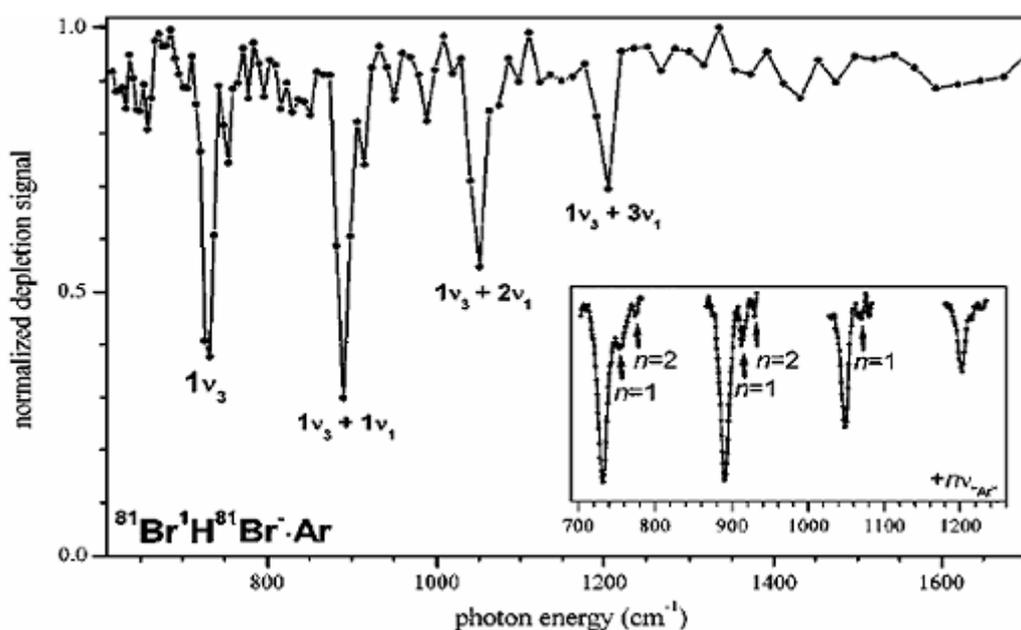


Figure 4 - Spectre infrarouge du dimère  $[\text{Br}-\text{H}-\text{Br}]$  en phase gazeuse par la technique du messenger [19]. Une série de bandes de combinaisons peut être observée.

Comme dans le cas de  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ , cette bande est observée expérimentalement et sa position est en excellent accord avec celle calculée dans l'approximation harmonique. Le spectre infrarouge expérimental de ces dimères protonés d'halogénures fait également apparaître une progression de bandes quasiment équidistantes que D. Neumark *et al.* ont interprétée comme une série de bandes de combinaison de type  $\nu_3 + n \nu_1$ , où  $\nu_1$  correspond à l'élongation symétrique  $\text{X}-\text{H}^+$  [19]. Nous présentons ici le spectre infrarouge, obtenu par la technique du messenger, du dimère  $[\text{Br}-\text{H}-\text{Br}]^+$  (Figure 4).

Dans le cas qui nous intéresse, le dimère protoné de l'eau, cette explication cohérente avec les résultats de Neumark *et al.* a le mérite de permettre l'attribution des bandes situées à 1163 et 1398  $\text{cm}^{-1}$ , tout en conservant l'attribution « harmonique » très satisfaisante des bandes à 990 et 1756  $\text{cm}^{-1}$  par les calculs standard B3LYP/6-31+G\*\*.

#### II-4-c. Autre exemple de bandes de combinaison : le système $[\text{Cl},\text{H}_2\text{O}]$

Les combinaisons de mode ont aussi été invoquées pour interpréter les spectres infrarouges d'autres systèmes, notamment le complexe  $[\text{Cl},\text{H}_2\text{O}]$ . Dans ce système, un proton est partagé entre deux anions,  $\text{Cl}^-$  et  $\text{OH}^-$ . Le spectre infrarouge de cette espèce a été caractérisé sur le domaine 1000-2000  $\text{cm}^{-1}$  par deux techniques : IRMPD à CLIO [22] et « tagging » par Johnson *et al.* [23] (Figure 5). Dans les deux cas, la principale bande attendue correspond au pliage interne de la molécule d'eau, que les calculs harmoniques prévoient à 1673  $\text{cm}^{-1}$ , pour l'ion nu comme pour l'ion attaché à un atome d'argon. Cette bande est effectivement observée, vers 1650  $\text{cm}^{-1}$  sur les deux spectres expérimentaux, avec un léger facteur de correction sur les fréquences harmoniques. En revanche, on peut observer une bande non prévue par le calcul harmonique, respectivement à 1375 et 1402  $\text{cm}^{-1}$  sur les spectres infrarouges par IRMPD [22] et par la technique du messenger [23]. Dans le cadre de ces deux études [22, 23], on attribue cette résonance expérimentale à la seconde harmonique ( $2 \leftarrow 0$ ) du mode de pliage hors plan du proton situé entre le chlore et l'oxygène. Le calcul harmonique suggère que ce mode de pliage a une fréquence de l'ordre de 750  $\text{cm}^{-1}$ . Il faut ajouter qu'une bande d'absorption correspondant à une transition sur l'harmonique ( $2 \leftarrow 0$ ) du mode de pliage interne de l'eau avait également été détectée lors d'une étude à plus haute énergie du complexe  $[\text{Cl},\text{H}_2\text{O}]$  [23, 24]. Il semble donc que les résonances de type secondes harmoniques ou bandes de combinaison entre différents modes vibrationnels, soient observées régulièrement, et par conséquent doivent être prises en compte pour l'analyse et l'interprétation des spectres infrarouges, qu'ils soient obtenus par IRMPD ou par la technique du messenger.

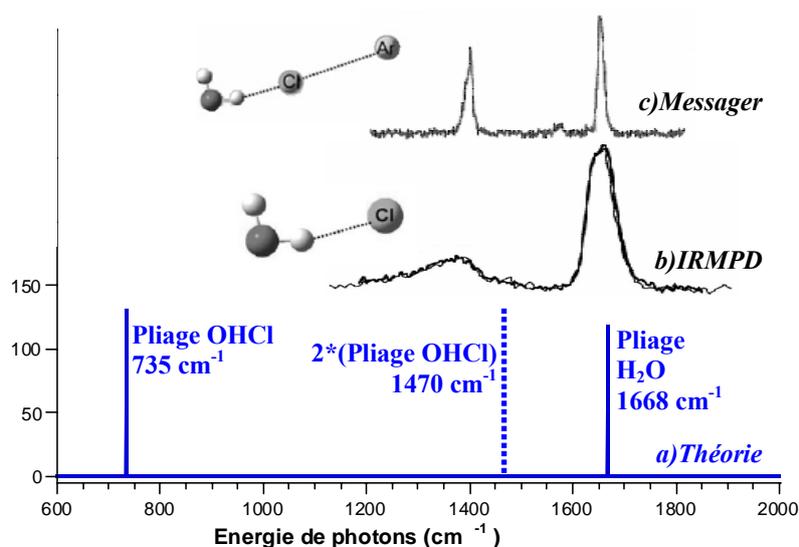


Figure 5 - Spectres IRMPD (b) et "messenger" (c) de l'anion  $[Cl, H_2O]$ , comparés aux bandes harmoniques B3LYP/6-311+G\*\* (a). La position de la 2<sup>nd</sup>e harmonique du pliage OHCl est indiquée en pointillés.

## II-5. Prédiction des bandes de combinaisons des dimères protonés

En conclusion, il semblerait qu'un calcul dans l'approximation harmonique, de niveau standard de type B3LYP/6-31+G\*\*, soit suffisant et donne des fréquences harmoniques qui reproduisent de manière satisfaisante la plupart des bandes d'absorption observées expérimentalement, à l'exception des bandes de combinaison. La question est donc de trouver une méthode capable de prédire l'apparition de ces bandes. Pour cela, il faut dépasser l'approximation harmonique, et prendre en compte les couplages anharmoniques qui peuvent exister entre les modes.

### II-5-a. Spectre anharmonique Gaussian03

Le logiciel Gaussian03 permet de prendre en compte une partie des couplages anharmoniques entre modes. Le spectre infrarouge « anharmonique » du système  $[Cl, H_2O]$ , obtenu au niveau de calcul BLYP/6-311+G\*\*, est présenté sur la Figure 6 (spectre d). Comme on peut le voir sur le spectre anharmonique, cette correction a pour effet de décaler les fréquences vers rouge. Cependant, malgré cette correction anharmonique, le spectre se limite aux transitions  $(1 \leftarrow 0)$ .

### II-5-b. Surface d'énergie potentielle et de moment dipolaire complète

Bowman *et al.* [25] rapporte l'utilisation de calculs *ab initio* poussés (Vibrational-SCF et interaction de configuration vibrationnelle [25]) avec une surface d'énergie potentielle et de moment dipolaire prenant en compte toutes les dimensions du système  $[Cl, H_2O]$ . Ces calculs permettent d'évaluer les couplages entre modes vibrationnels pour corriger les fréquences

harmoniques des anharmonicités croisées. Ils permettent également de prédire une bande d'absorption correspondant à la seconde harmonique à  $1410\text{ cm}^{-1}$ , en assez bon accord avec l'expérience à  $1375\text{ cm}^{-1}$ . La difficulté réside notamment dans l'obtention d'une surface de potentiel et de moment dipolaire complète et de bonne qualité.

### II-5-c. Dynamique quantique Carr-Parinello : un spectre satisfaisant

Des simulations de dynamique quantique de type Car-Parrinello semblent aussi pouvoir reproduire les transitions que nous avons attribuées à des bandes de combinaison pour le système  $[\text{Cl}^-, \text{H}_2\text{O}]$ .

Une collaboration avec F.-X. Coudert et A. Boutin du groupe TESMAC de notre laboratoire [26] a ainsi permis de comparer le spectre expérimental du  $[\text{Cl}^-, \text{H}_2\text{O}]$  avec un spectre issu d'une simulation Carr-Parinello (CPMD) (Figure 6).

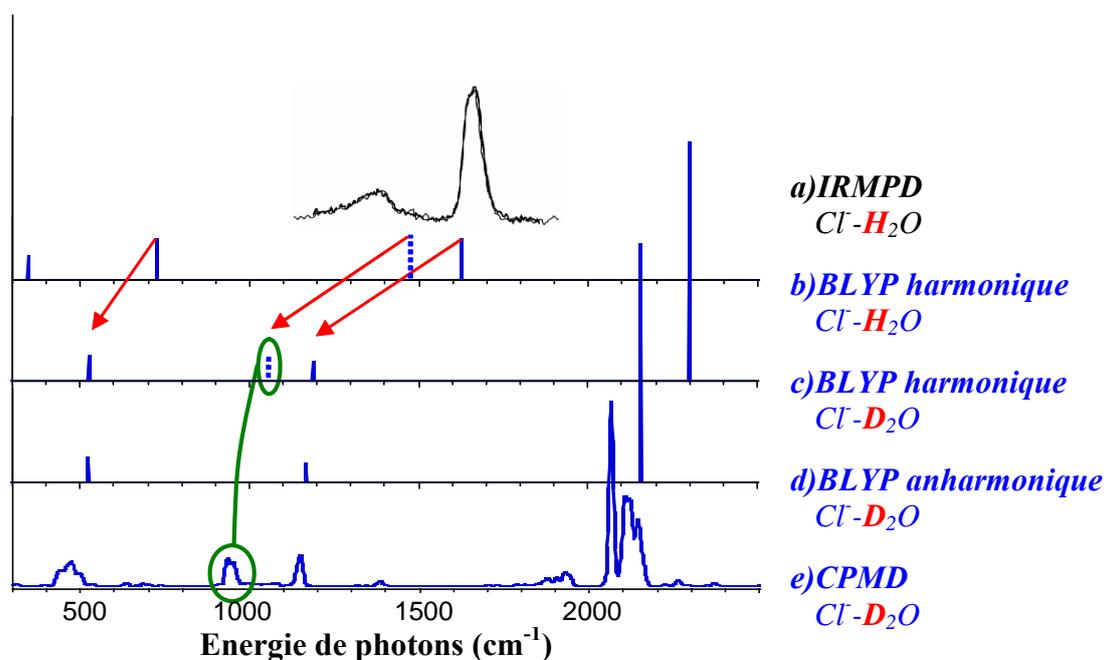


Figure 6 - Spectre IRMPD (a) du  $[\text{Cl}^-, \text{H}_2\text{O}]$ , comparé au spectre harmonique BLYP/6-311+G\*\* (b). Le spectre harmonique du composé deutéré (c) permet de se rendre compte du décalage notamment de la 2<sup>nd</sup>e harmonique du pliage OHCl (pointillés). Le spectre anharmonique BLYP (d) rend compte d'une partie du décalage vers le rouge, mais n'explique pas la bande intermédiaire. Le calcul CPMD (e) au contraire fait apparaître une transition correspondant bien à la 2<sup>nd</sup>e harmonique (cercle vert).

Pour des raisons techniques que nous détaillerons plus loin, la simulation a été effectuée pour le complexe perdeutééré. L'effet de la deutération est de diviser par  $\sqrt{2}$  les deux fréquences de pliage, ce qui apparaît sur la Figure 6 où sont représentés les spectres harmoniques des deux complexes, issus de calculs de qualité assez modeste mais avec une bonne base BLYP/ 6-311+G\*\*. Le pliage initialement à  $1673\text{ cm}^{-1}$  est décalé à  $1183\text{ cm}^{-1}$  par

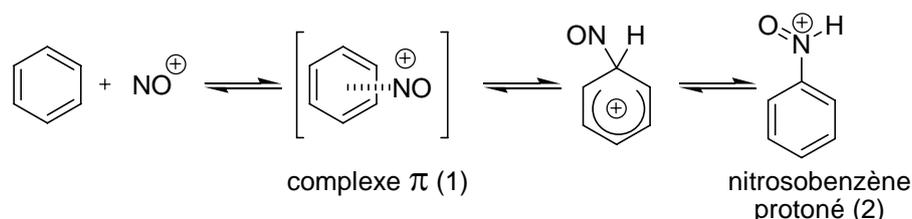
la deutération, et celui à  $749\text{ cm}^{-1}$  est à  $530\text{ cm}^{-1}$  dans  $[\text{Cl},\text{D}_2\text{O}]$ . On peut donc s'attendre à ce que les secondes harmoniques de ces pliages, qui étaient respectivement observées à  $3283\text{ cm}^{-1}$  [23] et  $1375\text{ cm}^{-1}$  [22], apparaissent respectivement, dans le cas du composé deutéré, vers  $2320$  et  $970\text{ cm}^{-1}$ . Les données expérimentales n'existent pas pour le composé deutéré, mais il est extrêmement intéressant de constater que la simulation Carr-Parrinello fait apparaître en plus des transitions ( $1\leftarrow 0$ ) prévues par les calculs BLYP harmonique et anharmonique, une transition importante à  $940\text{ cm}^{-1}$  qui pourrait tout à fait correspondre à la seconde harmonique du mode de pliage du proton entre le chlore et l'oxygène.

L'enregistrement d'un spectre IRMPD pour le complexe deutéré serait très intéressant pour valider le résultat de la simulation CPMD qui semble parfaitement capable de reproduire les bandes de combinaison.

### III. Complexe [benzène,NO]<sup>+</sup> [27]

#### III-1. Contexte et méthode de préparation des ions

Le complexe  $\pi$  [benzène,NO]<sup>+</sup> a été étudié en collaboration avec le groupe de S. Fornarini de l'université La Sapienza de Rome [27]. D'après les études théoriques, cet isomère est métastable, mais la forme la plus stable correspond au nitrosobenzène protoné. Ces deux isomères sont supposés être des intermédiaires dans la réaction de nitrosylation aromatique, une substitution électrophile aromatique ( $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ , voir ci-dessous) par  $\text{NO}^+$ .



Les deux types de complexes (1) et (2) ont été étudiés en phase gazeuse en utilisant plusieurs techniques, notamment la dissociation induite par collisions (CID) [28], mais aucune mise en évidence de la structure des complexes n'avait jusque là été effectuée par spectroscopie infrarouge en phase gazeuse.

La réaction d'association du benzène et du  $\text{NO}^+$  est facile à mettre en œuvre, mais peut conduire à un complexe de haute énergie interne. Nous avons préféré utiliser une séquence de réactions ion/molécule au sein de notre piège FT-ICR [29] pour former le complexe  $\pi$  à plus faible énergie interne. La protonation de l'isoamylnitrite ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{ONO}$ ), par le biais des ions  $\text{CH}_5^+$  ou  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  eux-mêmes issus de l'ionisation électronique du méthane, conduit à plusieurs fragments chargés  $\text{RONO}^+$ . Ces cations sont des donneurs de  $\text{NO}^+$  [28].

Ainsi, les collisions avec des molécules de benzène produisent-elles [benzène,NO]<sup>+</sup> avec un bon rendement. L'énergie interne des complexes [benzène,NO]<sup>+</sup> est faible car il y a formation simultanée d'une molécule neutre. Les complexes ainsi formés sont isolés puis irradiés pendant une seconde soit 25 macro-impulsions du laser à électrons libres CLIO avant détection du spectre de masse. Cette séquence est répétée quatre fois pour chaque énergie de photons.

Le nitrosobenzène protoné était quant à lui formé au sein de notre piège quadripolaire (Esquire3000+ Bruker modifié) par Electrospray d'une solution de nitrosobenzène dans le méthanol. Le spectre de masse était détecté après irradiation avec une seule macro-impulsion du laser infrarouge, et cette séquence était répétée 15 fois par énergie de photons.

### III-2. Description des structures optimisées

L'analyse structurale se fait par comparaison des spectres IRMPD avec les spectres d'absorption infrarouge théoriques obtenus par des calculs de fréquences harmoniques. Les calculs *ab initio* utilisent la fonctionnelle hybride B3LYP et une base de qualité triple- $\zeta$  polarisée, 6-311+G\*\*. Dans le cas d'une géométrie de type complexe  $\pi$ , deux structures s'avèrent être des minima (*Tableau 1*). Le minimum global (structure I) correspond à une approche perpendiculaire du NO<sup>+</sup>, l'azote pointant vers le système  $\pi$  du benzène, et le NO formant un angle d'environ 20° avec l'axe d'ordre 6 du benzène. Il s'avère en effet que la structure II, de symétrie C<sub>6v</sub>, présente deux fréquences imaginaires dégénérées. La seconde structure est un minimum local (structure III), correspondant à une approche parallèle du NO<sup>+</sup> (*Tableau 1*), située 20.5 kJ.mol<sup>-1</sup> au dessus de la structure I. Les structures alternatives correspondent à un nitrosobenzène protoné, et l'on peut classer les six sites de protonation par basicité décroissante : l'azote, l'oxygène, puis les quatre positions ipso, ortho, méta et para du cycle aromatique. La protonation en ipso ne conduit pas à une structure stable, et l'optimisation de géométrie à partir de ce type de structure conduit au complexe  $\pi$  « parallèle ». Les énergies relatives des différents complexes sont données dans le *Tableau 1*.

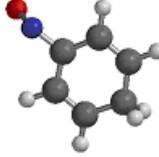
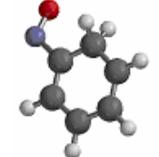
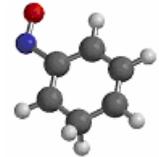
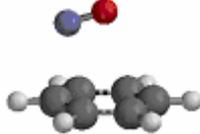
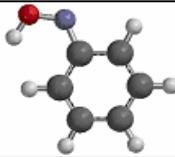
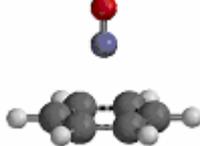
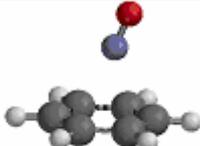
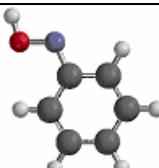
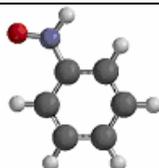
Structure	Energie relative kJ.mol <sup>-1</sup> à 0 K <sup>a</sup>	Complexe $\pi$	Nitrosobenzène protoné
p-NO-C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup> (f)	141.6		
o-NO-C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup> (e)	139.3		
m-NO-C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup> (d)	139.3		
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> NO <sup>+</sup> (III)	56.8		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NOH <sup>+</sup> ( <i>cis</i> ) (c)	51.8		
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> NO <sup>+</sup> (II) <sup>b</sup>	36.4		
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> NO <sup>+</sup> (I)	36.3		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NOH <sup>+</sup> ( <i>trans</i> ) (b)	8.5		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N(H)O <sup>+</sup> (a)	0.0		

Tableau 1 -Energies relative des isomères du [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>NO]<sup>+</sup>. <sup>a</sup> Calculs au niveau B3LYP/6-311+G\*\*, ZPE incluse. <sup>b</sup> Cette géométrie présente deux fréquences imaginaires.

### III-3. Spectroscopie du complexe $\pi$

#### III-3-a. Calcul harmonique très décalé par rapport à l'expérience

Le spectre IRMPD du complexe  $\pi$  [benzène,NO]<sup>+</sup> (Figure 7) présente deux bandes principales, à 1467 et autour de 2000 cm<sup>-1</sup>, ainsi qu'une petite bande de fragmentation très peu intense à 1742 cm<sup>-1</sup>. Lorsqu'on diminue la puissance du laser infrarouge, en utilisant des atténuateurs, il s'avère que la large bande saturée autour de 2000 cm<sup>-1</sup> est constituée d'une bande principale à 1963 cm<sup>-1</sup>, et d'un épaulement situé à 2040 cm<sup>-1</sup>.

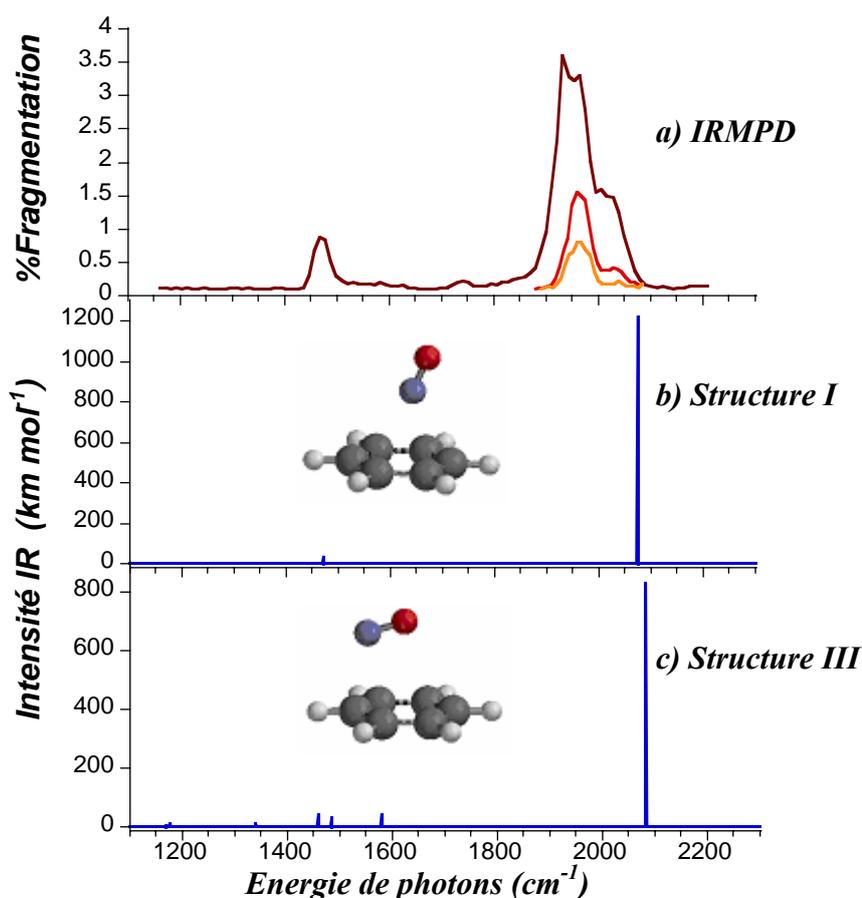


Figure 7 - Spectre IRMPD du  $C_6H_6NO^+$  (a), et spectres théoriques des deux minima de la structure [benzène,NO]<sup>+</sup> complexe  $\pi$  : NO perpendiculaire (b) ou parallèle (c). Un facteur d'échelle de 0.98 est appliqué aux fréquences harmoniques.

Les spectres théoriques des deux structures du complexe  $\pi$  (Figure 7), et peut-être davantage celui de la structure la plus stable, permettent d'identifier de manière satisfaisante les deux bandes principales du spectre expérimental. La principale conclusion est qu'il ne s'agit pas du spectre d'une structure nitrosobenzène protoné (Figure 9, page 105). La bande à 1467 cm<sup>-1</sup> peut être attribuée à une déformation du cycle aromatique (bande  $\nu_{19}$  du benzène), prévue à 1501 cm<sup>-1</sup>. La bande à 1963 cm<sup>-1</sup> correspond sans aucun doute à l'étirement du NO,

mais d'ores et déjà on remarque que la transition calculée, prévue à  $2117\text{ cm}^{-1}$ , est très décalée par rapport à la bande expérimentale. Enfin, comme les spectres théoriques du nitrosobenzène protoné ne présentent aucune bande intense autour de  $2000\text{ cm}^{-1}$  (Figure 9), il semble qu'on forme bien le complexe  $\pi$  et non le nitrosobenzène protoné. Ainsi, dans nos conditions expérimentales, le transfert de  $\text{NO}^+$  sur le benzène en phase gazeuse ne semble pas conduire à la création d'une liaison covalente de type sigma entre l'azote et le carbone, mais uniquement à la formation d'un complexe  $\pi$  [benzène, $\text{NO}^+$ ].

### III-3-b. Facteur(s) d'échelle : prise en compte de l'anharmonicité au cas par cas.

Les fonctionnelles hybrides comme B3LYP donnent de bons résultats quant à la prédiction des spectres infrarouges [9, 30]. Les intensités des bandes infrarouges sont en particulier bien reproduites. En revanche, pour une meilleure comparaison avec les spectres expérimentaux, il convient d'appliquer un facteur d'échelle correctif aux fréquences calculées. Il existe des méthodes sophistiquées de prise en compte de l'anharmonicité au niveau du Hessien plutôt que par correction des fréquences propres [31, 32]. Cependant, en pratique, leur mise en œuvre est délicate. Il s'avère beaucoup plus simple d'utiliser un facteur d'échelle moyen que l'on applique à toutes les fréquences. Les fréquences calculées sont en général plus grandes, décalées vers les hautes énergies par rapport aux bandes expérimentales. Le facteur d'échelle optimisé pour la fonctionnelle hybride B3LYP avec une base 6-31G\* vaut 0.96 [9]. Cependant Schlegel *et al.* ont montré [9] qu'il était préférable d'appliquer des facteurs correctifs différents selon le domaine de fréquences des modes de vibration. En effet, les modes « durs » sont en général plus anharmoniques que les modes de plus faible fréquence. Schlegel *et al.* ont ainsi déterminé qu'avec la fonctionnelle hybride B3LYP, utilisée avec une base de qualité triple- $\zeta$  de valence polarisée (Sadlej-pVTZ), un facteur moyen de 0.9927 pouvait être appliqué aux fréquences inférieures à  $1800\text{ cm}^{-1}$ , tandis qu'un facteur moyen de 0.9659 convenait pour les fréquences supérieures à  $1800\text{ cm}^{-1}$ , typiquement les modes d'élongations C-H, N-H, O-H, etc.

La comparaison des bandes expérimentales et théoriques suggère que, dans le cas du complexe  $\pi$  [benzène, $\text{NO}^+$ ], les facteurs d'échelle associés aux deux bandes observées sont très différents. En effet, la bande  $\nu_{19}$  du benzène doit être corrigée d'un facteur 0.98 pour retrouver sa position expérimentale, alors que la bande d'étirement du NO, calculée à  $2117\text{ cm}^{-1}$ , doit l'être d'un facteur 0.93 (Tableau 2). Par conséquent, le principe du double facteur d'échelle proposé par Schlegel *et al.* semble adapté dans ce cas, où la vibration d'élongation de NO dans le complexe est probablement beaucoup plus anharmonique que le mode  $\nu_{19}$ ,

comme les autres modes du benzène en deçà de  $1800\text{ cm}^{-1}$ . Afin d'apprécier ceci, nous donnons dans le *Tableau 2* le rapport expérience/théorie des fréquences des modes de vibration du complexe  $\pi$  [benzène,NO]<sup>+</sup>, du benzène neutre et des molécules diatomiques NO et NO<sup>+</sup>. Selon que l'on conçoit le complexe  $\pi$  [benzène,NO]<sup>+</sup> comme l'interaction de NO<sup>+</sup> avec le benzène, ou des deux radicaux NO<sup>•</sup> et benzène<sup>+•</sup>, la fréquence d'élongation du NO du complexe  $\pi$  [benzène,NO]<sup>+</sup> est intermédiaire entre celle de NO et NO<sup>+</sup>. Nous observons une bande IRMPD à  $1963\text{ cm}^{-1}$ , soit à une fréquence proche de celle de NO, ce qui semble indiquer que le complexe  $\pi$  [benzène,NO]<sup>+</sup> peut être vu comme NO interagissant avec le cation benzène<sup>+•</sup>. Le rapport expérience/théorie pour NO (0.947) est très proche de celui obtenu pour NO<sup>+</sup> (0.941). Le facteur d'échelle le plus adéquat pour le complexe  $\pi$  [benzène,NO]<sup>+</sup> semble être légèrement inférieur (0.927), mais les valeurs sont cependant très proches.

Espèce	mode IR <sup>a</sup>	Exp. IR	Exp. IRMPD <sup>e</sup>	Théorie <sup>f</sup>	Théorie * <b>.98</b> <sup>g</sup>	Rapport Exp./Théo.
benzène	$\sigma_{\text{CC}},\beta_{\text{CH}}$	1486 <sup>b</sup>		1511 (14)	1481	0.983
benzène-d <sub>6</sub>	$\sigma_{\text{CC}},\beta_{\text{CD}}$	1335 <sup>b</sup>		1358 (2)	1331	0.983
NO	$\sigma_{\text{NO}}$	1876 <sup>c</sup>		1981 (46)	1941	0.947
NO <sup>+</sup>	$\sigma_{\text{NO}}$	2344 <sup>d</sup>		2490 (31)	2440	0.941
[benzène,NO] <sup>+</sup>	$\sigma_{\text{CC}},\beta_{\text{CH}}$		1467 (0.06)	1501 (64)	1471	0.977
[benzène,NO] <sup>+</sup>			1742 (~0.004)			
[benzène,NO] <sup>+</sup>	$\sigma_{\text{NO}}$		1963 (1.00)	2117 (1220)	2075	0.927
[benzène,NO] <sup>+</sup>			2040 (0.16)			
[benzène-d <sub>6</sub> ,NO] <sup>+</sup>	$\sigma_{\text{CC}},\beta_{\text{CD}}$		1313 (0.04)	1339 (38)	1312	0.981
[benzène-d <sub>6</sub> ,NO] <sup>+</sup>			1743 (~0.004)			
[benzène-d <sub>6</sub> ,NO] <sup>+</sup>	$\sigma_{\text{NO}}$		1950 (1.00)	2116 (1217)	2074	0.922

*Tableau 2 - Principaux modes du [benzène,NO]<sup>+</sup> et d'espèces modèles entre 1100 et 2400 cm<sup>-1</sup>. Les fréquences sont données en cm<sup>-1</sup>.<sup>a</sup>  $\beta$  = in plane bend;  $\sigma$  = stretch. <sup>b</sup> Ref. [33]. <sup>c</sup> Ref. 29. <sup>d</sup> Refs. [34], [35]. <sup>e</sup> Les efficacités relatives de dissociation IRMPD sont données entre parenthèses. <sup>f</sup> B3LYP/6-311+G\*\*. Sans correction des fréquences. Les (intensités IR) sont en km.mol<sup>-1</sup>. <sup>g</sup> Fréquences corrigées d'un facteur 0.98.*

### III-3-c. Bandes harmoniques : intensités bien prédites.

On remarque que les intensités relatives des différentes bandes sont bien reproduites par les calculs B3LYP/6-311+G\*\*. Ceci corrobore les études de Schlegel [9, 30] montrant que les calculs utilisant des fonctionnelles hybrides avec une base de qualité triple- $\zeta$  polarisée (Sadlej-pVTZ) sont parmi les meilleurs pour reproduire les intensités et les positions des bandes infrarouges expérimentales. L'accord en termes d'intensité entre calculs et spectres IRMPD peut être généralisé à la grande majorité des expériences IRMPD effectuées à CLIO, mais également à FELIX. Cet accord est d'autant plus remarquable que la dissociation est

induite par un processus d'absorption multiple de photons, *a priori* difficile à comparer aux spectres d'absorption à un photon calculés. Malgré cet accord, il faut rester prudent quant aux interprétations basées sur les intensités de fragmentation.

### III-3-d. Deux petites bandes d'absorption non attribuées

La double correction permet d'attribuer correctement les pics d'absorption principaux. Mais l'apparition, d'une part, d'un épaulement à  $2040\text{ cm}^{-1}$ , à droite de la bande d'étirement du NO, et, d'autre part, d'un petit pic d'absorption très faible à  $1742\text{ cm}^{-1}$ , pose toujours question. Nous proposons ici deux pistes pour essayer d'expliquer ces deux observations. La première fait l'hypothèse qu'il s'agit de bandes de combinaisons. Il pourrait aussi s'agir de la signature de la présence d'ions possédant une seconde structure dans le piège. Cependant l'examen des spectres infrarouges calculés pour les différents isomères suggère que cette hypothèse est très improbable.

#### 1) Epaulement à $2040\text{ cm}^{-1}$

Le calcul harmonique est satisfaisant pour interpréter les principaux éléments de nos spectres infrarouges expérimentaux. Cependant, dans le cas des complexes  $\pi$  [benzène,NO]<sup>+</sup>, il ne suffit pas pour expliquer l'épaulement observé à  $2040\text{ cm}^{-1}$  à droite de la bande d'étirement du NO. Comme dans le cas des dimères protonés mentionnés dans la section précédente, [Br<sup>-</sup>H<sup>+</sup>Br<sup>-</sup>] [19] et H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> [14], mais également dans le cas de l'anion [Cl<sup>-</sup>,H<sub>2</sub>O] [22, 23], on peut penser à une bande de combinaison. En effet, le complexe  $\pi$  [benzène,NO]<sup>+</sup> le plus stable possède des modes de vibration très bas en énergie, correspondant à la rotation interne du NO par rapport au cycle aromatique. Ainsi, le mode de pliage de NO par rapport au cycle a une fréquence de  $64\text{ cm}^{-1}$ , très proche des  $77\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent à l'écart entre les deux bandes expérimentales à  $1963$  et  $2040\text{ cm}^{-1}$ . Nous serions donc tentés d'attribuer l'épaulement à une combinaison des modes de vibration du NO, l'étirement et le pliage. Ceci d'autant plus que ces modes sont *a priori* fortement couplés puisqu'ils sont tous deux localisés sur le NO. Nous avons confronté cette hypothèse à une expérience complémentaire sur le complexe perdeutééré [benzène-d<sub>6</sub>,NO]<sup>+</sup>. Si la bande localisée à  $2040\text{ cm}^{-1}$  résulte d'une combinaison de l'étirement du NO avec un mode de rotation interne du NO, le spectre du [benzène-d<sub>6</sub>,NO]<sup>+</sup> autour de  $2000\text{ cm}^{-1}$  ne devrait pas être affecté par la deutération.

Le complexe perdeutééré est synthétisé à partir de benzène-d<sub>6</sub>, en suivant la même séquence que pour [benzène-h<sub>6</sub>,NO]<sup>+</sup>. Le spectre IRMPD obtenu (*Figure 8*) présente deux bandes principales à  $1313$  et  $1950\text{ cm}^{-1}$ , ainsi que la petite bande à  $1743\text{ cm}^{-1}$  qu'on avait déjà vu sur le spectre IRMPD du [benzène-h<sub>6</sub>,NO]<sup>+</sup>. Le spectre théorique est en aussi bon accord

avec les bandes principales que pour le composé non deutéré. En effet, après deutération, la bande du benzène est nettement décalée vers le rouge ( $1313\text{ cm}^{-1}$  au lieu de  $1467\text{ cm}^{-1}$ ), en accord avec le calcul qui prévoit la bande  $\nu_{19}$  du [benzène- $\text{d}_6$ ,NO] $^+$  à  $1339\text{ cm}^{-1}$ . La bande d'étirement du NO quant à elle n'est presque pas affectée par la deutération, et reste quasiment à la même position,  $2116\text{ cm}^{-1}$  par rapport à  $2117\text{ cm}^{-1}$  pour le complexe non deutéré. Cependant, l'épaule observé pour [benzène- $\text{h}_6$ ,NO] $^+$  n'est pas vu sur le spectre du [benzène- $\text{d}_6$ ,NO] $^+$ . Par conséquent la deutération a eu un effet, et si la bande est malgré tout une bande de combinaison, il ne s'agit pas de celle proposée. En effet, elle doit nécessairement impliquer au moins un mode de vibration du benzène, sensible à la deutération.

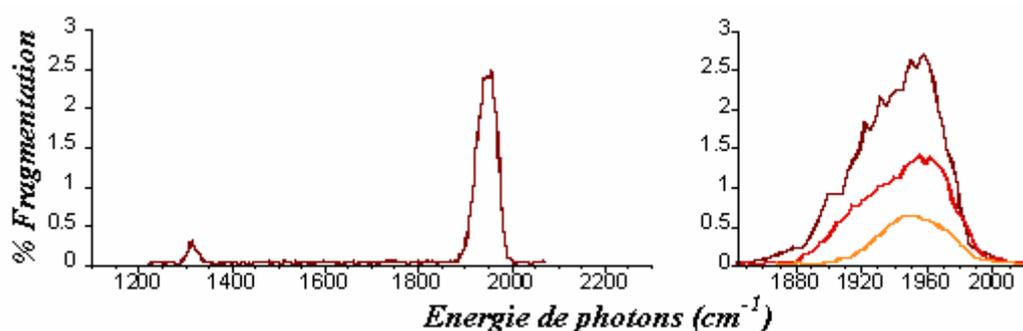


Figure 8 - Spectre IRMPD du [benzène- $\text{d}_6$ ,NO] $^+$ , à gauche, et à droite, profil asymétrique de la bande principale pour trois puissances laser différentes : 1000 (brun), 500 (rouge) et 250 mW (orange).

On remarque par ailleurs que les facteurs de correction à appliquer aux fréquences calculées de [benzène- $\text{d}_6$ ,NO] $^+$  sont les mêmes que ceux déterminés pour [benzène- $\text{h}_6$ ,NO] $^+$ . L'effet de la deutération sur les bandes principales est bien reproduit, ce qui confirme notre attribution des bandes du complexe  $\pi$  [benzène,NO] $^+$ .

## 2) Bande à $1745\text{ cm}^{-1}$

On remarque que suite à la deutération, la petite bande IRMPD à  $1743\text{ cm}^{-1}$  n'a pas été affectée. Il pourrait s'agir ici aussi d'une bande de combinaison, mais alors entre modes n'impliquant pas d'atomes d'hydrogène, pour être insensible à la deutération.

Une autre hypothèse peut être proposée. En effet, aucune transition n'est observable dans cette zone pour aucun des complexes  $\pi$  [benzène,NO] $^+$ . En revanche, le spectre théorique du nitrosobenzène para-protoné (Figure 9) présente sa plus forte résonance à  $1745\text{ cm}^{-1}$ . Cette transition correspond à l'étirement du NO, bien plus bas en énergie quand il est lié de manière covalente au cycle aromatique que dans la géométrie du complexe  $\pi$ . L'attribution de cette bande de dissociation à l'étirement du NO propre à un complexe  $\sigma$  serait cohérente avec le

fait que cette résonance n'est pas sensible à la deutération du benzène. Cependant le nitrosobenzène para-protoné est la structure la plus haute en énergie, plus de  $140 \text{ kJ.mol}^{-1}$  au dessus du composé le plus stable (*Tableau 1*). Il est par conséquent très peu vraisemblable que l'observation de cette faible résonance à  $1742 \text{ cm}^{-1}$  traduise la présence, même en très faible proportion, de la structure nitrosobenzène protoné au sein du piège. En effet, jusqu'à présent, on n'a observé de mélange de plusieurs structures pour un ion piégé que dans le cas des tautomères très proches en énergie ( $< 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) des bases nucléiques protonées [2].

### III-4. Spectroscopie du nitrosobenzène protoné

#### III-4-a. Spectre IRMPD

L'observation du spectre IRMPD du  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}]^+$  (*Figure 9*) préparé par protonation du nitrosobenzène au sein du piège radiofréquence apporte quelques informations complémentaires aux expériences précédentes. Le spectre expérimental présente une bande principale à  $1456 \text{ cm}^{-1}$ , et un ensemble de bandes d'absorption moins intenses à 980, 1180, 1252, 1350 et  $1545 \text{ cm}^{-1}$ . La comparaison avec les spectres théoriques montre qu'à une énergie de photons inférieure à  $1400 \text{ cm}^{-1}$ , les bandes IRMPD sont parfaitement assignées par le calcul. En revanche, l'accord est un peu moins bon pour la bande principale à  $1456 \text{ cm}^{-1}$  et calculée à  $1533 \text{ cm}^{-1}$ .

L'analyse des modes normaux montre que les vibrations actives dans la gamme  $1450\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$  résultent du couplage des modes locaux : étirements du NO, des CC, pliages des CH, etc. Néanmoins il est possible de conclure que la structure observée est sans aucun doute la structure protonée sur le site le plus basique à savoir l'azote. Il s'agit de la structure la plus stable, ce à quoi on pouvait s'attendre compte tenu de l'utilisation d'une source Electrospray, technique reconnue pour mettre en phase gazeuse et ioniser des espèces présentes en solution échantillons de manière douce [36].

Dans ce qui suit, on se concentre sur le calcul du spectre infrarouge dans la gamme  $1450\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$ . En effet, comme nous venons de le voir, le spectre IRMPD ne présente qu'une bande fine à  $1456 \text{ cm}^{-1}$ , alors que le calcul B3LYP conduit à un spectre d'absorption infrarouge riche dans la gamme  $1450\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$ . L'analyse des modes normaux montre que la bande calculée la plus intense ( $1533 \text{ cm}^{-1}$ ) présente une forte composante d'étirement du NO. Compte tenu des facteurs de correction appliqués dans le cas du complexe  $[\text{benzène,NO}]^+$  (0.93 pour l'élongation du NO, 0.98 pour les modes de déformation du benzène), la participation importante du NO dans cette transition pourrait expliquer que le facteur de correction « standard » de 0.98 soit plus important pour cette bande.

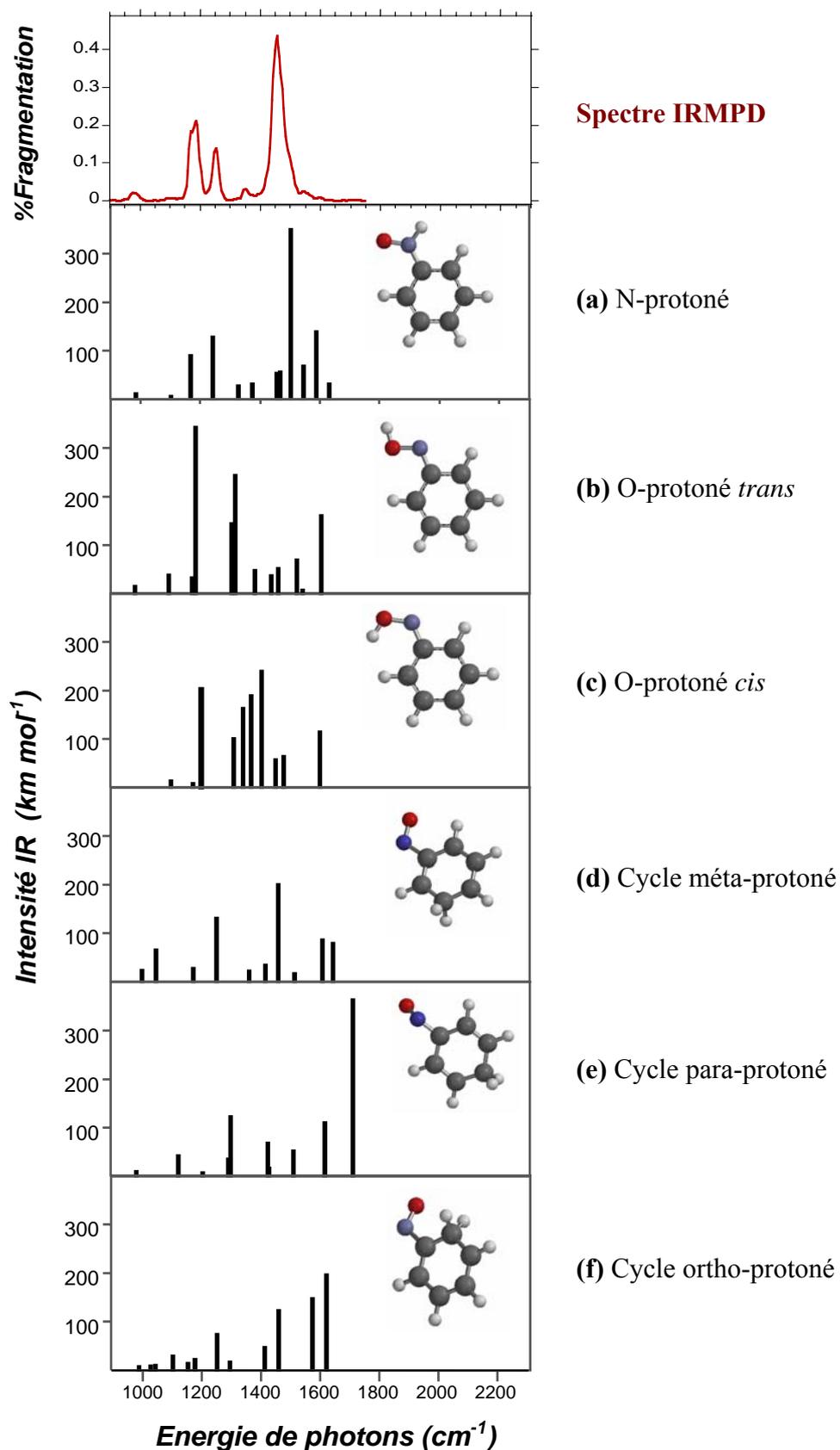


Figure 9 - Spectre IRMPD du nitrosobenzène protoné (en haut), et spectres infrarouges des structures possibles, soit par ordre d'énergie croissante de (a) le composé le plus stable, N-protoné, à (f) le composé protoné sur le cycle, en ortho du NO.

En effet, le rapport entre la position expérimentale et la position calculée vaut dans ce cas 0.95, ce qui est un facteur d'échelle intermédiaire entre celui du NO et celui du benzène. Intuitivement, cette valeur moyenne correspond bien à une bande résultant elle-même d'un mélange de modes du NO et du cycle benzénique.

### III-4-b. Prédiction du spectre infrarouge

La comparaison entre le spectre expérimental IRMPD du complexe nitrosobenzène protoné et les spectres théoriques permet certes d'identifier la structure de l'ion, celle dans laquelle le proton est lié à l'azote. Cependant il est surprenant de n'observer qu'une bande IRMPD relativement fine à  $1456\text{ cm}^{-1}$ , alors que le calcul prédit une bande large avec un épaulement sur la droite jusqu'à environ  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Toutes les structures ont été optimisées et les calculs de fréquence effectués au niveau B3LYP/6-311+G\*\*. On peut se demander ce que sont l'influence de la taille de la base de gaussiennes, l'influence de la fonctionnelle de la densité, ainsi que l'importance et la validité des corrections anharmoniques obtenues avec Gaussian.

Une étude spécifique de Schlegel, que nous avons mentionnée plus haut, tend à montrer que l'utilisation d'une fonctionnelle hybride pour les calculs d'optimisation de géométrie et l'évaluation des fréquences harmoniques, affectées *a posteriori* d'une correction différenciée selon le type de vibration, donnait de très bons résultats [9, 30]. Dans le cas présent, nous avons également constaté de manière générale que la fonctionnelle hybride B3LYP, utilisée de manière standard avec une base de qualité égale ou supérieure à double- $\zeta$  polarisée, permettait de reproduire nos spectres IRMPD.

#### 1) Plusieurs méthodes et niveaux de calcul harmonique

Dans le cas du complexe  $\sigma$  nitrosobenzène protoné, nous avons comparé les spectres infrarouges théoriques obtenus avec la fonctionnelle non-hybride BLYP, et les fonctionnelles hybrides B3LYP, B3PW91 et B3P86, avec la base restreinte double- $\zeta$  6-31G\* (Figure 10, d-g). On voit que les fonctionnelles hybrides conduisent à des spectres très proches, avec des intensités relatives presque identiques, et des positions seulement légèrement décalées les unes par rapport aux autres. La fonctionnelle non hybride BLYP produit quant à elle un spectre assez différent, mais étonnamment en assez bon accord avec le spectre expérimental. Cela est d'autant plus étonnant que, d'après notre expérience antérieure, les spectres infrarouges BLYP sont généralement de moins bonne qualité que les spectres B3LYP.

Nous avons également comparé la méthode perturbative MP2 à B3LYP, en utilisant la base étendue 6-311++G\*\*, de qualité triple- $\zeta$  polarisée et augmentée de fonctions diffuses sur

tous les atomes (Figure 10). Le spectre MP2 conduit lui aussi à des intensités très différentes des calculs B3LYP, mais ne permet pas une comparaison satisfaisante avec l'expérience.

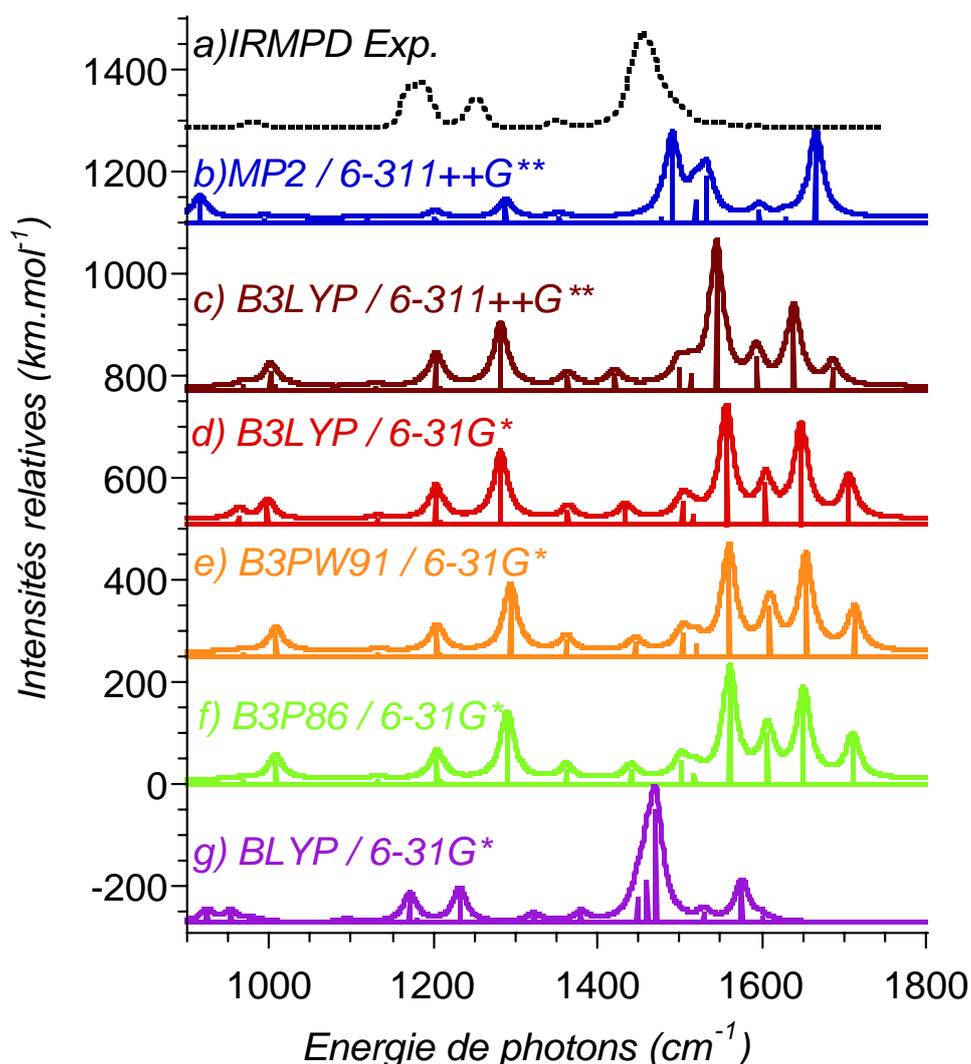


Figure 10 - Spectre IRMPD du nitrosobenzène N-protoné (a), suivi des spectres infrarouges obtenus à différents niveaux de calcul. Comparaison des spectres MP2 (b) et B3LYP (c) avec une base étendue; comparaison des spectres B3LYP avec la base étendue (c) et une base plus restreinte (d). Enfin, comparaison des spectres B3LYP (d), B3PW91 (e) et B3P86 (f) et BLYP (g) avec la base double- $\zeta$ .

De ces différents calculs, nous pouvons déduire que, si le niveau de calcul MP2 est suffisamment élevé, la base 6-311++G\*\* triple- $\zeta$  polarisée n'est pas suffisante pour atteindre la convergence. Par conséquent il serait trop coûteux en temps de calcul d'augmenter la taille de la base pour rendre le calcul MP2 suffisant. Un bon compromis en terme de temps de calcul et de qualité du spectre infrarouge produit semble donc être, dans la plupart des cas, l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP, avec une bonne base, au moins double- $\zeta$  polarisée. Enfin, la fonctionnelle non hybride BLYP, qui n'est d'habitude pas adaptée à la

modélisation des spectres infrarouges, semble en l'occurrence appropriée, ce qui laisse penser qu'elle ne doit pas être d'office écartée pour des calculs de spectre infrarouge.

En ce qui concerne la taille de la base à utiliser, nous nous rendons compte que l'utilisation d'une base modeste de qualité double- $\zeta$  comme 6-31G\* ne conduit pas à un spectre radicalement différent de celui obtenu avec une base étendue comme 6-311++G\*\* (Figure 10 c,d). Les modes propres restent les mêmes, et les positions comme les intensités relatives changent peu. On peut donc, dans un premier temps, se faire assez rapidement une bonne idée des positions des bandes de vibration, ainsi que de leurs intensités relatives, en menant un calcul B3LYP avec une base plus restreinte.

## 2) Calculs anharmoniques avec le logiciel Gaussian03

Le logiciel Gaussian permet de prendre en compte une partie des couplages entre modes, en évaluant successivement tous les couplages deux à deux des modes « normaux ». Cependant, compte tenu de la lourdeur du procédé, il est impossible de mener un tel calcul avec une base étendue dans un temps de calcul raisonnable. Nous avons utilisé donc mené un calcul anharmonique B3LYP avec la base modeste 6-31G\* (Figure 11).

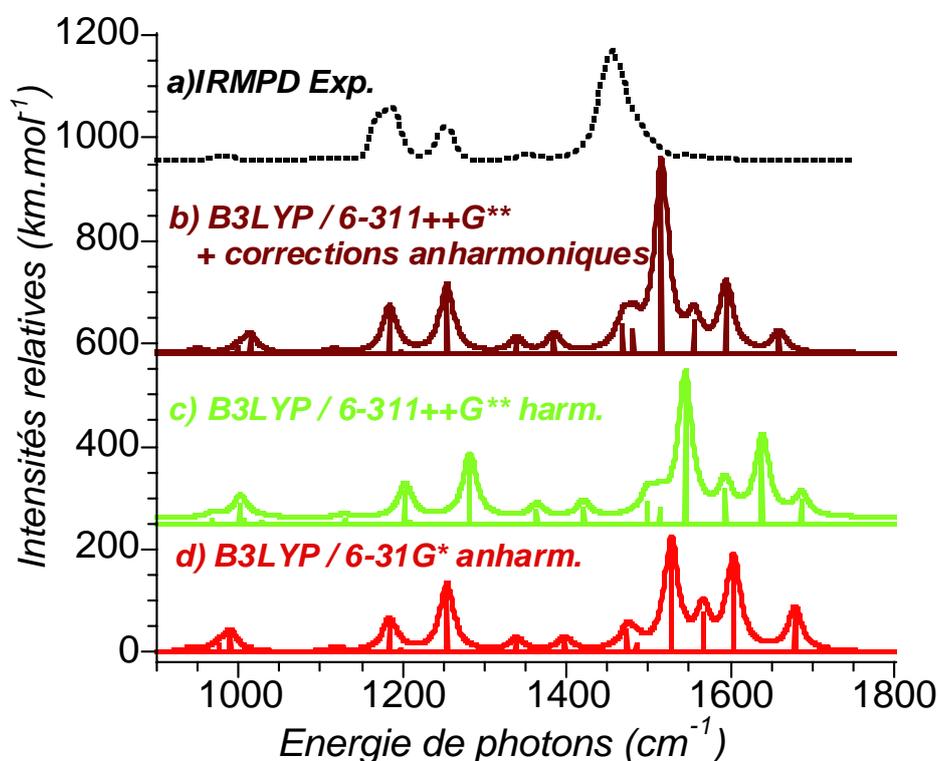


Figure 11 - Spectre IRMPD du nitrosobenzène N-protoné (a). De bas en haut, le spectre anharmonique (Gaussian03 [1]) B3LYP avec la base restreinte 6-31G\* (d), suivi du spectre harmonique B3LYP/6-311++G\*\* (c), puis du même spectre harmonique auquel ont été appliquées des corrections anharmoniques bande à bande (b).

De manière prévisible, les bandes anharmoniques sont décalées assez nettement vers le rouge par rapport au calcul harmonique. Cependant, comme le calcul harmonique avec la base restreinte conduit aux mêmes modes propres que la base étendue, on peut appliquer bande à bande au calcul en base étendue, B3LYP/6-311++G\*\*, les facteurs de correction anharmonique extraits de la comparaison entre les calculs harmonique et anharmonique avec la base 6-31G\* (Figure 11). De cette manière, on obtient une meilleure comparaison du spectre simulé avec l'expérience.

### III-5. Conclusion

En conclusion, on peut retenir que les calculs de fréquences dans l'approximation harmonique avec la fonctionnelle hybride B3LYP semblent être un bon compromis, avec une base de qualité double- $\zeta$  polarisée ou davantage. Les spectres ainsi obtenus reproduisent de manière satisfaisante les principales bandes des spectres IRMPD des complexes  $\pi$  [benzène,NO]<sup>+</sup> et nitrosobenzène protoné. La comparaison avec l'expérience est d'autant plus favorable que l'on adopte des facteurs d'échelle adaptés à chaque type de vibration, comme le double facteur d'échelle du type Schlegel *et al.*. Ces facteurs d'échelle correspondent typiquement à une correction plus importante pour les modes d'étirements (0.94-0.95) que pour les modes de déformations dans la gamme d'énergie inférieure à 1800 cm<sup>-1</sup> (0.98).

Cependant, malgré ce bon accord général, il peut rester quelques bandes dont la largeur ou les épaulements rendent l'attribution difficile. Il est difficile de conclure sur l'origine de ces bandes, qui pourraient par exemple provenir de bandes de combinaisons. Un effet anharmonique pourrait également venir élargir les transitions harmoniques. De ce point de vue, la prise en compte de l'anharmonicité au niveau des calculs Gaussian vise à améliorer l'évaluation des fréquences de vibration calculées dans l'approximation harmonique. Ces corrections améliorent notablement l'accord entre le spectre IRMPD et les spectres théoriques. Cette technique est relativement lourde du point de vue du temps de calcul, mais on peut malgré cela évaluer l'effet de l'anharmonicité sur un spectre obtenu à haut niveau de calcul en comparant les calculs harmoniques et anharmoniques effectués avec une petite base, puis en appliquant bande à bande les facteurs d'échelle au calcul effectué avec une base étendue.

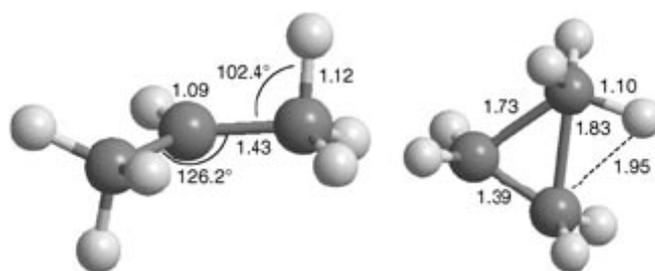
## IV. Le carbocation isopropyle C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>

### IV-1. Formation des ions et présentation des structures

La structure du carbocation C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> a fait l'objet d'une étude en collaboration avec le groupe de S. Fornarini de l'université « La Sapienza » de Rome [37]. Les carbocations sont

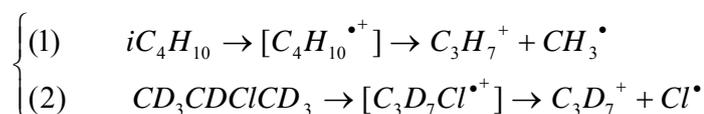
impliqués dans un très grand nombre de réactions chimiques dont les plus connues sont certainement les substitutions nucléophiles  $S_N1$ . Nous souhaitons apporter des éléments spectroscopiques concernant la structure la plus stable du carbocation  $C_3H_7^+$  en phase gazeuse. Dans les conditions de phase gazeuse, où l'ion est sans interaction avec un contre ion ou le solvant, ses propriétés intrinsèques sont sondées.

Cette espèce  $C_3H_7^+$  a fait l'objet de nombreuses études expérimentales en phase condensée (en solution superacide [38] ou en matrice [39]), mais aussi d'études théoriques pour caractériser la structure la plus stable [40]. Les deux structures les plus stables correspondent au cation isopropyle de symétrie  $C_2$  d'une part et, d'autre part, au cyclopropane protoné (*Figure 12*). Cette dernière structure est plus haute en énergie ( $33.5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), et nous verrons qu'elle ne semble pas présente en phase gazeuse.



*Figure 12 - Les deux structures du carbocation  $C_3H_7^+$ , optimisées par B3LYP/cc-pVTZ : l'isopropyle et le cyclopropane protoné. Les distances sont en angströms et les angles en degrés.*

Le cation  $C_3H_7^+$  est formé au sein du piège FT-ICR MICRA par ionisation électronique de l'isobutane qui, suivant l'ionisation, perd  $CH_3^\bullet$ . L'équivalent deutéré  $C_3D_7^+$  est produit par ionisation électronique d'un dérivé halogéné du propane, le 2-chloropropane- $d_7$ , par perte du chlore.



Quelle que soit la voie de formation, les ions peuvent se relaxer pendant 1.5 s dans le piège à pression assez élevée,  $10^{-6}$  torrs. Après ce temps de relaxation, les ions sont irradiés 2 secondes avec le faisceau infrarouge du laser à électrons libres CLIO. La fragmentation induite correspond exclusivement à la perte de  $H_2$  (ou  $D_2$ , pour le composé deutéré), qui nécessite l'apport d'environ  $250 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Cette forte énergie de fragmentation correspond à l'absorption d'une vingtaine de photons à  $1000 \text{ cm}^{-1}$  [37].

## IV-2. Spectre expérimental : une bande IRMPD inhabituellement large

## IV-2-a. Description et analyse du spectre IRMPD

Le spectre IRMPD du C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> présente une bande de dissociation unique et très large, avec un maximum entre 1180 et 1280 cm<sup>-1</sup>. Le spectre IRMPD du C<sub>3</sub>D<sub>7</sub><sup>+</sup> présente quant à lui deux bandes plus fines et bien séparées à 930 et 1354 cm<sup>-1</sup> (Figure 13). Dans les deux cas, une comparaison entre le spectre expérimental et les spectres théoriques, obtenus par un calcul de qualité B3LYP/cc-pVTZ pour les deux structures envisagées (Figure 12), permet de conclure que l'ion piégé n'a pas la structure cyclopropane protoné. D'autre part, la comparaison avec les spectres théoriques permet d'attribuer les bandes observées à l'élongation antisymétrique de liaisons CC et à la déformation antisymétrique des deux méthyles, en particulier le mouvement de cisaillement en opposition de phase sur chacun des méthyles (Tableau 3).

Description des modes vibrationnels de C <sub>3</sub> X <sub>7</sub> <sup>+</sup> , X=H,D							
	CX	CC	CX <sub>3</sub>	min. C <sub>2</sub>	TS C <sub>2v</sub>	5*3D	IRMPD
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>	-	asym	d-def (scissoring)	1207 (0.04)	1209 (0.02)		
	IP		s-def (umbrella)	<b>1284 (1.00)</b>	<b>1214 (1.00)</b>	<b>1224 (1.00)</b>	<b>1180-1280</b>
	IP	asym	d-def	1244 (0.12)	<b>1260 (0.51)</b>	<b>1268 (0.61)</b>	
				1438 (0.15)	1428 (0.15)	<b>1424 (0.69)</b>	
				1483 (0.08)	1474 (0.10)	1468 (0.22)	
C <sub>3</sub> D <sub>7</sub> <sup>+</sup>				1543 (0.20)	1547 (0.16)	1545 (0.03)	
	IP	asym str	d-def (asym scis)	<b>935 (0.76)</b>	<b>914 (0.85)</b>	<b>921 (1.00)</b>	<b>930 (1.00)</b>
				974 (0.07)	944 (0.10)	945 (0.16)	
				983 (0.04)	982 (0.09)	980 (0.06)	
	IP	asym str	d-def	1034 (0.02)	1050 (0.04)	1040 (0.01)	
			<b>1412 (1.00)</b>	<b>1408 (1.00)</b>	<b>1417 (0.10)</b>	<b>1354 (0.33)</b>	

Tableau 3 – Bandes d'absorption des cations isopropyles entre 600 et 1600 cm<sup>-1</sup>. Les fréquences harmoniques (intensités relatives) sont calculées au minimum C<sub>2</sub> et à l'état de transition C<sub>2v</sub>. Les résultats du calcul dynamique 5\*3D sont également comparés aux bandes IRMPD. Les modes vibrationnels les plus intenses (en gras) sont décrits en terme de pliage C-X, d'élongation CC et de déformation des méthyles.

Plusieurs questions se posent à l'examen plus poussé des spectres IRMPD (Figure 13). Tout d'abord, comment expliquer la largeur à mi-hauteur très importante de la bande expérimentale du C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>, de l'ordre de 200 cm<sup>-1</sup>, c'est-à-dire dépassant largement les 40 à 50 cm<sup>-1</sup> observés habituellement avec le spectromètre de masse FT-ICR ? Ensuite, comment expliquer l'accord assez modeste entre la position de la bande expérimentale et les positions théoriques des bandes harmoniques au minimum C<sub>2</sub> de l'isopropyle ? Enfin, comment expliquer que ces deux caractéristiques soient observées au niveau du spectre IRMPD du C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>, mais ne se retrouvent pas sur le spectre IRMPD du C<sub>3</sub>D<sub>7</sub><sup>+</sup> ?

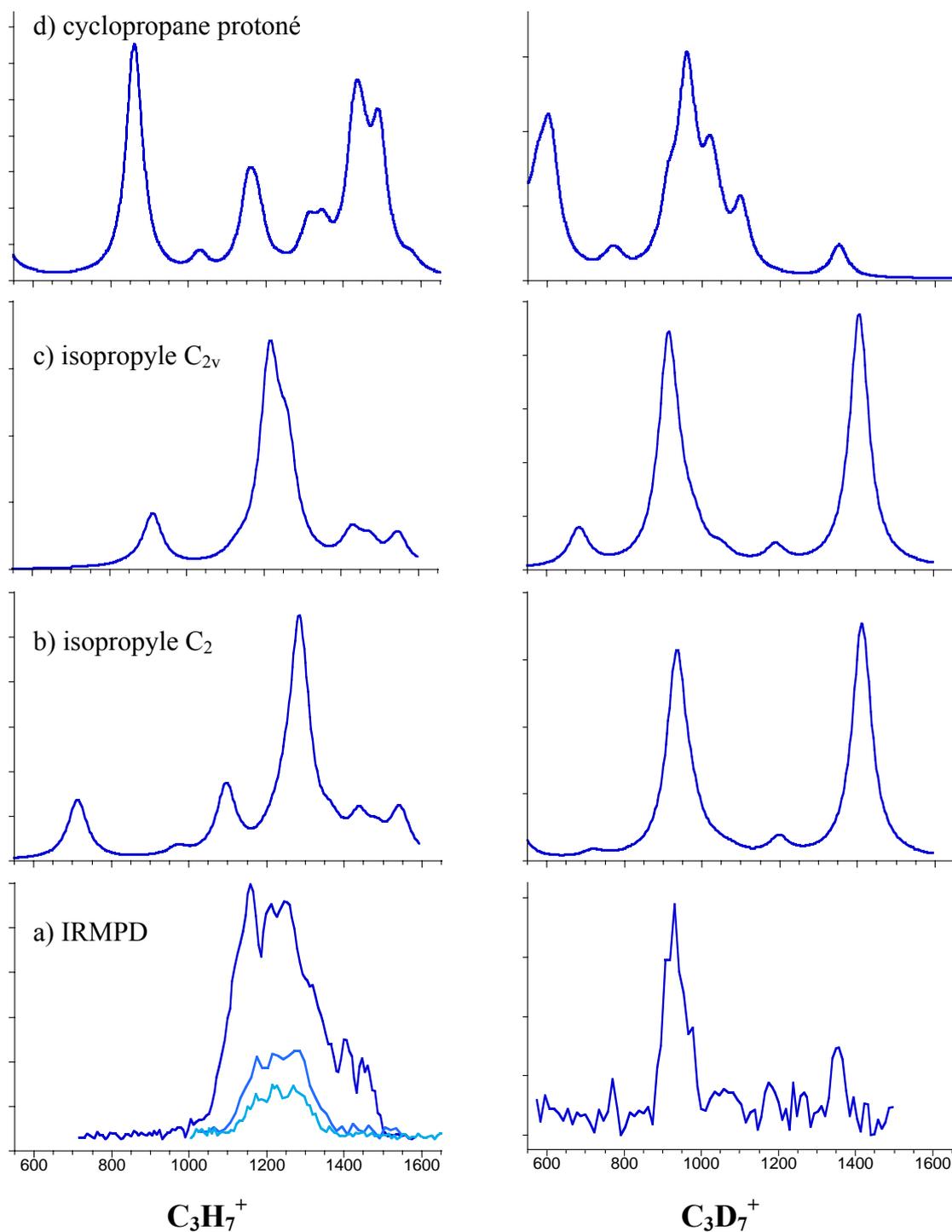


Figure 13 - Spectre IRMPD des cations  $C_3X_7^+$ , avec  $X=H/D$  (a), accompagné du spectre théorique des structures isopropyle de symétrie  $C_2$  (b), le minimum, et  $C_{2v}$  (c), un état de transition, ainsi que du spectre associé au cyclopropane $X^+$  (d).

Ni la largeur de bande du laser, de l'ordre de 5 à 10  $cm^{-1}$ , ni la dynamique du processus d'absorption multiphotonique, effets qui seraient observés également dans le cas du  $C_3D_7^+$ , ne peuvent expliquer ces observations. Un phénomène de saturation est aussi à

proscrire compte tenu de l'observation d'une bande de même profil et de même largeur avec une puissance laser divisée à deux reprises par trois (*Figure 13*). Deux hypothèses sont alors formulées. La première suggère qu'un décalage vers le rouge des bandes vibrationnelles, au fur et à mesure de l'absorption successive de photons et l'augmentation de l'énergie interne de l'ion, est à l'origine du profil de la bande observée. La seconde remet en cause la validité des calculs dans l'approximation harmonique compte tenu de la largeur et de l'anharmonicité du puits de potentiel autour du minimum  $C_2$ .

#### IV-2-b. Elargissement dû à la proximité de bandes d'absorption

Il a été observé, notamment dans le cas du système proline- $Na^+$  [41], que lorsque deux bandes d'absorption infrarouge se trouvent à proximité l'une de l'autre, les intensités relatives expérimentales peuvent être différentes de celles prédites par le calcul du spectre d'absorption. Dans le cas de proline- $Na^+$ , deux bandes proches sont prédites par le calcul. La bande calculée à  $1637\text{ cm}^{-1}$  présente une intensité théorique ( $137\text{ km.mol}^{-1}$ ) plus faible que la bande à  $1692\text{ cm}^{-1}$  ( $271\text{ km.mol}^{-1}$ ). Expérimentalement, deux bandes sont observées à  $1656$  et  $1698\text{ cm}^{-1}$ , mais le rapport d'intensité est inversé : la bande de basse fréquence (rouge) présente une intensité plus forte que la bande de fréquence élevée (bleue).

Ce phénomène pourrait s'expliquer par le fait que, compte tenu de l'anharmonicité du système, le quantum d'énergie associé à un mode de vibration diminue quand l'énergie interne de l'ion augmente. Ce phénomène est à l'origine des effets, répertoriés dans la littérature, d'élargissement et de décalage vers le rouge des bandes d'absorption issues de processus multiphotoniques [42].

Lorsque le laser est en résonance avec la bande la plus haute en énergie (*Figure 14*), au fur et à mesure de l'absorption de photons, l'énergie interne de l'ion augmente et les transitions vibrationnelles se décalent vers le rouge ; ainsi, la section efficace d'absorption diminue avec l'énergie interne. De la même manière, lorsque le laser est en résonance avec la bande de plus faible énergie, l'énergie interne de l'ion augmente. Cependant, dans ce cas, la transition de plus haute énergie est elle aussi décalée vers le rouge et peut à son tour entrer en résonance avec le laser (*Figure 14*). De cette manière, à énergie interne élevée le mode vibrationnel de plus haute fréquence « prend le relais » du mode initial de basse fréquence, et contribue à l'absorption. Ainsi, la section efficace d'absorption infrarouge augmente avec l'énergie interne de l'ion. Ce phénomène pourrait expliquer le rapport d'intensité observé, inverse de celui des bandes d'absorption infrarouge calculées.

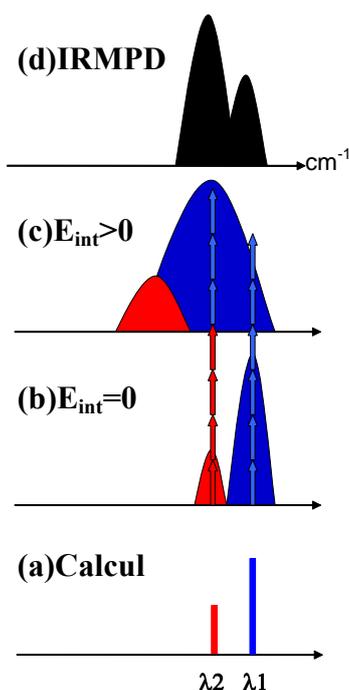


Figure 14 - Augmentation artificielle de la section efficace d'absorption à la longueur d'onde  $\lambda_2$  grâce à la participation d'une bande de fréquence plus élevée. De bas en haut : (a) fréquences théoriques calculées des modes vibrationnels, (b) sections efficaces d'absorption d'un photon à l'état fondamental, (c) sections efficaces décalées vers le rouge à énergie interne élevée, et (d) sections efficaces observées en IRMPD. En rouge et bleu les photons absorbés respectivement sur les modes initialement positionnés en  $\lambda_2$  et  $\lambda_1$ .

Dans cette hypothèse, au fur et à mesure que l'énergie interne de l'ion augmente, la vibration sondée à une énergie de photon donnée change de nature, ce qui permet au système de rester en résonance avec le laser et augmente notablement l'efficacité d'absorption et de dissociation observée à cette énergie de photon (Figure 14).

Dans le cas présent,  $C_3H_7^+$ , le spectre théorique du cation isopropyle dans sa symétrie la plus stable ( $C_2$ ) présente trois bandes d'absorption non négligeables à 1207, 1244 et 1284  $cm^{-1}$  (Figure 15). La bande la plus intense correspond à la bande à 1284  $cm^{-1}$ . Par conséquent il serait tout à fait possible que la large bande observée expérimentalement entre 1180 et 1280  $cm^{-1}$  soit le résultat d'un phénomène similaire à celui observé pour proline- $Na^+$ .

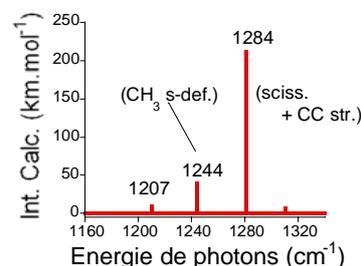


Figure 15 - Trois transitions proches pour  $C_3H_7^+$  pourraient expliquer la largeur de la bande expérimentale entre 1180 et 1280  $cm^{-1}$ .

#### IV-2-c. Structure déformable : compétition entre symétrie $C_2$ et $C_{2v}$

Une seconde hypothèse peut être formulée. En effet, la géométrie la plus stable de l'isopropyle est de symétrie  $C_2$ , correspondant à une rotation des deux fragments méthyles autour des liaisons C(H)-CH<sub>3</sub>. Cette rotation des méthyles est presque libre, et l'état de transition  $C_{2v}$ , n'est qu'environ 40  $cm^{-1}$  plus haut en énergie que les minima  $C_2$ .

On peut distinguer deux combinaisons de rotation des méthyles, le mouvement conrotatoire qui fait passer de l'état de transition  $C_{2v}$  aux minima  $C_2$ , et le mouvement

disrotatoire qui conduit à une géométrie  $C_s$ . Selon ces deux directions, le potentiel est relativement plat, ce qui pose la question de la validité d'une description harmonique des modes de vibration du système.

Une première ébauche d'interprétation peut être formulée ainsi : le potentiel étant particulièrement plat autour des minima  $C_2$ , avec un état de transition  $C_{2v}$  très bas en énergie, on peut s'attendre à ce que la fonction d'onde vibrationnelle soit délocalisée sur l'ensemble du puits de potentiel. Ainsi, comme nous l'avons suggéré [37], la structure effective du carbocation serait plutôt  $C_{2v}$  que  $C_2$ . Or le spectre infrarouge calculé au niveau de l'état de transition  $C_{2v}$  est légèrement différent des spectres  $C_2$ . En effet, l'élongation antisymétrique est significativement décalée vers le rouge, à  $1214\text{ cm}^{-1}$  (versus  $1281\text{ cm}^{-1}$ ), tandis que la déformation des méthyles est au contraire légèrement décalée vers le bleu à  $1261\text{ cm}^{-1}$  (versus  $1245\text{ cm}^{-1}$ ). Le spectre infrarouge  $C_{2v}$  est globalement en meilleur accord avec l'expérience [37], et la superposition des deux spectres infrarouges  $C_2$  et  $C_{2v}$  paraît mener à un compromis très acceptable en terme de positions et d'intensités relatives des calculs par rapport au spectre IRMPD.

### IV-3. Nécessité de dépasser l'approximation harmonique.

Si la surface de potentiel est plate et le paquet d'onde délocalisé au fond du puits, la description harmonique du potentiel n'est pas adaptée, et les calculs dans l'approximation harmonique ne conviennent plus. Nous avons par conséquent essayé de reproduire le spectre infrarouge expérimental par des calculs de chimie quantique dépassant l'approximation harmonique.

#### IV-3-a. Définition de l'approximation harmonique

Le calcul de spectre infrarouge dans l'approximation harmonique correspond à deux approximations. La première est de considérer que le potentiel est quadratique. Mais la seconde approximation est tout aussi importante pour le calcul des transitions vibrationnelles. Celle-ci suppose que le moment dipolaire varie linéairement avec l'amplitude de la déformation selon chaque mode vibrationnel. En faisant ces deux approximations, seules les transitions à un quantum ( $\Delta v=1$ ) sont autorisées, et aucun effet d'anharmonicité ni de couplages entre modes vibrationnels n'est pris en compte. Ainsi, les bandes de combinaison et les harmoniques, comme on peut penser en observer dans le cas des systèmes  $H_5O_2^+$ ,  $[Cl^-,H_2O]$  et  $[benzène,NO]^+$ , ne peuvent être prédites dans le cadre de cette approximation.

### IV-3-b. Plusieurs méthodes pour dépasser l'approximation harmonique

Deux grandes méthodes de calcul peuvent être utilisées pour dépasser l'approximation harmonique. Comme il s'agit de prendre en compte le mouvement des noyaux de manière plus explicite, on parle de méthode de dynamique. Ce sont essentiellement des techniques de propagation, ou des techniques de résolution de l'équation de Schrödinger pour des états stationnaires.

#### 1) Propagation de paquet d'onde

Parmi les techniques de propagation, il y a la propagation de paquets d'ondes, ce qui suppose le calcul préalable d'une surface de potentiel. La caractéristique de cette technique, qui la rend inadaptée au calcul de spectroscopie infrarouge, est la lenteur de la propagation. En effet, le pas de temps typique des propagations quantiques de paquets d'ondes est de l'ordre du dixième de femtoseconde. Cette technique est adaptée à l'étude de phénomènes ultrarapides comme la dissociation sur une surface de potentiel répulsive [43], ou le changement de surface électronique au niveau d'une intersection conique [44]. Nous avons envisagé d'utiliser cette technique pour étudier le transfert d'énergie rapide par IVR au sein d'une espèce irradiée, avec un temps caractéristique inférieur à la nanoseconde. En revanche, ces temps sont trop courts pour extraire avec une précision suffisante des informations sur les spectres vibrationnels, qui impliquent des transitions à faible énergie, typiquement inférieures à  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Il est possible d'augmenter la taille des pas d'intégration, mais cette technique de propagation quantique, assez lourde en temps de calcul, n'est vraiment pas adaptée pour reproduire un spectre infrarouge.

#### 2) Trajectoires classiques et dynamique Car-Parrinello

Les autres techniques de propagation sont des calculs de trajectoire classique, avec des pas de temps plus grands. Cependant, les effets quantiques sont pris en compte après coup par le biais de corrections délicates à mettre en oeuvre. Parmi ces techniques dites de dynamique classique, il y a la dynamique classique *ab initio*. Il s'agit de calculer l'énergie du système par une méthode *ab initio* en chaque point de la trajectoire classique. L'inconvénient majeur de ces techniques est que le temps de calcul *ab initio* devient très long et prohibitif lorsque la dimension des systèmes croît.

De manière à contourner cette difficulté, la dynamique classique Car-Parrinello propose de propager en même temps la fonction d'onde électronique. Ainsi, la fonction d'onde électronique est convergée à chaque pas de temps à partir du résultat de la propagation de la fonction d'onde précédente, ce qui fait gagner un temps considérable sur le calcul *ab*

*initio*. Or, comme dans toute propagation, il faut que le pas de temps soit très petit par rapport aux temps caractéristiques du système. Ainsi, pour propager la fonction d'onde électronique, il faudrait des pas de temps beaucoup plus petits que ceux nécessaires aux trajectoires des noyaux, enlevant l'intérêt de cette technique de dynamique classique. Afin de contourner ce problème, un autre principe de la dynamique Car-Parrinello est d'attribuer artificiellement une masse importante aux électrons pour pouvoir augmenter la taille des pas d'intégration. Afin de conserver un sens physique raisonnable à la propagation, il faut cependant que les dimensions des électrons soient petites par rapport aux plus petits atomes du système étudié, en général de l'hydrogène. Pour pouvoir augmenter davantage la masse des électrons, et donc la taille des pas d'intégration, il est commun d'utiliser les espèces deutérées. C'est pour cette raison que le spectre infrarouge du complexe eau-chlorure a été reproduit uniquement dans le cas du complexe deutéré,  $[Cl^-, D_2O]$  (Figure 6, page 95).

### 3) Résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps

Dans le cas qui nous intéresse, le cation isopropyle  $C_3H_7^+$ , nous avons adopté une méthode différente des techniques de propagation que nous venons de décrire. Au lieu de propager un paquet d'onde ou de déterminer plusieurs trajectoires classiques, nous résolvons l'équation de Schrödinger pour des états stationnaires. Faire des calculs sur des états stationnaires étant équivalent au résultat d'une propagation infinie, cette technique semblait plus adaptée ici. Par ailleurs, cette technique permet d'attribuer les transitions calculées, contrairement aux méthodes de propagation avec lesquelles il est souvent complexe d'analyser la nature des transitions du spectre, calculé par transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation. L'attribution des transitions calculées permet une interprétation structurale plus aisée du spectre expérimental.

Le seul inconvénient de cette approche est qu'il faut se restreindre, pour des questions pratiques, à un nombre réduit de dimensions. Un système comparable, le méthanol, présente lui aussi une rotation quasi libre du méthyle, et a été étudié à l'occasion de la thèse de S. Blasco au sein du groupe de Chimie Théorique du laboratoire [45, 46]. La problématique étant proche, nous sommes partis sur les mêmes bases en collaboration avec D. Lauvergnat.

#### IV-4. Calcul du spectre infrarouge après détermination des états stationnaires.

Le calcul s'effectue en plusieurs temps : on calcule d'abord la matrice Hamiltonienne, puis on la diagonalise, et la dernière étape consiste à calculer les moments de transition entre les états propres issus de la diagonalisation afin d'obtenir le spectre infrarouge.

#### IV-4-a. Calcul d'une surface de potentiel

Pour des tailles de matrice de dimension maximale 10000 par 10000, la diagonalisation (de la matrice Hamiltonienne) n'est pas un gros problème. En revanche, le calcul des éléments de la matrice Hamiltonienne prend du temps et nécessite des approximations. L'opérateur Hamiltonien peut être séparé en deux parties, la première étant l'opérateur énergie cinétique, et la seconde l'opérateur énergie potentielle. En théorie, il faudrait donc calculer, par une technique *ab initio*, la surface d'énergie potentielle sur toutes les  $(3N-6)$  dimensions du système. En pratique, sauf pour les très petits systèmes comprenant seulement 3 à 4 atomes au maximum, calculer une surface de potentiel de bonne qualité sur toutes les dimensions est irréaliste. Dans le cas du  $C_3H_7^+$ , le système contient 10 atomes soit 24 dimensions, calculer une surface d'énergie potentielle sur une petite grille de 5 points par dimension correspondrait à calculer  $5^{24}$  soit plus de  $10^{16}$  points, ce qui est tout à fait inenvisageable. A ce propos, on rappelle que la meilleure surface obtenue pour  $H_5O_2^+$  a été reconstruite par superposition de surfaces à 4 dimensions [47].

Un programme développé par D. Lauvergnat permet une alternative, et ne nécessite le calcul que d'une surface de potentiel de dimension réduite. Son principe a été bien décrit dans la thèse de S. Blasco [45]. Il s'agit de calculer une surface d'énergie potentielle à 2 dimensions, dites « actives », dimensions les moins bien décrites par une approximation harmonique, ici les deux rotations des méthyles. Ensuite, on fixe les autres dimensions du système à une valeur (typiquement leur valeur d'équilibre au minimum), c'est le modèle rigide. Une approche alternative plus sophistiquée consiste à considérer que la valeur d'équilibre de ces dimensions peut varier sur la surface d'énergie potentielle, c'est le modèle flexible. Dans le cadre de ce modèle flexible, l'ensemble des coordonnées restantes est fonction des angles de torsion des méthyles.

Enfin, il est possible de mettre en œuvre un troisième modèle dans lequel, en plus de considérer l'ensemble des coordonnées paramétrées par les angles de torsion des méthyles, on prend en compte la courbure du potentiel selon ces directions au fond du puits. Dans ces directions le potentiel est supposé quadratique. Les états propres obtenus sont des mélanges de vibrations des modes actifs, d'une part, et flexibles harmoniques d'autre part. Dans la mesure où l'approximation consiste ici à découpler les mouvements des variables actives de ceux des variables inactives du système, de la même manière que l'approximation de Born-Oppenheimer permet de découpler le mouvement des noyaux du mouvement des électrons,

on parle d'approximation « adiabatique » harmonique pour le modèle flexible (HADA, Harmonic ADiabatic Approximation) [46, 48, 49].

#### IV-4-b. Dynamique HADA appliquée au cation isopropyle $C_3H_7^+$

##### 1) Surface d'énergie potentielle restreinte

Comme nous l'avons dit plus haut, dans le cas du  $C_3H_7^+$ , nous nous sommes aperçus que la surface de potentiel était particulièrement plate dans la direction de rotations des méthyles. Nous voulons examiner si cette caractéristique influe sur la nature et la position des modes actifs dans l'infrarouge que sont l'élongation antisymétrique des CC et la déformation antisymétrique en opposition de phase des méthyles. Autrement dit nous voulons voir s'il y a un couplage entre les modes de rotation, de basse fréquence, et les modes de plus haute fréquence, observés sur le spectre IRMPD entre 800 et 1600  $cm^{-1}$ .

Pour cela, nous avons calculé la surface de potentiel à deux dimensions dans les directions de rotation des méthyles (mouvement con- et dis-rotatoire), sur une grille de 25 points par dimension, soit 625 calculs *ab initio*. Chaque méthyle était tourné par pas de  $15^\circ$  entre  $-180^\circ$  et  $180^\circ$ . Nous imposons une contrainte de manière à forcer l'équivalence de chaque hydrogène des méthyles : l'angle dièdre entre les trois hydrogènes était fixe et valait  $120^\circ$ . Chaque point était calculé à un bon niveau, utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP avec la base étendue 6-311++G\*\* triple- $\zeta$  polarisée et diffuse. En chaque point de la grille on effectuait une optimisation des coordonnées non contraintes en mode « tight », puis un calcul des constantes de force associées. Le moment dipolaire a été évalué lors du calcul de la surface de potentiel, et peut être considéré linéaire pour chacun des modes.

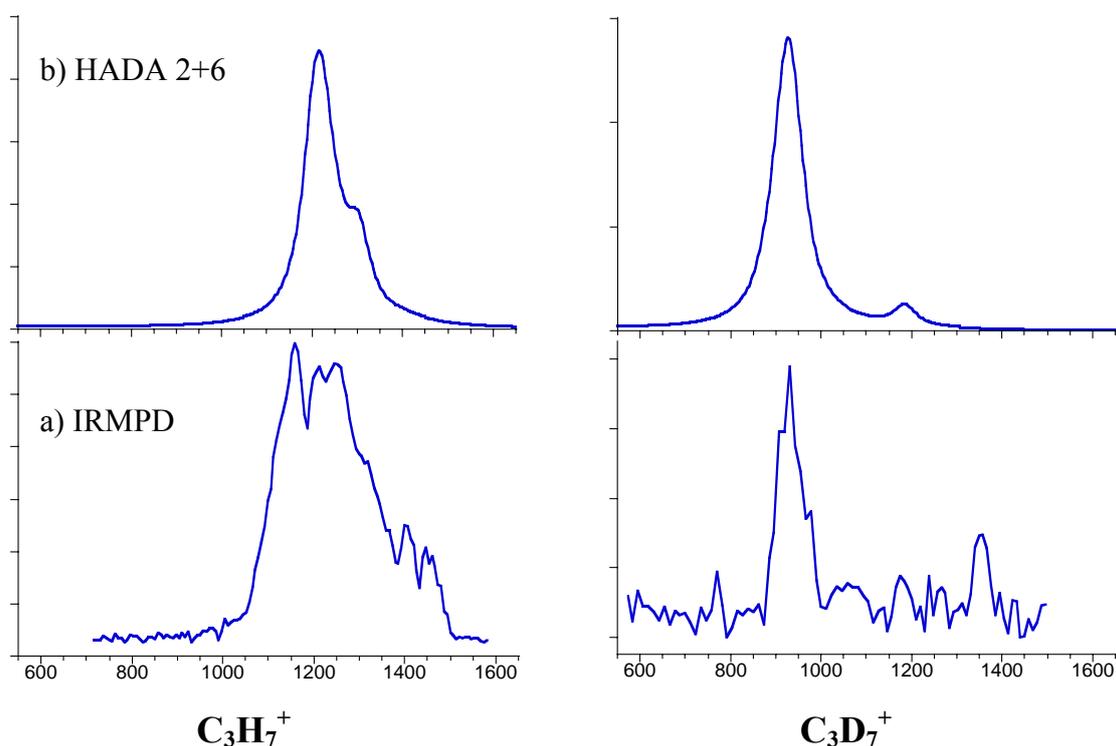
##### 2) Mise en oeuvre de la dynamique

En ce qui concerne la dynamique, les calculs de S. Blasco sur le méthanol considéraient la rotation du méthyl de manière exacte, et la totalité des onze autres modes étaient considérés dans l'approximation harmonique adiabatique (HADA). On qualifie ce type de calcul de « 1+11 » [46]. Dans le cas du  $C_3H_7^+$ , nous n'avons pas pris en compte l'intégralité des dimensions du système. Nous avons pris en compte de manière exacte les deux rotations des méthyles, et nous nous sommes limités à six autres modes pour décrire l'élongation antisymétrique des liaisons CC et les déformations des deux méthyles, ces six modes étant traités dans l'approximation harmonique adiabatique. Il s'agit donc d'un calcul de type « 2+6 ». Les seize autres modes de  $C_3H_7^+$  sont gelés.

Le résultat de cette dynamique pour  $C_3H_7^+$  et  $C_3D_7^+$  est montré sur la *Figure 16*, avec des largeurs de transition fixées à 60  $cm^{-1}$  pour aider à la comparaison au spectre expérimental

obtenu avec MICRA. La température étant fixée à 300 K, quelques bandes chaudes participent à l'élargissement de la bande.

Cette technique de dynamique restreinte est plutôt destinée à mieux décrire les deux coordonnées « actives », et la perturbation que leur apportent les autres coordonnées, dites « inactives ». Cependant, en l'occurrence, nous nous intéressons à l'élongation antisymétrique des liaisons CC et à la déformation antisymétrique des deux méthyles, dans des modes de vibrations assez fortement mélangés, et qui nécessitent la prise en compte de 6 coordonnées pour être correctement décrits. Ceci fait qu'au lieu de considérer les modes qui nous intéressent de manière exacte (coordonnées « actives »), et les modes perturbateurs, la rotation des méthyles, dans l'approximation harmonique adiabatique, nous avons procédé en sens inverse. Malgré cela, il est assez satisfaisant de constater (*Figure 16*) que le spectre du  $C_3H_7^+$  obtenu par le calcul de dynamique est plus large et se compare mieux au spectre IRMPD que le spectre harmonique, avec du simple au triple pour la bande de basse fréquence par rapport à celle de haute fréquence.



*Figure 16 - Spectre IRMPD du cation isopropyle  $C_3X_7^+$  avec  $X=H/D$  (a), suivi du spectre HADA 2+6 à 300 K avec une largeur de  $60\text{ cm}^{-1}$  (b).*

On remarque cependant que les modes vibrationnels dont on veut observer les transitions sont déterminés sur un nombre tronqué de dimensions du système (seulement 6

coordonnées « inactives »). Ceci est susceptible de dégrader la description des modes de vibration, et donc la position des transitions, par rapport au calcul harmonique. Ainsi, le spectre dynamique du C<sub>3</sub>D<sub>7</sub><sup>+</sup> présente deux bandes, dont les intensités relatives correspondent davantage aux bandes IRMPD que celles des spectres harmoniques, mais dont la position sur le spectre est moins bonne.

#### IV-4-c. Alternative : dynamique à trois dimensions

Pour éviter ce défaut, et faire en sorte d'éviter l'étape longue et fastidieuse du calcul préalable de la surface de potentiel, D. Lauvergnat a mis au point une technique de dynamique 3D « on the fly », où l'énergie potentielle est calculée en chaque point par un calcul *ab initio*, en se déplaçant selon les modes normaux harmoniques déterminés par un calcul harmonique initial au niveau de la géométrie de l'état de transition de géométrie C<sub>2v</sub>. Bien évidemment il s'agit alors uniquement de dynamique à trois dimensions, mais la description des modes vibrationnels est alors nettement meilleure. Les calculs à 3 dimensions sont effectués en prenant en compte les deux modes de rotation des méthyles, la troisième dimension correspondant à un des cinq modes propres de section efficace intense du spectre harmonique entre 600 et 1600 cm<sup>-1</sup>. En additionnant les spectres infrarouges obtenus par les calculs 3D appliqués successivement à chacun de ces cinq modes harmoniques, on obtient le spectre infrarouge (*Figure 17, b*) pour C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> et C<sub>3</sub>D<sub>7</sub><sup>+</sup>.

Les positions des cinq bandes obtenues par le calcul dynamique ne diffèrent pas beaucoup des positions des bandes harmoniques C<sub>2v</sub>. En effet, l'écart maximum observé ne dépasse pas 10 cm<sup>-1</sup> (*Tableau 3*). On peut en conclure que les rotations des méthyles sont bien découplées des autres modes, et que les modes harmoniques sont bons. En revanche, leurs intensités relatives sont fortement modifiées, de telle sorte que les spectres dynamique et harmonique sont d'apparences très différentes. Dans le cas de C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>, le spectre simulé avec une largeur de 60 cm<sup>-1</sup> à mi-hauteur présente deux bandes intenses et d'intensités voisines, alors que le spectre harmonique présentait essentiellement une bande intense, entourée de bandes d'intensité moyenne à faible (*Figure 17, b et c*). Le calcul dynamique ne reproduit pas la bande large expérimentale, mais on pourrait penser que c'est la proximité entre ces deux bandes intenses (l'élongation antisymétrique des CC et le mouvement de cisaillement des méthyles) qui est à l'origine de la largeur de la bande du C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> entre 1180 et 1280 cm<sup>-1</sup>. Dans le cas du C<sub>3</sub>D<sub>7</sub><sup>+</sup> en revanche, le mode de cisaillement est décalé vers le rouge. On n'a donc qu'une bande d'absorption infrarouge intense mais isolée à 932 cm<sup>-1</sup>. Le spectre simulé du C<sub>3</sub>D<sub>7</sub><sup>+</sup> présente deux bandes à 932 et 1417 cm<sup>-1</sup> dont les positions et surtout le rapport

d'intensité sont très proches de ce qui est observé sur le spectre expérimental : deux bandes à 930 et 1354  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 17).

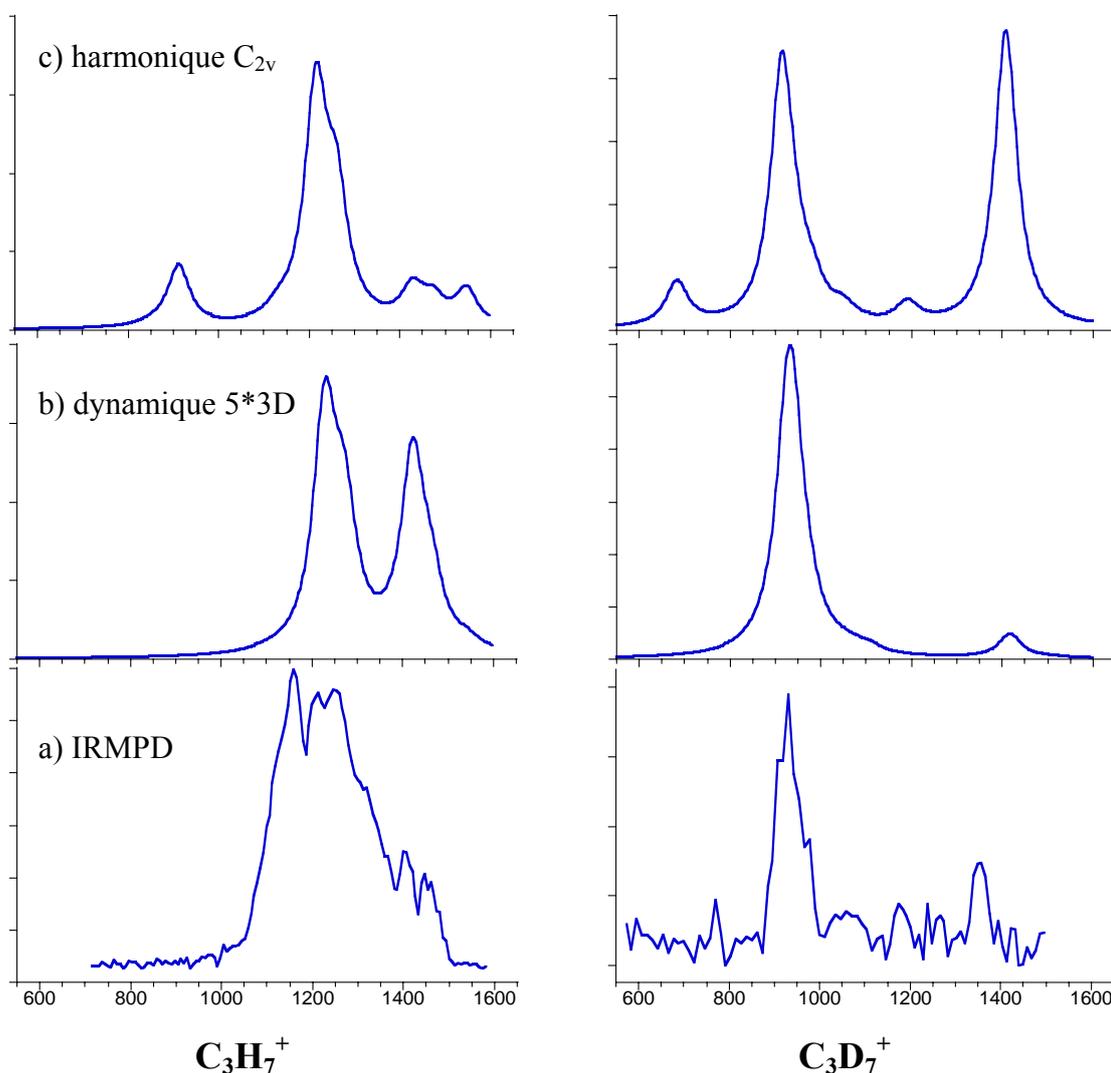


Figure 17 - Spectre IRMPD du cation isopropyle  $\text{C}_3\text{X}_7^+$  avec  $\text{X}=\text{H}/\text{D}$  (a), suivi du spectre 5\*3D à 300 K avec une largeur de  $60 \text{ cm}^{-1}$  (b). On rappelle également le spectre harmonique de la structure  $\text{C}_{2v}$  (c).

#### IV-4-d. Fonction d'onde et délocalisation

La diagonalisation de la matrice Hamiltonienne donne accès aux vecteurs propres et aux énergies propres du système dans les dimensions prises en compte. Si l'on trace la première fonction d'onde dans le double puits  $\text{C}_2$  en suivant le mouvement de rotation conrotatoire des méthyles (Figure 18), on s'aperçoit que, comme on l'avait prévu intuitivement, la fonction d'onde est délocalisée, et présente une amplitude importante, voire un maximum à  $\Phi=0$ , c'est-à-dire dans la géométrie de l'état de transition  $\text{C}_{2v}$ . Suivant cette observation, il est compréhensible que le spectre  $\text{C}_{2v}$  présente un bon accord avec l'expérience.

Mais en réalité, les constantes de forces réelles ne sont ni celles déterminées aux minima  $C_2$ , ni celles calculées au niveau de l'état de transition  $C_{2v}$  : elles sont issues des courbures sur l'ensemble du double puits de potentiel.

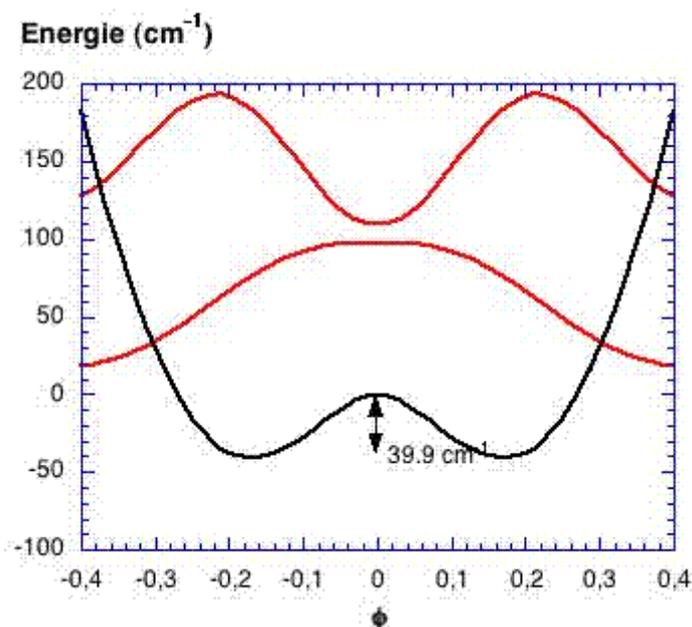


Figure 18 - Profil du puits de potentiel dans la direction de torsion des méthyles qui fait passer d'un minimum  $C_2$  à l'autre par l'intermédiaire de l'état de transition  $C_{2v}$ . La barrière entre les deux minima est très faible ( $39.9 \text{ cm}^{-1}$ ), ce qui fait que les fonctions d'onde (en rouge) des premiers niveaux de ce double-puits de potentiel sont principalement centrées sur la géométrie  $C_{2v}$ .

#### IV-5. Conclusion

Nous avons présenté deux explications possibles permettant d'améliorer la comparaison des spectres infrarouges théoriques avec les spectres expérimentaux de l'espèce  $C_3X_7^+$ , où  $X=H$  ou  $D$ .

D'une part, on peut observer une déformation des intensités relatives des bandes d'absorption par rapport aux intensités calculées, lorsque deux transitions sont proches en énergie. L'observation d'une bande large correspondrait ainsi à une « surfragmentation » au niveau de bandes d'absorption peu intenses proches.

D'autre part, le puits de potentiel dans lequel se situe le minimum  $C_2$  est plat, et l'état de transition de symétrie  $C_{2v}$  est accessible. Par conséquent, la fonction d'onde décrivant l'ion est délocalisée sur l'ensemble du puits, ce qui expliquerait que la superposition des spectres théoriques  $C_2$  et  $C_{2v}$  soit en bon accord avec les spectres IRMPD. Dans le cas des puits de potentiel large et étendu, de surface d'énergie potentielle éloignée d'un modèle quadratique,

les calculs harmoniques ne sont pas adaptés. Il semble qu'un calcul dynamique permette de prendre en compte cette délocalisation, et soit plus à même de reproduire les spectres IRMPD.

Nous avons mis en œuvre deux types de calculs dynamiques. Le premier était un calcul dynamique à deux dimensions prises en compte de manière exacte et six autres considérées dans l'approximation harmonique adiabatique. Le second était un calcul à trois dimensions traitées de manière exacte. Ces deux techniques ont été mises en œuvre avec un programme de calcul écrit par D.Lauvergnat. La seconde présente l'avantage de ne pas nécessiter de calcul de surface de potentiel préalable, et de suivre explicitement les coordonnées bien définies que sont les modes propres harmoniques.

## V. Conclusion : calculs harmoniques, sauf cas particuliers où calculs dynamiques

Dans ce chapitre, nous avons présenté la méthode de calcul générale, qui s'applique à la grande majorité des espèces étudiées : le calcul harmonique avec la fonctionnelle hybride B3LYP et une base de gaussiennes de qualité supérieure ou égale à double- $\zeta$  polarisée.

Nous nous sommes ensuite penchés sur plusieurs des cas particuliers pour lesquels le niveau de calcul standard n'était pas satisfaisant. Le premier exemple était celui des dimères protonés de l'eau. Nous avons montré que les bandes du spectre IRMPD non prévues par le calcul harmonique pouvaient correspondre à des bandes de combinaison. Nous avons également montré, que de telles bandes de combinaisons pouvaient être prédites par un calcul de dynamique par propagation classique, de type Car-Parrinello Molecular Dynamics (CPMD), et une collaboration avec le groupe TESMAC de notre laboratoire a permis de reproduire le spectre infrarouge de l'anion  $[\text{Cl}^-, \text{H}_2\text{O}]$ .

Ensuite, nous avons présenté le cas du complexe  $[\text{benzène}, \text{NO}]^+$ . Cet exemple a permis de montrer l'intérêt d'un « dual scaling » tel que décrit dans la littérature [9] pour améliorer considérablement l'accord entre expérience et théorie. Nous avons testé sur ce système les calculs d'anharmonicité avec le logiciel Gaussian.

Enfin, nous nous sommes intéressés au cation isopropyle  $\text{C}_3\text{H}_7^+$ . Cet exemple nous a permis d'évoquer deux phénomènes anharmoniques susceptibles d'influer sur le spectre IRMPD. Le premier correspond à la proximité de plusieurs bandes d'absorption infrarouge. Dans ce cas, les intensités relatives de bandes IRMPD peuvent être très différentes des intensités relatives calculées, comme cela a déjà été vu pour des systèmes préalablement étudiés [41]. Le deuxième effet est lié au fait que l'énergie d'activation associée à l'isomérisation de  $\text{C}_3\text{H}_7^+$  est quasiment nulle. Ainsi, les transitions observées ne correspondent

plus tout à fait aux transitions harmoniques calculées au minimum d'énergie. Des calculs de dynamique par résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps ont été effectuées et semblent pouvoir rendre compte de cette délocalisation en améliorant la comparaison des spectres simulés aux spectres IRMPD.

## Bibliographie

1. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J. Montgomery, J. A., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, and J.A. Pople, *Gaussian Program Suite*, in *Gaussian 03*. 2004, Gaussian, Inc.: Wallingford,CT.
2. *IRMPD spectroscopy of protonated DNA bases*.  
in preparation, 2006  
J.Y. Salpin, S. Guillaumont, J. Tortajada, L. MacAleese, J. Lemaire, and P. Maitre
3. *Infrared fingerprint of protonated methyl esters of amino acids in the gas phase*.  
Journal of the American Chemical Society, 2006. **under revision**  
A. Simon, L. MacAleese, P. Maitre, J. Lemaire, and T.B. McMahon
4. *DFT Study on the Palladium-Catalyzed Allylation of Primary Amines by Allylic Alcohol*.  
Journal of the American Chemical Society, 2006. **128(44)**: p. 14306-14317  
O. Piechaczyk, C. Thoumazet, Y. Jean, and P. leFloch
5. *Testing Phosphanes in the Palladium Catalysed Allylation of Secondary and Primary Amines*.  
European Journal of Inorganic Chemistry, 2006. **2006(19)**: p. 3911-3922  
C. Thoumazet, H. Grützmacher, B. Deschamps, L. Ricard, and P. le Floch
6. *Gaussian Basis Set for Molecular Wavefunctions Containing Third-Row Atoms*.  
Journal of Chemical Physics 1970. **52(3)**: p. 1033-1036  
A.J.H. Wachters

7. *Unpublished.*  
IBM Technical Report, 1969. **RJ584**  
A.J.H. Wachters
8. Environmental Molecular Sciences Laboratory PNNL  
<http://www.emsl.pnl.gov/forms/basisform.html>
9. *Harmonic frequency scaling factors for Hartree-Fock, S-VWN, B-LYP, B3-LYP, B3-PW91 and MP2 with the Sadlej pVTZ electric property basis set.*  
Theoretical Chemistry Accounts, 2001. **105**(6): p. 413-421  
M.D. Halls, J. Velkovski, and H.B. Schlegel
10. *Gas-phase infrared spectrum of the protonated water dimer.*  
Science, 2003. **299**(5611): p. 1375-1377  
K.R. Asmis, N.L. Pivonka, G. Santambrogio, M. Brummer, C. Kaposta, D.M. Neumark, and L. Woste
11. *The vibrational predissociation spectra of the H5O2+ center dot RG(n) (RG=Ar,Ne) clusters: Correlation of the solvent perturbations in the free OH and shared proton transitions of the Zundel ion.*  
Journal of Chemical Physics, 2005. **122**(24)  
N.I. Hammer, E.G. Diken, J.R. Roscioli, M.A. Johnson, E.M. Myshakin, K.D. Jordan, A.B. McCoy, X. Huang, J.M. Bowman, and S. Carter
12. *Predissociation spectroscopy of the argon-solvated H5O2+ "zundel" cation in the 1000-1900 cm(-1) region.*  
Journal of Chemical Physics, 2004. **121**(23): p. 11523-11526  
J.M. Headrick, J.C. Bopp, and M.A. Johnson
13. *Bimolecular Production of Proton Bound Dimers in the Gas Phase. A Low Pressure Ion Cyclotron Resonance Technique for Examination of Solvent Exchange Equilibria and Determination of Single Molecule Solvation Energetics.*  
Canadian Journal of Chemistry, 1982. **60**: p. 542  
J.W. Larson, R.L. Clair, and T.B. McMahon
14. *Infrared spectrum of the protonated water dimer in the gas phase.*  
Journal of Physical Chemistry A, 2004. **108**(42): p. 9008-9010  
T.D. Fridgen, T.B. McMahon, L. MacAleese, J. Lemaire, and P. Maitre
15. *Full-dimensional vibrational calculations for H5O2+ using an ab initio potential energy surface.*  
Journal of Chemical Physics, 2005. **122**(6)  
A.B. McCoy, X.C. Huang, S. Carter, M.Y. Landeweer, and J.M. Bowman
16. *The infrared spectrum of the O center dot center dot center dot H center dot center dot center dot O fragment of H5O2+: Ab initio classical molecular dynamics and quantum 4D model calculations.*  
Journal of Chemical Physics, 2001. **114**(1): p. 240-249  
M.V. Vener, O. Kuhn, and J. Sauer

17. *A theoretical study of vibrational mode coupling in H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>.*  
Journal of Chemical Physics, 2003. **119**(13): p. 6571-6580  
J. Dai, Z. Bacic, X.C. Huang, S. Carter, and J.M. Bowman
18. *Matrix Isolation Investigation of the Hydrogen Bihalide Anions.*  
Accounts of Chemical Research, 1982. **15**(4): p. 103-109  
B.S. Ault
19. *Probing a strong hydrogen bond with infrared spectroscopy: Vibrational predissociation of BrHBr-center dot Ar.*  
Journal of Chemical Physics, 2003. **118**(12): p. 5275-5278  
N.L. Pivonka, C. Kaposta, M. Brummer, G. von Helden, G. Meijer, L. Woste, D.M. Neumark, and K.R. Asmis
20. *Gas phase infrared spectroscopy of cluster anions as a function of size: The effect of solvation on hydrogen-bonding in Br-center dot(HBr)(1,2,3) clusters.*  
Journal of Chemical Physics, 2002. **117**(14): p. 6493-6499  
N.L. Pivonka, C. Kaposta, G. von Helden, G. Meijer, L. Woste, D.M. Neumark, and K.R. Asmis
21. *Experimental and theoretical study of the infrared spectra of BrHI- and BrDI.*  
Journal of Chemical Physics, 2004. **121**(15): p. 7259-7268  
M.J. Nee, A. Osterwalder, D.M. Neumark, C. Kaposta, C.C. Uhalte, T. Xie, A. Kaledin, J.M. Bowman, S. Carter, and K.R. Asmis
22. *Experimental infrared spectra of Cl-(ROH) (R = H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>) complexes in the gas-phase.*  
Physical Chemistry Chemical Physics, 2006. **8**(21): p. 2483-2490  
T.D. Fridgen, T.B. McMahon, P. Maitre, and J. Lemaire
23. *Argon predissociation spectroscopy of the OH-center dot H<sub>2</sub>O and Cl-center dot H<sub>2</sub>O complexes in the 1000-1900 cm<sup>-1</sup> region: Intramolecular bending transitions and the search for the shared-proton fundamental in the hydroxide monohydrate.*  
Journal of Physical Chemistry A, 2005. **109**(4): p. 571-575  
E.G. Diken, J.M. Headrick, J.R. Roscioli, J.C. Bopp, M.A. Johnson, A.B. McCoy, X.C. Huang, S. Carter, and J.M. Bowman
24. *Prying apart a water molecule with anionic H-bonding: A comparative spectroscopic study of the X-center dot H<sub>2</sub>O (X = OH, O, F, Cl, and Br) binary complexes in the 600-3800 cm<sup>-1</sup> region.*  
Journal of Physical Chemistry A, 2006. **110**(15): p. 4943-4952  
J.R. Roscioli, E.G. Diken, M.A. Johnson, S. Horvath, and A.B. McCoy
25. *The calculated infrared spectrum of Cl-H<sub>2</sub>O using a full dimensional ab initio potential surface and dipole moment surface.*  
Journal of Chemical Physics, 2006. **124**(13)  
J.L. Rheinecker and J.M. Bowman
26. Laboratoire de Chimie Physique, UMR 8000 Université Paris-Sud 11 & CNRS -  
Faculté des Sciences d'Orsay

<http://www.lcp.u-psud.fr/>

27. *pi-complex structure of gaseous benzene-NO cations assayed by IR multiple photon dissociation spectroscopy.*  
Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(38): p. 12553-12561  
B. Chiavarino, M.E. Crestoni, S. Fornarini, J. Lemaire, P. Maitre, and L. MacAleese
28. *Gas-phase nitrosation of benzene. Implications for solution electrophilic aromatic substitution reactions.*  
Journal of the American Chemical Society, 1980. **102**(1): p. 271-276  
W.D.J. Reents and B.S. Freiser
29. *MICRA: a compact permanent magnet Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer.*  
European Journal of Mass Spectrometry, 2004. **10**(2): p. 155-162  
G. Mauclaire, J. Lemaire, P. Boissel, G. Bellec, and M. Heninger
30. *Comparison of the performance of local, gradient-corrected, and hybrid density functional models in predicting infrared intensities.*  
Journal of Chemical Physics, 1998. **109**(24): p. 10587-10593  
M.D. Halls and H.B. Schlegel
31. *Vibrational frequencies of simple sulfur oxides: ab initio SQM and MCSCF calculations; comparison.*  
Chemical Physics, 1992. **167**(1-2): p. 53-60  
J.P. Flament, N. Rougeau, and M. Tadjeddine
32. *Vibrational Modeling in Large Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons.*  
Theochem-Journal of Molecular Structure, 1992. **86**: p. 405-428  
N. Rougeau, J.P. Flament, P. Youkharibache, H.P. Gervais, and G. Berthier
33. *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*  
ed. P.J. Linstrom and W. Mallard. June 2005: National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899.  
<http://webbook.nist.gov>
34. *Characterization of nitrogen oxides by vibrational spectroscopy.*  
Progress in Inorganic Chemistry, 1980. **27**: p. 465-513  
J. Laane and J.R. Ohlsen
35. *Diode-Laser Spectroscopy of the Vibrational Fundamental of No+.*  
Journal of Molecular Spectroscopy, 1991. **149**(2): p. 559-561  
W.C. Ho, I. Ozier, D.T. Cramb, and M.C.L. Gerry
36. *Electrospray Ionization for Mass-Spectrometry of Large Biomolecules.*  
Science, 1989. **246**(4926): p. 64-71  
J.B. Fenn, M. Mann, C.K. Meng, S.F. Wong, and C.M. Whitehouse
37. *Infrared absorption features of gaseous isopropyl carbocations.*  
Chemphyschem, 2004. **5**(11): p. 1679-1685

- B. Chiavarino, M.E. Crestoni, S. Fornarini, J. Lemaire, L. Mac Aleese, and P. Maitre
38. *Superacids*,  
1985: Wiley, New York,  
G.A. Olah, G.K.S. Prakash, and J. Sommer
39. *Experimental and Theoretical Ir-Spectra of the 2-Norbornyl Cation*.  
Angewandte Chemie-International Edition in English, 1990. **29**(2): p. 183-185  
W. Koch, B. Liu, D.J. Defrees, D.E. Sunko, and H. Vancik
40. *Density functional and Hartree-Fock calculations on the cyclopropane ring intermediates involved in the zeolite-catalyzed skeletal isomerization of hydrocarbons and in the carbon isotope scrambling in 2-propyl cation*.  
Journal of Physical Chemistry B, 1997. **101**(27): p. 5346-5351  
M.V. Frash, V.B. Kazansky, A.M. Rigby, and R.A. vanSanten
41. *Vibrational signature of charge solvation vs salt bridge isomers of sodiated amino acids in the gas phase*.  
Journal of the American Chemical Society, 2004. **126**(6): p. 1836-1842  
C. Kapota, J. Lemaire, P. Maitre, and G. Ohanessian
42. *Infrared-Spectroscopy of Gas-Phase Pah Molecules .2. Role of the Temperature*.  
Astronomy and Astrophysics, 1995. **299**(3): p. 835-846  
C. Joblin, P. Boissel, A. Leger, L. Dhendecourt, and D. Defourneau
43. *Wave packet methods for charge exchange processes in ion-atom collisions*.  
Journal of Chemical Physics, 2001. **114**(20): p. 8741-8751  
E. Baloitcha, M. Desouter-Lecomte, M.C. Bacchus-Montabonel, and N. Vaeck
44. *Quantum dynamics around a non planar conical intersection in vinoxy radical relaxation*.  
Chemical Physics Letters, 2006. **425**(1-3): p. 16-21  
K. Piechowska-Strumik, D. Lauvergnat, M.C. Bacchus-Montabonel, and M. Desouter-Lecomte
45. Thèse: "Application de l'approximation adiabatique à l'étude vibrationnelle de petites molécules organiques."  
Chimie, 2003: p. 151  
S. Blasco
46. *Quantum study of the internal rotation of methanol in full dimensionality (1+11D): a harmonic adiabatic approximation*.  
Chemical Physics Letters, 2003. **373**(3-4): p. 344-349  
S. Blasco and D. Lauvergnat
47. *Ab initio potential energy and dipole moment surfaces for H5O2+*.  
Journal of Chemical Physics, 2005. **122**(4)  
X.C. Huang, B.J. Braams, and J.M. Bowman
48. *A harmonic adiabatic approximation to calculate vibrational states of ammonia*.

Chemical Physics, 2004. **305**(1-3): p. 105-113  
D. Lauvergnat and A. Nauts

49. *A harmonic adiabatic approximation to calculate highly excited vibrational levels of "floppy molecules".*  
Journal of Chemical Physics, 2001. **114**(15): p. 6592-6604  
D. Lauvergnat, A. Nauts, Y. Justum, and X. Chapuisat

## Chapter IV

# “IRMPD spectroscopy to probe spin state and coordination mode in organometallic chemistry”

### Abstract

The main purpose of this thesis was to show the interest of the coupling between mass spectrometry and infrared spectroscopy to characterize reactive intermediates associated to catalytic cycles. For this purpose, we could make use of an Electrospray ion source from 2005. this source enables a soft transfer of organometallic complexes from solution to gas phase, as will be illustrated in the next chapter. However, before the first experiments with the Electrospray, we used the other ionisation schemes available with the FT-ICR mass spectrometer MICRA [1,2] in order to characterize, on model systems, some key phenomena associated to organometallic chemistry.

In this chapter, we show the performances of infrared spectroscopy to probe two phenomena associated to the formation of an organometallic reactive intermediate: starting from an 18 electron singlet spin state complex, the reactivity is usually associated to a first step of elimination or addition of a ligand. In the first case, the formation of an under-coordinated complex can be accompanied by a change in the metal spin state. In the second case, a change in the coordination mode of polydentate ligands is necessary to open the metal coordination sphere to the additional ligand.

Two types of cationic complexes of manganese have been studied. An important spin change is associated to the addition of a second benzene to the  $\text{MnBz}^+$  complex. The comparison between  $\text{MnBz}^+$  and  $\text{MnBz}_2^+$  IRMPD spectra shows that two vibrational bands assigned to the benzene are good probes for the spin change of the metal. The change in coordination mode of benzene, from  $\eta^6$  to  $\eta^4$ , is probed by comparing the IRMPD spectra of  $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$  and  $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$ .



---

## Chapitre 4 :

### Spectroscopie IRMPD pour sonder Spin et Coordination en chimie organométallique

---

L'objectif de cette thèse était de montrer l'apport du couplage de la spectrométrie de masse avec la spectroscopie infrarouge pour la caractérisation d'intermédiaires réactionnels associés à des cycles catalytiques. A cet effet, nous avons disposé d'une source d'ions de type Electrospray à partir de 2005. Cette source permet le transfert vers la phase gazeuse de complexes organométalliques en solution, comme nous l'illustrons au chapitre suivant. En attendant les premières réalisations de ces expériences, nous avons utilisé les méthodes d'ionisation disponibles avec le spectromètre FT-ICR MICRA [1, 2] afin de caractériser quelques phénomènes clés associés à la chimie organométallique, ceci sur des systèmes modèles.

Dans ce chapitre, nous nous attachons à montrer les performances de la spectroscopie infrarouge pour sonder deux phénomènes associés à la formation d'un intermédiaire réactionnel organométallique. Partant d'un complexe stable à 18 électrons singulet de spin, la réactivité est en général associée à une première étape d'élimination ou d'addition d'un ligand. Dans le premier cas, la génération du complexe sous-coordiné peut s'accompagner d'un changement de spin. Dans le second cas, un changement de coordination des ligands polydentates est nécessaire pour accepter le ligand supplémentaire dans la sphère de coordination du métal.

Deux types de complexes du cation manganèse  $Mn^+$  ont été étudiés. Un changement de spin important est associé à l'addition d'un second ligand benzène sur le complexe  $MnBz^+$ . La comparaison des spectres IRMPD de  $MnBz^+$  et  $MnBz_2^+$  montre que deux bandes de vibration du benzène constituent de bonnes sondes infrarouges pour sonder l'état de spin du métal. Le phénomène de changement de coordination du benzène ( $\eta^6 \rightarrow \eta^4$ ) est sondé en comparant les spectres IRMPD des complexes  $MnBz(CO)_3^+$  et  $MnBz(CO)_4^+$ .

---

---

I. Caractérisation structurale de complexes organométalliques en phase gazeuse .....	132
I-1. Mesures thermodynamiques : relation structure/énergie de liaison .....	132
I-2. Influence de la configuration électronique sur la structure du complexe.....	133
I-3. Spectroscopie IRMPD pour sonder la structure d'organométalliques réactifs....	136
II. Méthode.....	137
II-1. Génération des complexes $MnBz_{1,2}^+$ et $MnBz(CO)_{3,4}^+$ .....	137
II-2. Conditions d'irradiation adaptées.....	138
II-3. Calculs des spectres d'absorption infrarouge.....	138
III. Caractérisation du changement de spin du $Mn^+$ .....	139
III-1. Modes de vibration du benzène mis en jeu .....	139
III-2. Coordination du benzène à un cation métallique : résultats récents .....	141
III-3. Complexes $MnBz^+$ et $MnBz_2^+$ : résultats et discussion .....	143
IV. Caractérisation du changement de coordination $\eta^6 \rightarrow \eta^4$ du benzène.....	147
IV-1. Signature IR de $MnBz(CO)_3^+$ similaire à $MnBz_2^+$ (2 complexes à 18 e <sup>-</sup> ) .....	147
IV-2. $MnBz(CO)_4^+$ : signature IR de la coordination $\eta^4$ du benzène.....	149
V. Spécificité des modes de fragmentation des complexes .....	152
V-1. Spécificité en fonction de la longueur d'onde .....	152
V-2. Influence de la puissance laser.....	154
V-3. Evolution avec la durée d'irradiation.....	158
VI. Conclusions.....	161
Bibliographie.....	161

---

## I. Caractérisation structurale de complexes organométalliques en phase gazeuse

### I-1. Mesures thermodynamiques : relation structure/énergie de liaison

Les complexes organométalliques étudiés en phase gazeuse constituent des modèles intéressants pour la caractérisation des interactions métal-ligand, ou l'étude de la solvation d'un cation métallique [3-6]. Ce type de travaux a émergé au tournant des années 90 en synergie avec l'évolution des méthodes de chimie quantique permettant de rationaliser les tendances observées. Dans ce contexte, on doit en particulier citer les expériences de dissociation induite par collision (CID) de P.B. Armentrout, qui ont permis de déterminer un grand nombre d'énergies de liaison entre des cations métalliques et une grande variété de ligands [7]. Typiquement, ces expériences ont permis de déterminer les énergies de liaison associées à la coordination successive de plusieurs ligands, jusqu'à ce que la configuration électronique de valence du métal soit complète. Par exemple, on peut citer le cas où les ligands étudiés sont susceptibles de former des liaisons hydrogènes : les travaux de P. B. Armentrout ont permis de caractériser le degré de coordination pour lequel il est plus favorable d'ajouter un nouveau ligand dans la seconde sphère de coordination plutôt que sur le cation métallique lui-même. Enfin, des expériences de photodissociation dans la gamme

UV-visible, notamment dans le groupe de M.A. Duncan, [8] ont aussi apporté des informations significatives sur les énergies de liaison métal-ligand. Plus récemment, des expériences de spectroscopie infrarouge comme celles menées par J. M. Lisy *et al.* [4] et M. A. Duncan *et al.* [6] se sont intéressées à la solvataion d'ions métalliques en phase gazeuse.

Les travaux expérimentaux en phase gazeuse, en conjonction avec les calculs de chimie quantique, ont également permis d'obtenir des informations sur l'évolution du mode de coordination entre un métal et des ligands au fur et à mesure que l'on augmente le degré de coordination du métal. A cet égard, on peut mentionner les travaux du groupe de M.T. Bowers sur l'évolution de l'interaction entre un cation métallique et H<sub>2</sub> en fonction du nombre de molécules de H<sub>2</sub> coordonnées [9-11]. Ces expériences consistent à mesurer, par spectrométrie de masse, le nombre d'ions M<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, où M<sup>+</sup> est un cation métallique, les conditions expérimentales étant telles que l'équilibre associé aux réactions successives de coordination/décoordination de H<sub>2</sub> sur le cation métallique M<sup>+</sup> est atteint.

L'analyse des résultats expérimentaux, basée sur des calculs de chimie quantique utilisant une fonctionnelle hybride de la densité de type B3LYP, a permis de caractériser l'évolution du mode de coordination de H<sub>2</sub> en fonction de la configuration électronique du métal qui évolue avec son degré de coordination [9, 12]. En particulier, pour la première série de transition, lorsque le cation métallique présente une configuration électronique où l'orbitale 4s est occupée, l'énergie de liaison est faible et la distance M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub> est grande [13]. On rencontre en particulier cette situation dans le cas du cation Mn<sup>+</sup> [13]: les quatre premières énergies de liaison (H<sub>2</sub>)<sub>n-1</sub>M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub> (n=1-4) sont faibles et de l'ordre de 1-2 kcal/mol. En revanche, lorsque la configuration électronique du cation métallique est 4s<sup>0</sup>3d<sup>n</sup>, comme par exemple dans le cas de Cu<sup>+</sup>(3d<sup>10</sup>) [9], les énergies de liaisons mesurées sont beaucoup plus fortes (17 kcal/mol pour les deux premiers ligands H<sub>2</sub>). Il est important de noter que les calculs de chimie quantique effectués avec la fonctionnelle de la densité B3LYP sont tout à fait satisfaisants pour reproduire ces tendances énergétiques. Qui plus est, les entropies associées aux divers équilibres d'association de ligands observées expérimentalement sont également bien reproduites par le calcul B3LYP [14].

### **I-2. Influence de la configuration électronique sur la structure du complexe**

Ces calculs de chimie quantique permettent surtout de rationaliser les tendances observées expérimentalement. Lorsque l'orbitale 4s est simplement occupée, la distance M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub> est beaucoup plus grande que lorsque cette orbitale est vacante. L'interprétation proposée

pour rationaliser cet effet repose sur la taille relative des orbitales 3d et 4s : l'extension radiale de l'orbitale 4s est beaucoup plus grande que celle d'une orbitale 3d. Lorsque l'orbitale 4s est simplement occupée, on a une répulsion entre cet électron et l'électron de même spin occupant l'orbitale sigma du ligand pointant vers le métal, dans le cas présent l'orbitale  $\sigma$  de  $H_2$ . Au contraire, la plus faible extension radiale des orbitales 3d permet au ligand  $H_2$  de s'approcher du cation métallique. Passant de  $Mn^+(s^1d^5)$  [13] à  $Cu^+(d^{10})$ , [9] la distance  $M^+-H_2$  décroît fortement, ce qui favorise non seulement les interactions électrostatiques, de type charge( $M^+$ )-dipôle-induit( $H_2$ ) et charge( $M^+$ )-quadripôle( $H_2$ ), mais également les transferts de charges. En effet, on a un recouvrement significatif entre l'orbitale sigma du ligand et l'orbitale 4s du métal, donnant lieu à un transfert de charge de l'orbitale  $\sigma$  de  $H_2$  vers l'orbitale 4s du métal (Schéma 1). L'analyse des résultats expérimentaux suggère qu'il y a également un transfert de charge des orbitales d vers une orbitale acceptrice du ligand, ici l'orbitale  $\sigma^*$  de  $H_2$ . Cependant, ce transfert de charge n'est effectif que si l'orbitale 3d est doublement occupée, comme dans le cas de  $Cu^+$  [9]. L'influence de l'occupation de l'orbitale 3d sur l'énergie de liaison  $M^+-H_2$  peut être mise en évidence en comparant  $Cu^+(d^{10})-H_2$  [9] et  $Cr^+(d^5)-H_2$  [9]. Dans le cas de  $Cu^+(d^{10})$ , toutes les orbitales 3d sont doublement occupées et le transfert de charge vers l'orbitale  $\sigma^*$  de  $H_2$  est important, ce qui se traduit par une forte énergie de liaison (17.1 kcal/mol), alors que dans le cas de  $Cr^+$  où toutes les orbitales 3d sont simplement occupées, l'énergie de liaison n'est que de 7.6 kcal/mol.

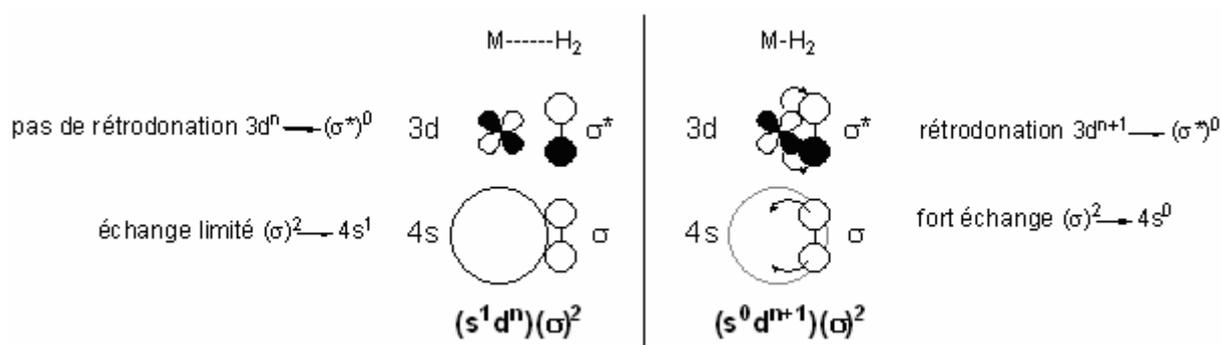


Schéma 1 - Interaction faible ( $4s^1 3d^n$ ) et forte ( $4s^0 3d^{n+1}$ ) d'un métal avec un ligand comme  $H_2$

L'étude des complexes du vanadium est intéressante pour comprendre l'influence de la coordination du benzène sur le spin du cation métallique. En effet, l'évolution de la thermochimie (enthalpie et entropie) en fonction de la coordination du métal est similaire à celle observée dans le cas du chrome jusqu'à l'addition du sixième ligand. Alors que l'entropie d'association du sixième ligand  $H_2$  sur  $Cr^+$  est du même ordre que pour l'addition

des cinq premiers ligands (-20 à -25 kcal/mol.K) [15], dans le cas de  $V^+$  l'entropie d'association varie brusquement et elle est beaucoup plus négative (-40 kcal/mol.K) [11]. L'interprétation proposée repose sur un changement de mode de liaison  $V^+-H_2$ , associé à un changement de spin de  $V^+$  lors de l'association du sixième ligand  $H_2$ . Jusqu'à l'addition du cinquième ligand, la configuration électronique de  $V^+$  est de type  $d^4$  et la multiplicité de spin du système est un quintuplet. Quatre orbitales 3d sont simplement occupées, et la rétrodonation est donc peu effective. En revanche, lors de l'addition du sixième ligand, il y a un changement de spin, passage de l'état quintuplet à l'état triplet, ce qui donne ainsi la possibilité d'un transfert de charge vers quatre ligands  $H_2$  depuis l'orbitale 3d doublement occupée. Le renforcement de quatre liaisons  $V^+-H_2$  affecte considérablement les fréquences de vibration associées, et il a été montré que ceci permet d'interpréter le changement d'entropie observé. En effet, le changement d'entropie associé à la coordination de  $H_2$  à un cation métallique selon qu'il présente un état de spin quintuplet ou triplet est essentiellement lié aux modes de vibration de basse énergie, dont les rotations internes de  $H_2$  au sein du complexe. Avant l'association, il s'agit d'une rotation pure et, après association, il s'agit d'un mode de vibration qualifié de rotation interne qui est très sensible à la force de la liaison. La diminution de l'entropie associée à l'association de  $H_2$  à  $V^+$  est d'autant plus forte que la liaison  $V^+-H_2$  est forte.

L'analyse de la thermochimie associée à la transition quintuplet-triplet pour  $V^+$  est intéressante. L'excitation électronique du cation nu nécessite un apport d'énergie de l'ordre de 32 kcal/mol [16]. Comme nous l'avons vu plus haut, quatre ligands  $H_2$  bénéficient de ce changement de spin puisqu'une orbitale 3d doublement occupée peut simultanément interagir avec quatre orbitales  $\sigma^*$  disposées dans une géométrie de type plan carré. Un calcul rapide, basé sur une estimation de l'énergie de liaison  $M^+-H_2$  selon que le métal présente ou non une orbitale 3d doublement occupée, permet de comprendre que le transfert de charge de  $V^+$ (triplet) vers quatre ligands  $H_2$  compense la promotion énergétique (32 kcal/mol) associée à la transition de spin quintuplet vers triplet. En effet, en utilisant les énergies de liaison  $Cu^+(d^{10})-H_2$  et  $Cr^+(d^5)-H_2$ , valant respectivement 17.1 et 7.6 kcal/mol, on peut estimer la contribution à l'énergie de liaison  $M^+-H_2$  de la rétrodonation du métal au ligand à 10 kcal/mol environ. Nous verrons que, dans le cas du  $Mn^+$ , la coordination de deux benzènes permet également d'induire une transition de spin (septuplet vers singulet), et ce phénomène a été rationalisé dans les mêmes termes que ci-dessus par Armentrout [17].

### **I-3. Spectroscopie IRMPD pour sonder la structure d'organométalliques réactifs**

Sonder directement la structure de complexes organométalliques en phase gazeuse est maintenant possible par spectroscopie IRMPD. Plusieurs équipes, dont la nôtre au LCP à CLIO [18-20] et celle de G. von Helden et G. Meijer à FELIX, avec M. A. Duncan [21] ou encore de R. C. Dunbar [22, 23], ont participé à cet effort. L'étude des complexes  $\text{Fe}^+$ (butène) avec les isomères but-1-ène, but-2-ène et isobutène a permis de montrer que, malgré la faible résolution de la spectroscopie IRMPD dans nos conditions expérimentales, plusieurs structures peuvent clairement être mises en évidence [18]. Ainsi, les spectres IRMPD des trois complexes  $\text{Fe}^+$ (but-1-ène),  $\text{Fe}^+$ (but-2-ène) et  $\text{Fe}^+$ (isobutène) diffèrent notablement dans la zone  $800\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ , et la position des modes de type « wagging » (vibration C-H vinyliques hors plan) et « rocking » (vibration C-H allyliques) permettent de caractériser ces trois isomères. Qui plus est, la position du mode d'élongation C=C est très caractéristique du mode de coordination au cation métallique, et en particulier très sensible aux transferts de charge. La comparaison avec les spectres calculés permet de montrer que les complexes observés présentent un état de spin de type quadruplet, caractérisé par une configuration électronique  $d^7$ . En effet, l'orbitale 4s étant vacante, des transferts de charge importants ont lieu, et notamment le transfert d'une orbitale d doublement occupée vers l'orbitale vacante  $\pi^*$  de l'alcène.

Dans ce chapitre, nous souhaitons mettre en évidence les potentialités de la spectroscopie infrarouge pour sonder les intermédiaires organométalliques. Des complexes modèles du cation  $\text{Mn}^+$  ont été synthétisés de sorte à sonder deux types de phénomènes. Typiquement, un intermédiaire organométallique peut se concevoir comme dérivant d'un complexe stable à 18 électrons de valence auquel on a ajouté ou retiré un ligand. L'addition de ligand est typiquement possible lorsque le complexe présente un ligand polydentate, et l'on suppose qu'il y a alors décoordination partielle de ce ligand. Dans le cas présent, nous avons testé les performances de la spectroscopie IRMPD pour sonder ce type de changement d'haptacité du ligand benzène lors de l'addition de CO sur le complexe  $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$  à 18 électrons de valence. Lorsqu'au contraire on retire un ligand de la sphère de coordination du métal, celui-ci devient déficient en électrons de valence. Une orbitale de valence métallique est vacante et, dans certains cas, on invoque un changement de spin. Dans le cadre de notre étude, nous mettons en évidence que la spectroscopie infrarouge est un outil adapté pour sonder le phénomène de changement de spin sur le métal.

**II. Méthode****II-1. Génération des complexes  $\text{MnBz}_{1,2}^+$  et  $\text{MnBz}(\text{CO})_{3,4}^+$** 

Les complexes cationiques du manganèse, où le métal est lié au benzène et au carbonyle, ont été étudiés avec notre spectromètre de masse FT-ICR basé sur un aimant permanent de 1.25 Tesla [1]. Ce dispositif expérimental a été décrit en détails [2, 24]. L'enceinte sous vide est équipée d'une fenêtre en ZnSe à proximité de la cellule ICR qui présente une géométrie cubique dite ouverte, c'est-à-dire où deux électrodes sont remplacées par quatre plaques afin de permettre l'irradiation des ions piégés. Le faisceau laser de CLIO est focalisé à proximité du centre de la cellule avec un miroir sphérique d'un mètre de focale. Un obturateur rapide permet de contrôler le temps d'irradiation des ions. La détection par le spectromètre de masse d'une fragmentation induite par l'irradiation infrarouge (IRMPD) traduit l'absorption de photons en résonance avec une transition vibrationnelle. Le spectre de photodissociation infrarouge, c'est-à-dire l'évolution de l'efficacité de la fragmentation avec la longueur d'onde du laser, est comparé aux spectres d'absorption infrarouge théoriques, calculés par des méthodes de chimie quantique, des isomères de l'ion moléculaire.

L'un des principaux atouts d'un piège FT-ICR est de permettre l'ionisation chimique, c'est-à-dire d'exploiter des réactions entre les ions formés par une méthode d'ionisation, ici par impact électronique, et des molécules d'un gaz sélectionné pour former de nouveaux ions moléculaires. Ainsi, les complexes de manganèse ont été préparés par des réactions d'échange de ligands avec des ions formés par impact électronique sur le précurseur  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  neutre. Ce complexe bimétallique est solide dans les conditions ordinaires de température et de pression. La pression de vapeur saturante étant faible, il a fallu légèrement chauffer l'échantillon. L'impact électronique conduit à la formation de fragments  $\text{Mn}(\text{CO})_m^+$  ( $m=1-5$ ) et  $\text{Mn}_2(\text{CO})_n^+$  ( $n=1-10$ ). Une bouffée de benzène était introduite dans l'enceinte à vide 100 ms après les électrons. Les quatre principaux produits des réactions ion/molécule observés étaient les complexes mono- et bis-benzène  $\text{MnBz}_{1,2}^+$ , ainsi que le complexe  $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$  et, dans une moindre mesure, le complexe  $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$ . Selon la nature du complexe désiré, la sélection en masse était effectuée de 500 à 800 ms après l'introduction de la bouffée de benzène, de sorte à contrôler les réactions de substitution de ligand mais aussi à permettre une relaxation partielle des ions par relaxation radiative mais aussi par collisions avec les gaz neutres (Bz,  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ) résiduels.

## **II-2. Conditions d'irradiation adaptées**

Les complexes cationiques sélectionnés en masse étaient ensuite irradiés pendant une durée contrôlée par l'obturateur rapide. La synchronisation de l'horloge du spectromètre de masse avec les macro-impulsions du laser à électrons libres (25 Hz) permettait de sélectionner un nombre donné de macro-impulsions. Ceci était particulièrement critique dans le cas présent car, comme nous le verrons plus loin, la section efficace infrarouge des complexes  $\text{MnBz}(\text{CO})_{3,4}^+$  est très différente selon que le laser est en résonance avec une vibration associée au benzène ou avec l'une des vibrations d'élongation C-O. Qui plus est, l'énergie de fragmentation des complexes étudiés est très variable d'un complexe à l'autre. Ainsi, 25 macro-impulsions (soit 1 s d'irradiation) étaient nécessaires pour fragmenter les complexes  $\text{MnBz}_2^+$  et  $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$  de façon significative, sauf lorsque le laser était en résonance avec les modes d'élongations CO, auquel cas seules 3 macro-impulsions (soit 100 ms d'irradiation) étaient suffisantes. Nous avons même dû utiliser un atténuateur pour réduire la puissance laser et éviter les phénomènes de saturation. Dans le cas du  $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$ , seules 5 macro-impulsions (soit 200 ms d'irradiation) étaient utilisées sur tout le spectre.

A chaque énergie de photon, dix spectres de masse étaient enregistrés. L'entrefer de l'onduleur était modifié pour balayer le domaine infrarouge par pas d'environ  $5 \text{ cm}^{-1}$ , c'est-à-dire plus petits que la largeur spectrale de CLIO. Les variations de l'efficacité de fragmentation en fonction de la puissance laser et du nombre de macro-impulsions seront discutées dans ce chapitre. Nous verrons que les résultats obtenus justifient qu'il soit préférable de ne pas corriger nos spectres infrarouges des variations de la puissance laser en fonction de la longueur d'onde.

## **II-3. Calculs des spectres d'absorption infrarouge**

Les spectres expérimentaux sont comparés aux spectres d'absorption infrarouges calculés. Dans le cas des complexes organométalliques, il a été montré que la fonctionnelle hybride B3LYP, moyennant l'emploi d'une base de gaussiennes adaptée, était très bien adaptée pour la prédiction des propriétés structurales. La prédiction des propriétés thermodynamiques associées à la perte d'un ligand est également très satisfaisante, même lorsque la dissociation est associée à un changement de spin sur le centre métallique. Ceci a notamment été montré dans le cas des complexes de métaux de la première série des métaux de transition [25]. La base de gaussiennes utilisée pour les métaux de la première série dérive de celle proposée par Wachters [26, 27]. Une base de ce type, associée à une base polarisée de

qualité triple-zeta, a été utilisée par Klippenstein pour les complexes Métal-Benzène étudiés par spectroscopie IRMPD [28]. Nous avons déjà montré que la fonctionnelle B3LYP associée à ce type de base de gaussiennes était très bien adaptée pour le calcul des spectres d'absorption infrarouge de complexes organométalliques, tout au moins dans la gamme spectrale 800-1800  $cm^{-1}$ . Nous avons jugé préférable d'utiliser deux facteurs d'échelle différents pour les deux gammes spectrales utilisées. La comparaison de nos calculs avec le spectre IR expérimental du benzène suggère qu'un facteur d'échelle de 0.98 est bien adapté, et nous l'avons utilisé pour les modes de vibration associés au benzène dans les complexes étudiés. Pour les modes normaux d'élongation CO, sur la base de la comparaison des spectres calculés et expérimentaux en matrice, sur une large variété de complexes mono- ou dicarbonyles des cations métalliques de la première série des métaux de transition, il s'avère qu'un facteur d'échelle de 0.97 est plus satisfaisant.

### III. Caractérisation du changement de spin du $Mn^+$

#### III-1. Modes de vibration du benzène mis en jeu

La spectroscopie infrarouge a été utilisée pour caractériser les complexes métal-benzène, et le complexe neutre prototype à 18 électrons  $Cr(Bz)_2$  a en particulier été étudié [29]. Dans la région spectrale qui nous intéresse ici, entre 700 et 2200  $cm^{-1}$ , les bandes observées peuvent être interprétées sur la base des modes normaux du benzène isolé. En effet, les énergies propres des vibrations métal-ligand sont inférieures à 700  $cm^{-1}$ , et les bandes d'absorption IR des complexes métal-benzène sont associées à des vibrations du benzène, actives ou non dans le benzène isolé, et leurs positions sont peu décalées par rapport à celles de la molécule isolée.

Le benzène présente 30 modes normaux, mais seulement quatre sont actifs en IR. Dans la gamme spectrale 700-2200  $cm^{-1}$  considérée, trois modes de vibration, dont deux doublement dégénérés, sont actifs en IR (*Figure 1, Tableau 1*). Il s'agit du mode  $\nu_{11}$  de symétrie  $a_{2u}$  et correspondant à un mouvement hors plan en phase de tous les CH, et des modes  $\nu_{18}$  et  $\nu_{19}$ , de symétrie  $e_{1u}$ , correspondant tous les deux à des déplacements des atomes d'hydrogène dans le plan moléculaire.

Une analyse de la symétrie des modes normaux d'un complexe di-benzène de symétrie  $D_{6h}$  montre que dix modes normaux sont *a priori* actifs dans l'infrarouge [29]. Le spectre infrarouge des trois complexes neutres ( $Cr(Bz)_2$ ,  $Mo(Bz)_2$ ,  $W(Bz)_2$ ) prototypes de complexes à 18 électrons de valence présente effectivement dix transitions. Comme nous l'avons

mentionné plus haut, les bandes associées aux vibrations métal-ligand de  $\text{Cr}(\text{Bz})_2$  sont observées à 140 et 459  $\text{cm}^{-1}$ , et sont donc en dehors de la gamme spectrale que nous avons explorée [29]. Dans la gamme spectrale allant de 700 à 2000  $\text{cm}^{-1}$ , cinq bandes sont observées à 794, 833, 971, 999 et 1426  $\text{cm}^{-1}$  pour  $\text{Cr}(\text{Bz})_2$  (Tableau 1), et une analyse montre qu'elles peuvent être interprétées comme des modes de vibration des ligands benzène, dont les positions sont décalées du fait de l'interaction métal ligand. Les trois modes normaux actifs en infrarouge du benzène libre seraient observés dans  $\text{Cr}(\text{Bz})_2$  à 794, 999 et 1426  $\text{cm}^{-1}$ , les deux autres bandes correspondant à des modes de vibration inactifs en infrarouge pour le benzène libre.

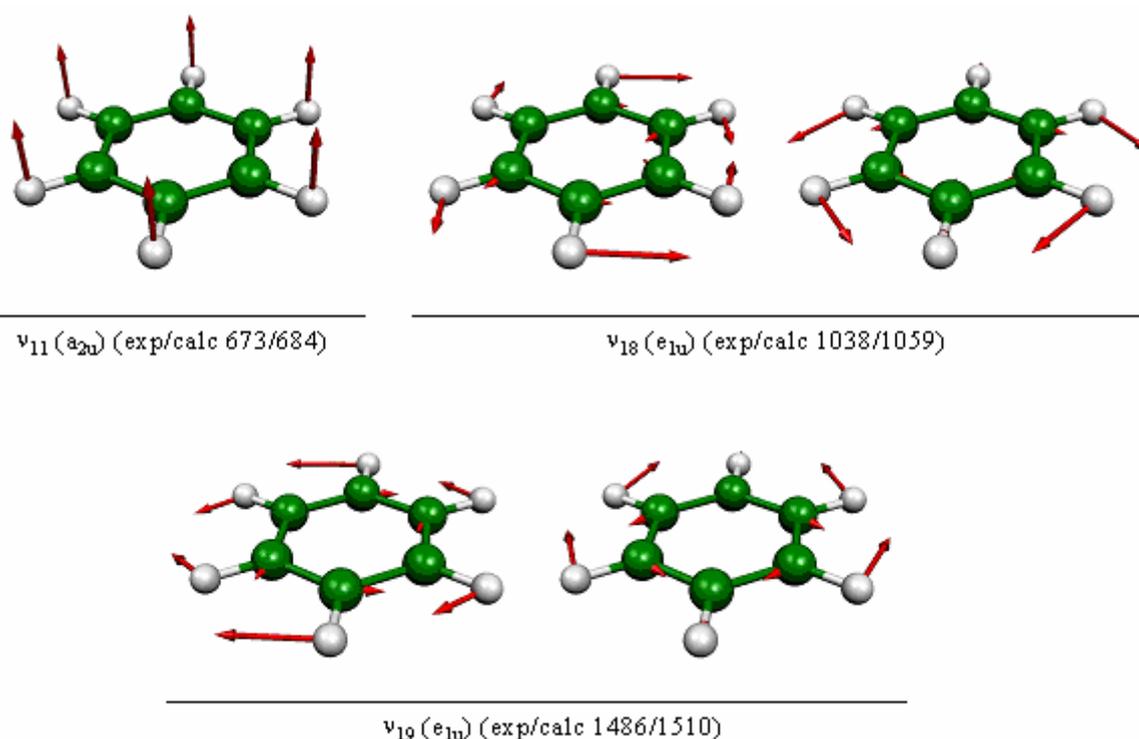


Figure 1 - Modes vibrationnels actifs en infrarouge du benzène : 3 modes, dont 2 doublement dégénérés

L'effet de la coordination sur la fréquence des modes de vibration du benzène est un indicateur important de la force de la coordination. La bande de  $\text{Cr}(\text{Bz})_2$  observée à 1426  $\text{cm}^{-1}$  est interprétée comme la bande  $\nu_{19}$  du benzène. La comparaison avec sa position de la transition dans le benzène libre (1486  $\text{cm}^{-1}$ ) indique que la coordination induit un fort décalage vers le rouge. Un décalage vers le rouge est également observé pour la bande  $\nu_{18}$  observée à 999  $\text{cm}^{-1}$  dans  $\text{Cr}(\text{Bz})_2$  comparée à 1038  $\text{cm}^{-1}$  dans le benzène libre. Ce phénomène de décalage vers le rouge est interprété comme résultant de l'affaiblissement des liaisons covalentes du benzène dû aux interactions de transfert de charge avec le métal de transition.

En effet, on a potentiellement un transfert d'électrons des trois orbitales  $\pi$  occupées du benzène vers le métal, et également un transfert de charge des orbitales d occupées du métal vers les deux premières orbitales vacantes  $\pi^*$  du benzène.

		$\nu_{11}$	$\nu_{10}$	$\nu_1$	$\nu_{18}$	$\nu_{19}$	$\nu_{CO}$
		OOP CH	OOP CH	Cring st.	IP CH	IP C-ring dist.	CO stretches
Bz	Calc.	673	849	992	1038	1486	
	IR [29]	671	846	991	1037	1485	
Cr(Bz) <sup>+</sup>	IRMPD	721				1425	
Cr(Bz) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	IRMPD	779				1409	
MnBz <sup>+</sup>	IRMPD	744				1464	
MnBz <sub>2</sub> <sup>+</sup>	IRMPD	813	911			1437	
CrBz <sub>2</sub>	IR [29]	795	857	972	1000	1430	
MnBz(CO) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	IRMPD	824				1452	2062, 2104
MnBz(CO) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	IRMPD	728	895	975	1034	1468	2048, 2090

*Tableau 1 - Positions expérimentales des bandes d'absorption infrarouge du benzène, et de plusieurs complexes métal-benzène et métal-benzène-carbonyles entre 700 et 2200 cm<sup>-1</sup>. Les pliages des liaisons CH sont notées CH, les vibrations hors/dans le plan du benzène sont notées OOP/IP.*

Cette argumentation est cependant trop simpliste, et il s'avère qu'une transition vibrationnelle du benzène, en l'occurrence la bande  $\nu_{11}$  à 673 cm<sup>-1</sup> dans le benzène libre, est fortement décalée vers le bleu (794 cm<sup>-1</sup>) dans le complexe Cr(Bz)<sub>2</sub> [30]. Pour interpréter cette exception à la tendance générale de décalage vers le rouge, on invoque dans le cas de la bande  $\nu_{11}$  un argument mécanique : le mouvement hors-plan des six atomes d'hydrogène serait gêné par le métal de transition, ce qui conduirait à une augmentation de la constante de force et donc à une augmentation de la fréquence de vibration de  $\nu_{11}$ . Il est intéressant de noter qu'un décalage vers le bleu de la bande  $\nu_{11}$  du benzène à l'état solide est également observé lorsque l'on augmente la pression, alors que les autres bandes du benzène ne sont pratiquement pas décalées [31].

### III-2. Coordination du benzène à un cation métallique : résultats récents

Le principal intérêt de l'étude récente [28] de M. A. Duncan, en collaboration avec l'équipe de FELIX et S. J. Klippenstein (Sandia National Laboratory), est d'avoir exploré ces tendances relatives à la position des bandes de vibration du benzène lors de la complexation à un métal de transition, en étudiant systématiquement en phase gazeuse la série des complexes mono- et di-benzène des métaux de la première série des métaux de transition. Il s'avère que

les deux bandes  $\nu_{11}$  et  $\nu_{19}$  sont de très bonnes sondes de la force de la coordination du benzène à un métal de transition. On observe en effet une très bonne corrélation entre la force de la liaison et le décalage de la bande  $\nu_{11}$  vers le bleu et de la bande  $\nu_{19}$  vers le rouge. La bande  $\nu_{11}$  est observée dans la gamme  $732\text{-}769\text{ cm}^{-1}$ , comparée à  $673\text{ cm}^{-1}$  pour le benzène libre, et la bande  $\nu_{19}$  est observée dans la gamme  $1421\text{-}1472\text{ cm}^{-1}$ , comparée à  $1486\text{ cm}^{-1}$ .

Le spectre IRMPD de certains complexes cationiques du benzène présente une bande dont la position varie selon les complexes entre  $979$  et  $1005\text{ cm}^{-1}$ , et qui a été attribuée à  $\nu_{18}$  [28]. Cette bande  $\nu_{18}$  est donc décalée vers le rouge par rapport à sa position dans le benzène libre ( $1038\text{ cm}^{-1}$ ). Il est à noter qu'un décalage vers le rouge du même ordre de grandeur avait été observé dans le cas de  $\text{Cr}(\text{Bz})_2$  ( $\nu_{18}$  à  $999\text{ cm}^{-1}$  [29]). Outre ces trois bandes  $\nu_{11}$ ,  $\nu_{18}$  et  $\nu_{19}$ , certains complexes  $\text{M}^+(\text{Bz})_{1-2}$  présentent également une bande dans la gamme  $946\text{-}996\text{ cm}^{-1}$  que l'on attribue à la bande  $\nu_1$  qui correspond à une élongation en phase des six liaisons CC. Ce mode de vibration est inactif en infrarouge dans le benzène libre, mais observé en spectroscopie Raman à  $992\text{ cm}^{-1}$ . La coordination du benzène au cation métallique induit donc un décalage vers le rouge de la bande  $\nu_1$ , comme pour les bandes  $\nu_{18}$  et  $\nu_{19}$ .

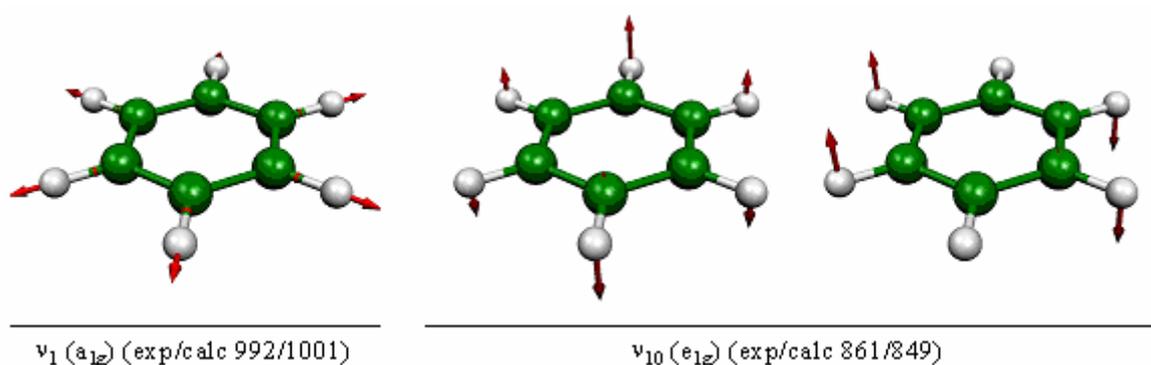


Figure 2 – Modes vibrationnels non actifs en infrarouge dans le cas du benzène seul, mais qu'on peut observer, selon le mode de coordination du benzène, dans divers complexes métalliques.

L'attribution des bandes observées dans la gamme  $650\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$  peut être délicate. A cet égard, l'attribution des bandes du spectre d'absorption infrarouge des complexes neutres tels que  $\text{Cr}(\text{Bz})_2$  peut constituer une référence [32]. En effet, comme nous l'avons dit plus haut, toutes les transitions permises par symétrie sont observées pour ces complexes neutres, et quatre bandes ( $\nu_1$ ,  $\nu_{10}$ ,  $\nu_{11}$  et  $\nu_{18}$ ) sont observées dans la gamme  $650\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ . Ainsi, le complexe neutre  $\text{Cr}(\text{Bz})_2$  présente des transitions à  $794\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{11}$ ) et  $999\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{18}$ ), ainsi que deux autres bandes à  $833$  et  $971\text{ cm}^{-1}$ . La transition à  $971\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à l'élongation en phase des six liaisons CC ( $\nu_1$ ), et celle à  $999\text{ cm}^{-1}$  à une déformation angulaire hors-plan des

CH ( $\nu_{10}$ ), qui est un mode normal dégénéré (e1g) actif en Raman ( $849\text{ cm}^{-1}$ ) dans le benzène libre (*Figure 2*). Comme nous venons de le voir, seules trois transitions ont été observées dans les spectres IRMPD des complexes cationiques et elles ont été assignées à  $\nu_{11}$ ,  $\nu_1$  et  $\nu_{18}$ . Dans la discussion qui suit, nous verrons que l'analyse des modes normaux calculés suggère qu'une des bandes IRMPD de  $MnBz_2^+$  peut être assignée à  $\nu_{10}$  plutôt qu'à  $\nu_1$ . Il semblerait que la bande  $\nu_{10}$  soit également observée dans le cas de  $MnBz(CO)_4^+$ , qui présente quatre bandes dans la gamme  $650\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ , dont l'analyse des modes normaux suggère qu'il s'agit des modes  $\nu_1$ ,  $\nu_{10}$ ,  $\nu_{11}$  et  $\nu_{18}$ , comme dans le cas du complexe neutre  $Cr(Bz)_2$  [29].

### III-3. Complexes $MnBz^+$ et $MnBz_2^+$ : résultats et discussion

#### III-3-a. Liaisons $Mn^+$ -Ligand

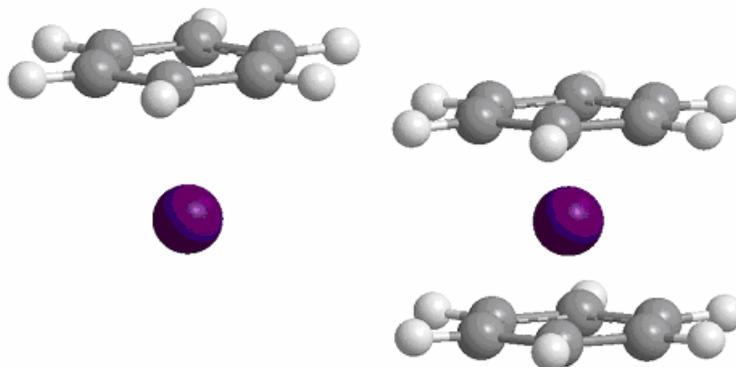
Nous nous sommes intéressés aux complexes mono- et di-benzène de  $Cr^+$  et  $Mn^+$  qui manquaient dans l'étude par infrarouge de la série des cations de la première série de transition [28]. Ces systèmes sont intéressants car les complexes mono-benzène,  $CrBz^+$  et  $MnBz^+$ , sont des complexes à liaison faible, alors que les complexes di-benzène,  $CrBz_2^+$  et  $MnBz_2^+$ , présentent une liaison forte. Ces données thermochimiques ont été apportées par des expériences de l'équipe de P.B. Armentrout par CID [17], et des calculs de chimie quantique de C.W. Bauschlicher [33].

Le cation  $Mn^+$  présente six électrons de valence, et la coordination à deux molécules de benzène conduit potentiellement à un complexe à 18 électrons. Ce complexe  $MnBz_2^+$  présente un singulet de spin, alors que le cation  $Mn^+$  présente un état fondamental  $^7S$  avec une configuration électronique  $s^1d^5$  : la coordination successive de deux molécules de benzène au cation  $Mn^+$  serait donc associée à un changement de spin de septuplet à singulet. Comme nous le rappelons plus haut avec les complexes de  $H_2$ , ce changement de spin peut s'analyser en comparant la force de la liaison métal-benzène et l'énergie requise pour effectuer la transition septuplet/singulet sur le cation métallique nu. Le premier état singulet de spin de  $Mn^+$  associé à une configuration électronique  $d^6$  avec un couplage de spin singulet est un  $^1I$ , et il se trouve  $111\text{ kcal/mol}$  au dessus de l'état fondamental  $^7S(s^1d^5)$ . La formation de la liaison  $Mn^+$ -Bz est nettement plus favorable lorsque  $Mn^+$  présente la configuration électronique  $d^6$  de l'octaèdre que lorsqu'il présente la configuration électronique  $s^1d^5$ . En effet, dans le premier cas l'orbitale  $4s$  du métal et deux orbitales  $d$  sont vacantes, donc un transfert de charge du benzène au  $Mn^+$  peut s'opérer, ainsi qu'un transfert de charge du  $Mn^+$  vers le benzène depuis

les orbitales 3d doublement occupées du métal vers les deux premières orbitales vacantes  $\pi^*$  du benzène.

Ces études thermochimiques expérimentales et théoriques montrent également clairement que la fragmentation des ions  $\text{CrBz}_{1,2}^+$  et  $\text{MnBz}_{1,2}^+$  ne peut être induite que par une absorption multiple de photons infrarouges, puisque l'énergie de liaison métal-benzène va de 1.38 eV ( $\text{MnBz}^+$ ) à 2.40 eV ( $\text{CrBz}_2^+$ ) pour les complexes étudiés ici [17], comparée à une énergie de photons infrarouges allant de 0.09 à 0.27 eV.

Dans le souci de faciliter la comparaison avec les autres métaux de la première série des métaux de transition étudiés par M.A. Duncan et ses collaborateurs [28], nous avons utilisé la même base de gaussiennes pour nos calculs B3LYP. La structure du complexe singulet  $\text{MnBz}_2^+$  dans sa géométrie la plus stable ( $D_{6h}$ ) est donnée sur la *Figure 3*. Comparé aux autres systèmes, le complexe  $\text{MnBz}_2^+$  présente la plus courte distance métal-benzène (1.63 Å) de la série. A l'autre extrémité de l'échelle, le complexe  $\text{MnBz}^+$  dans son état de spin septuplet présente la plus longue distance métal-benzène (2.38 Å) de la série des complexes mono-benzène (*Figure 3*).



*Figure 3 - Structure des complexes  $\text{MnBz}^+$  et  $\text{MnBz}_2^+$ . Dans le complexe  $\text{MnBz}^+$ , l'interaction est faible, la distance  $\text{Mn}^+-\text{Bz}$  vaut 2.38 Å. Dans le complexe  $\text{MnBz}_2^+$ , la liaison est forte, la distance  $\text{Mn}^+-\text{Bz}$  vaut 1.63 Å.*

### III-3-b. Signatures infrarouges du changement de spin

Cette forte différence structurale entre les deux complexes  $\text{MnBz}^+$  et  $\text{MnBz}_2^+$  peut être sondée par spectroscopie infrarouge des complexes en phase gazeuse. Les spectres IRMPD dans la gamme 600-1800  $\text{cm}^{-1}$  de ces deux complexes sont donnés sur la *Figure 4*. L'accord avec les spectres d'absorption infrarouge calculés pour les deux complexes dans leur état de plus basse énergie est tout à fait remarquable. Les deux spectres infrarouges sont dominés par les bandes  $\nu_{11}$  et  $\nu_{19}$ . Comme on pouvait s'y attendre, la bande  $\nu_{11}$ , observée à 673  $\text{cm}^{-1}$  dans

le benzène libre, est très décalée vers le bleu dans MnBz<sub>2</sub><sup>+</sup> où elle est observée à 813 cm<sup>-1</sup>. Comparée aux autres complexes di-benzène cationiques étudiés en phase gazeuse, le décalage observé (+140 cm<sup>-1</sup>) est le plus prononcé de toute la première série des métaux de transition. Ce décalage vers le bleu est du même ordre de grandeur que celui observé dans CrBz<sub>2</sub> (+120 cm<sup>-1</sup>) [29], complexe neutre à 18 électrons iso-électronique du complexe cationique MnBz<sub>2</sub><sup>+</sup>. Le fait que le décalage soit légèrement supérieur pourrait peut-être être attribué à la contribution des interactions électrostatiques Mn<sup>+</sup>-Bz renforçant les liaisons associées, même s'il est difficile d'analyser une si petite différence (20 cm<sup>-1</sup>).

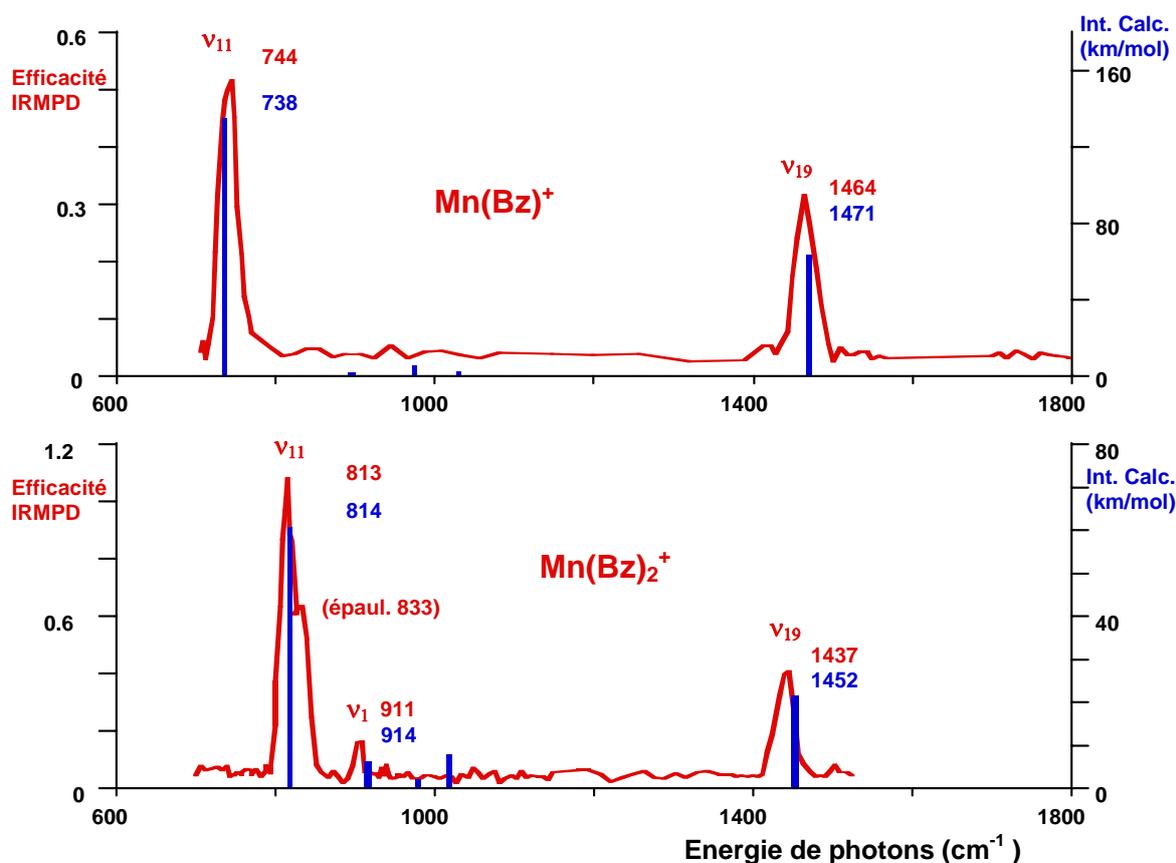


Figure 4 - Spectres IRMPD (rouge) et théoriques (bleu) des complexes MnBz<sup>+</sup> (haut) et MnBz<sub>2</sub><sup>+</sup> (bas) dans la zone 700-1800 cm<sup>-1</sup>. Les bandes de dissociation observées sont des bandes de vibration du benzène.

Le décalage vers le rouge de la bande v<sub>19</sub> de MnBz<sub>2</sub><sup>+</sup> est également prononcé, puisque l'on observe cette bande à 1437 cm<sup>-1</sup>, au lieu de 1486 cm<sup>-1</sup> dans le benzène. Comparé aux autres positions observées pour les autres complexes di-benzène des cations de la première série de transition (1421-1472 cm<sup>-1</sup>), on aurait pu s'attendre à un décalage plus marqué de la bande v<sub>19</sub> de MnBz<sub>2</sub><sup>+</sup>. Il semblerait donc que le décalage vers le bleu de la bande v<sub>11</sub> soit un meilleur indicateur infrarouge de la force de l'interaction métal-benzène.

Le spectre IRMPD du complexe  $\text{CrBz}_2^+$ , présentant formellement 17 électrons autour du métal, a également été enregistré. Il est intéressant d'observer que le décalage de cette bande  $\nu_{11}$  pour ce complexe ( $+106 \text{ cm}^{-1}$ ) soit moins prononcé que celui de  $\text{MnBz}_2^+$  ( $140 \text{ cm}^{-1}$ ), mais supérieur à ceux observés pour les autres complexes di-benzène des cations de la première série de transition ( $59\text{-}96 \text{ cm}^{-1}$ ). Ceci n'est pas surprenant puisque le cation  $\text{Cr}^+$  possède cinq électrons de valence, et la configuration électronique de la couche d du pseudo-octaèdre  $\text{CrBz}_2^+$  dans son état fondamental doublet de spin est donc  $(t_{2g})^5(e_g)^0$ , ce qui est très favorable pour les liaisons  $\text{Cr}^+\text{-Bz}$ , mais moins que dans le complexe  $\text{MnBz}_2^+$  qui présente une configuration électronique de type  $(t_{2g})^6(e_g)^0$ .

Comme nous l'avons dit plus haut, l'analyse des modes de vibrations de basse énergie des complexes bis-benzène peut être délicate. Le spectre d'absorption infrarouge calculé pour la structure  $D_{6h}$  de  $\text{MnBz}_2^+$  présente trois bandes infrarouges dans la gamme  $900\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$ . L'analyse des modes normaux correspondants indique qu'il s'agit des bandes  $\nu_{10}$  ( $933 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_1$  ( $999 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $\nu_{18}$  ( $1039 \text{ cm}^{-1}$ ). L'intensité associée au mode dégénéré  $\nu_{10}$  ( $14 \text{ km/mol}$ ) est supérieure à celle de  $\nu_1$  ( $2 \text{ km/mol}$ ) et du mode dégénéré  $\nu_{18}$  ( $6 \text{ km/mol}$ ). Compte tenu de la position de la bande IRMPD observée ( $911 \text{ cm}^{-1}$ ), nous proposons d'assigner cette bande au mode normal  $\nu_{10}$ . Il est à noter que M.A. Duncan et ses collaborateurs [28] ont observé une bande IRMPD pour certains complexes entre  $945$  et  $996 \text{ cm}^{-1}$ , et ces auteurs ont systématiquement assigné cette observation au mode normal  $\nu_1$ . Dans le cas présent de  $\text{MnBz}_2^+$ , on observe un signal IRMPD  $935 \text{ cm}^{-1}$ , nettement plus faible que celui à  $911 \text{ cm}^{-1}$ , qui pourrait peut-être être attribué à  $\nu_1$  calculée à  $999 \text{ cm}^{-1}$ . En revanche, aucun signal n'est observé en correspondance avec la bande  $\nu_{18}$ .

Les spectres IRMPD des complexes mono-benzène  $\text{CrBz}^+$  et  $\text{MnBz}^+$ , comme tous les autres complexes mono-benzène étudiés par M.A. Duncan et collaborateurs, à l'exception de  $\text{VBz}^+$ , ne présentent que deux bandes. On peut attribuer ces observations aux modes normaux  $\nu_{11}$  et  $\nu_{19}$ , respectivement à  $721 \text{ cm}^{-1}$  et  $1425 \text{ cm}^{-1}$  dans le cas de  $\text{CrBz}^+$ , et  $738$  et  $1464 \text{ cm}^{-1}$  dans le cas de  $\text{MnBz}^+$ . D'après les calculs de chimie quantique, l'addition d'un seul benzène sur ces cations métalliques ne donnent pas lieu à un changement de spin et ces deux complexes présentent donc une structure d'énergie minimale  $C_{6v}$ ,  $\text{CrBz}^+$  et  $\text{MnBz}^+$  présentant respectivement un état électronique  ${}^6A_1$  et  ${}^7A_1$ . Compte tenu de la configuration électronique des cations métalliques  $\text{Cr}^+(d^5)$  et  $\text{Mn}^+(s^1d^5)$ , l'interaction  $M^+\text{-Bz}$  est faible dans les deux cas et les décalages des deux bandes observées sont faibles par rapport à leur position dans le

benzène isolé ( $\nu_{11}$  à  $673 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu_{19}$  à  $1486 \text{ cm}^{-1}$ ). Les décalages vers le bleu observés pour la bande  $\nu_{11}$  pour ces deux complexes ( $48\text{-}65 \text{ cm}^{-1}$ ) sont les plus faibles de tous les complexes mono-benzène de la série des cations de la première série de transition. Ainsi, comme dans le cas des complexes di-benzène  $\text{CrBz}_2^+$  et  $\text{MnBz}_2^+$ , le décalage vers le bleu de la bande  $\nu_{11}$  semble être un très bon indicateur de la force de la liaison  $\text{M}^+\text{-Bz}$ .

La largeur à mi-hauteur (fwhm) des bandes  $\nu_{11}$  et  $\nu_{19}$  des complexes  $\text{MnBz}^+$  et  $\text{MnBz}_2^+$ , est de  $30 \text{ cm}^{-1}$ , c'est-à-dire la même que celle observée pour les autres complexes des cations de la première série de transition par M.A. Duncan et ses collaborateurs. Ceci est intéressant car nos conditions expérimentales sont très différentes des leurs. Dans notre cas, les complexes mono- et di-benzène sont formés par échange de ligand (Chemical Ionisation), alors que les complexes de Duncan *et al.* sont en revanche formés par ionisation laser de complexes neutres au sein du piège, et ces précurseurs neutres sont synthétisés en amont grâce à la vaporisation laser du métal dans un jet pulsé d'argon contenant une fraction de vapeur de benzène à température ambiante [28]. Le fait que les largeurs des bandes soient identiques suggère que les ions formés dans l'une et l'autre des deux expériences présentent une énergie interne du même ordre de grandeur.

Un dernier point mérite d'être signalé concernant les complexes bis-benzène. Du côté bleu de la bande  $\nu_{11}$  ( $813 \text{ cm}^{-1}$ ) du complexe  $\text{MnBz}_2^+$ , on observe un épaulement à  $833 \text{ cm}^{-1}$ . Le même type d'observation peut être fait sur le spectre IRMPD de  $\text{TiBz}_2^+$ . Compte tenu de la faible différence d'énergie entre les conformations éclipsée ( $D_{6h}$ ) et décalée ( $D_{6d}$ ), il ne serait pas surprenant que cet épaulement, propre aux complexes bis-benzène, soit dû à un dédoublement de la bande  $\nu_{11}$  provoqué par la rotation quasi-libre des deux ligands benzène autour de l'axe  $\text{M}^+\text{-Bz}$ .

#### IV. Caractérisation du changement de coordination $\eta^6 \rightarrow \eta^4$ du benzène

##### IV-1. Signature IR de $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ similaire à $\text{MnBz}_2^+$ (2 complexes à 18 e<sup>-</sup>)

Le complexe  $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$  est un complexe à 18-électrons de valence et présente un état fondamental singulet de spin. Comme  $\text{MnBz}_2^+$  que nous venons de discuter,  $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$  présente deux structures très proches en énergie. La structure de symétrie  $C_3$ , que l'on peut qualifier de décalée, est légèrement plus stable que la structure éclipsée  $C_{3v}$  (+.5 kcal/mol) qui est un état de transition. La distance métal-benzène calculée pour  $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$  ( $1.75 \text{ \AA}$ ) est légèrement supérieure à celle calculée pour  $\text{MnBz}_2^+$  ( $1.62 \text{ \AA}$ ). Ceci pourrait s'interpréter par le fait que, dans  $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ , les trois ligands CO sont fortement  $\pi$ -

accepteurs et forment des liaisons fortes avec  $\text{Mn}^+$ , affaiblissant la liaison « en trans »,  $\text{Mn}^+$ -Bz. Le spectre IRMPD de  $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$  présente trois bandes et il est intéressant de constater l'excellent accord avec le spectre d'absorption calculé (Figure 5).

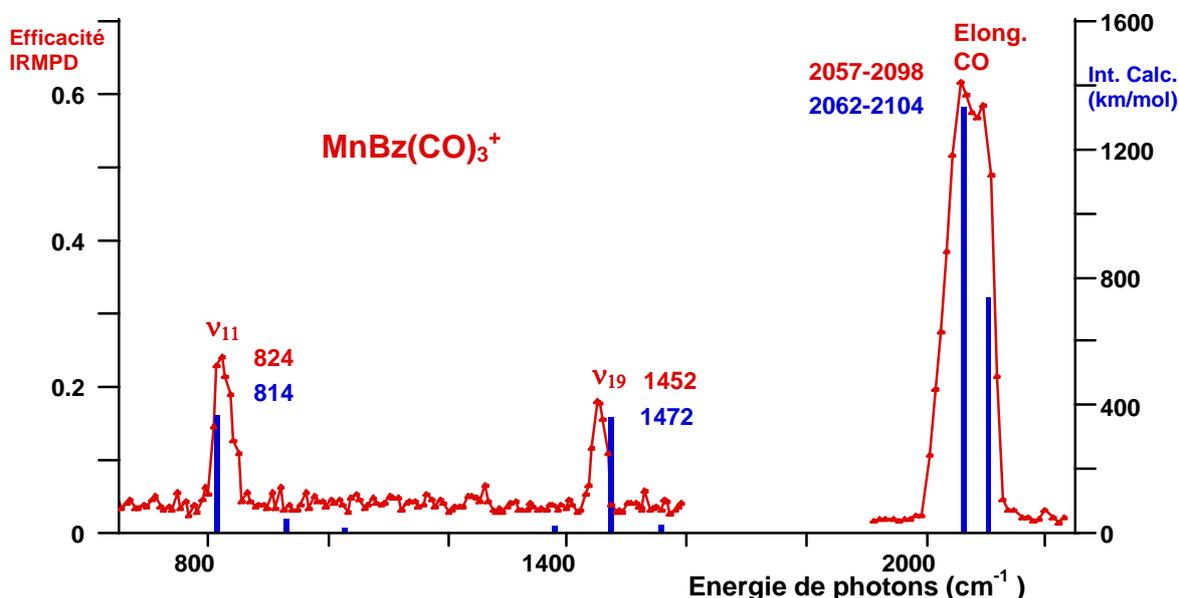


Figure 5 - Spectre IRMPD (rouge) et théorique (bleu) du complexe  $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$  entre 700 et 2200  $\text{cm}^{-1}$ . Aux bandes  $\nu_{11}$  et  $\nu_{19}$  du benzène s'ajoutent les bandes d'élongation des carbonyles, au-delà de 2000  $\text{cm}^{-1}$ .

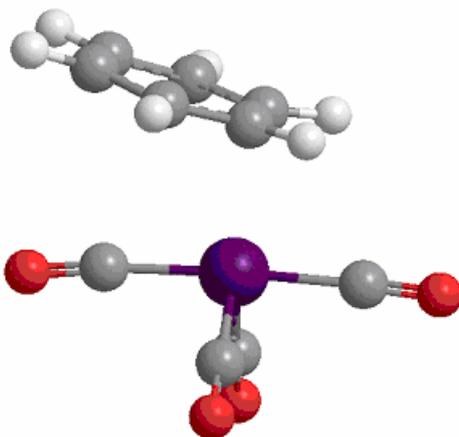
Les deux bandes observées à 824 et 1452  $\text{cm}^{-1}$  peuvent être attribuées aux modes normaux  $\nu_{11}$  et  $\nu_{19}$ , alors que la large bande présentant un maximum à 2057-2098  $\text{cm}^{-1}$  est clairement associée aux modes d'élongation des ligands CO. Il est important de rappeler que les conditions expérimentales utilisées pour l'acquisition des spectres IRMPD dans la gamme 700-1600 et 1900-2200  $\text{cm}^{-1}$  ne sont pas les mêmes. D'une part, ces deux spectres IRMPD ont été enregistrés en utilisant une énergie d'électrons différente (42 et 50 MeV respectivement). D'autre part, la section efficace d'absorption infrarouge associée aux élongations CO étant très grande, nous avons limité le temps d'irradiation à 3 macro-impulsions et fortement atténué le faisceau infrarouge, alors que dans la gamme de 824 à 1452  $\text{cm}^{-1}$ , nous avons utilisé toute la puissance laser disponible et les ions étaient irradiés pendant 25 macro-impulsions.

Il est intéressant de constater que la bande  $\nu_{11}$  (824  $\text{cm}^{-1}$ ) de  $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$  est fortement décalée par rapport à sa position dans le benzène (673  $\text{cm}^{-1}$ ), comme dans le cas de du précédent complexe à 18 électrons,  $\text{MnBz}_2^+$  (814  $\text{cm}^{-1}$ ). Comme dans le cas de  $\text{MnBz}_2^+$ , la bande  $\nu_{11}$  de  $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$  présente une asymétrie qui pourrait traduire la rotation quasi-libre du benzène autour de l'axe principal de symétrie  $\text{C}_3$ . La bande associée aux élongations CO à

2057-2098  $\text{cm}^{-1}$  est beaucoup plus large ( $\text{fwhm}=90\text{cm}^{-1}$ ) que les deux bandes associées aux vibrations du benzène ( $30\text{-}40\text{cm}^{-1}$ ). Le spectre d'absorption infrarouge calculé de la structure  $\text{C}_3$  de  $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$  permet d'interpréter cet élargissement. En effet, alors que les deux bandes IRMPD à 824  $\text{cm}^{-1}$  et 1452  $\text{cm}^{-1}$  sont dues à une absorption photonique via un mode, dégénéré dans le cas de  $\nu_{19}$ , la bande IRMPD observée à 2057-2098  $\text{cm}^{-1}$  est plus large car la structure  $\text{C}_3$  de  $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$  présente deux bandes proches et fortement actives en IR, l'une doublement dégénérée à 2062  $\text{cm}^{-1}$  et l'autre non-dégénérée à 2104  $\text{cm}^{-1}$ .

#### IV-2. $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$ : signature IR de la coordination $\eta^4$ du benzène

Le spectre IRMPD du complexe  $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$  (*Figure 7*) est beaucoup plus riche que celui du complexe à 18 électrons  $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ . L'accord entre le spectre IRMPD du complexe  $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$  (*Figure 7*) et le spectre d'absorption infrarouge calculé est remarquable. La structure de plus basse énergie de  $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$  est de symétrie  $\text{C}_s$ , et la coordination du benzène est de type  $\eta^4$ . Il est intéressant de constater que le ligand benzène reste plan, c'est-à-dire que le changement de coordination ( $\eta^6 \rightarrow \eta^4$ ) du benzène correspond à un glissement, mais pas à une déformation du cycle benzénique (*Figure 6*). Nous reviendrons sur ces aspects structuraux dans une discussion un peu plus loin.



*Figure 6 - Structure du  $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$  : le benzène glisse et se redresse partiellement par rapport au métal, pour passer d'une coordination  $\eta^6$  dans le  $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$  à  $\eta^4$  dans  $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$ .*

Les deux ions  $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$  et  $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$  sont formés simultanément dans les mêmes conditions expérimentales, c'est-à-dire par réaction des fragments  $\text{Mn}_x(\text{CO})_y^+$  avec une bouffée de benzène, mais il faut tout de même noter que le complexe à 18 électrons est formé en beaucoup plus grande quantité. A l'échelle d'une centaine de millisecondes, nécessaires à l'irradiation et à la détection, on observe une dissociation spontanée du

complexe  $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$  en  $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$  et un ligand CO. Cette faible durée de vie est en accord avec les calculs de chimie quantique. En effet, le complexe  $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$  est un minimum sur la surface de potentiel, mais il est légèrement métastable (+4.4 kcal/mol) par rapport à sa dissociation en  $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+ + \text{CO}$ . Le fait que l'énergie de liaison de CO à  $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$  soit faible n'est pas surprenant puisque le complexe  $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$  est un complexe à 18 électrons de valence. On doit cependant noter que la valeur tabulée [34] pour l'énergie de liaison de CO- $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$  était de 21 kcal/mol [35], c'est-à-dire presque deux fois plus importante que l'énergie de liaison CO- $\text{MnBz}(\text{CO})_2^+$  (12 kcal/mol).

Compte tenu de la labilité d'un ligand CO de  $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$ , l'irradiation de cet ion avec une seule macro-impulsion du laser était suffisante pour l'enregistrement de son spectre IRMPD.

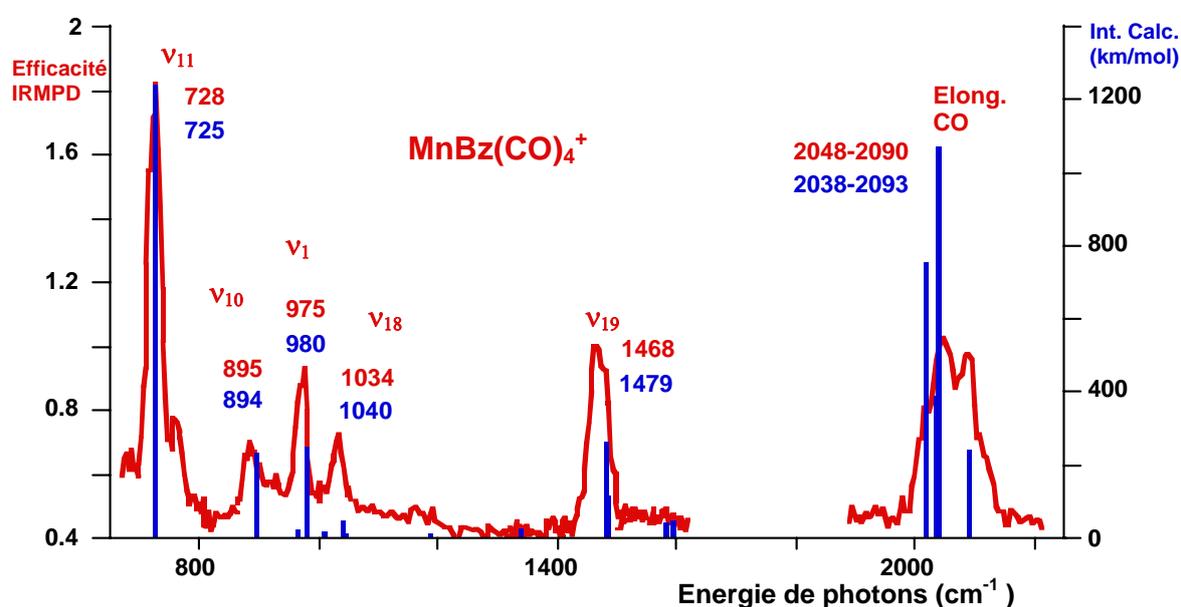


Figure 7 - Spectre IRMPD (rouge) et théorique (bleu) du complexe  $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$  entre 700 et 2200  $\text{cm}^{-1}$ . Entre les bandes  $\nu_{11}$  et  $\nu_{19}$  du benzène apparaissent 3 bandes, rendues actives en infrarouge par la rupture de symétrie de la coordination du benzène autour du métal.

Le spectre IRMPD de  $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$  présente trois bandes principales à 728, 1468 et une bande plus large avec un maximum entre 2048 et 2090  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 7). Ces trois bandes IRMPD peuvent respectivement être assignées aux deux bandes  $\nu_{11}$  et  $\nu_{19}$  du benzène, et la bande large est la signature des modes d'élongation CO. Comme dans le cas de  $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ , cette dernière bande présente une largeur (fwhm=100  $\text{cm}^{-1}$ ) nettement supérieure à celle de la bande  $\nu_{11}$  (fwhm=25  $\text{cm}^{-1}$ ), alors que la bande  $\nu_{19}$  présente une largeur intermédiaire (fwhm=40  $\text{cm}^{-1}$ ). La largeur de la bande associée aux élongations CO est due au fait que le

complexe  $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$  présente quatre bandes intenses dans cette région du spectre (2127, 2143, 2147 et 2205  $\text{cm}^{-1}$ ). Il est tout de même remarquable que le spectre IRMPD présente deux maxima à 2048 et 2090  $\text{cm}^{-1}$ . En effet, ceci traduit bien le profil de la section efficace infrarouge dans cette région spectrale, qui devrait présenter un maximum dû à la convolution des trois premières bandes proches en énergie (2127, 2143 et 2147  $\text{cm}^{-1}$ ) et un second maximum correspondant à la quatrième bande d'absorption à 2205  $\text{cm}^{-1}$ .

La largeur de la bande  $\nu_{19}$ , notamment comparée à la finesse de la bande  $\nu_{11}$ , s'explique également par le fait que les deux composantes de la bande  $\nu_{19}$ , qui est une bande dégénérée de symétrie  $e_{1u}$  dans le benzène libre, ne sont plus dégénérées dans le complexe  $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$ . Au contraire, la bande de  $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$  observée 728  $\text{cm}^{-1}$  correspond à l'absorption via un mode non-dégénéré  $\nu_{11}$  du benzène, et elle présente une largeur comparable à celle des bandes  $\nu_{11}$  et  $\nu_{19}$  de  $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ . Finalement, on peut noter que, comme dans le cas de  $\text{MnBz}_2^+$  et  $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ , la bande  $\nu_{11}$  est asymétrique et présente même un léger épaulement sur la droite qui pourrait s'interpréter par la déformabilité relative à la coordination du benzène dans  $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$ .

La position des bandes  $\nu_{11}$  et  $\nu_{19}$  dans le complexe  $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$  (respectivement 728 et 1468  $\text{cm}^{-1}$ , *Figure 7*) traduisent le fait que l'interaction  $\text{Mn}^+ \text{-Bz}$  est bien plus faible dans ce complexe que dans  $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$  (respectivement 824 et 1452  $\text{cm}^{-1}$ ). Encore une fois, le décalage vers le bleu de la bande  $\nu_{11}$  s'avère être une très bonne sonde du changement de coordination du benzène : par rapport à sa position dans le benzène isolé, le décalage est nettement plus fort dans  $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$  (+151  $\text{cm}^{-1}$ ) que lorsque le benzène adapte un mode de coordination  $\eta^4$  dans  $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$  (+55  $\text{cm}^{-1}$ ). La comparaison des spectres IRMPD de  $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$  et  $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$  indique que le changement de coordination  $\eta^6 \rightarrow \eta^4$  s'accompagne également par l'apparition de trois bandes bien résolues à 895, 975 et 1034  $\text{cm}^{-1}$ . Dans cette région spectrale en particulier, l'accord avec le spectre d'absorption infrarouge est remarquable et, sur cette base, on peut attribuer les trois bandes observées à 895, 975 et 1034  $\text{cm}^{-1}$  aux bandes  $\nu_{10}$ ,  $\nu_1$  et  $\nu_{18}$  respectivement.

En ce qui concerne les intensités relatives des spectres, l'accord est également remarquable. Compte tenu des fortes variations des sections efficaces entre les bandes très actives des carbonyles et celles du benzène, presque dix fois moins intenses, nous avons dû réduire le temps d'irradiation et la puissance du laser lors de l'enregistrement des bandes des CO pour éviter les phénomènes de saturation. Par conséquent, si les positions théoriques

corroborent parfaitement les positions expérimentales, vu les modifications des conditions d'irradiation, il est plus difficile de comparer les intensités relatives sur les deux domaines étudiés, 700-1600  $\text{cm}^{-1}$  et 1900-2250  $\text{cm}^{-1}$ . En revanche, les intensités relatives du spectre IRMPD et du spectre d'absorption IR calculé de  $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$  sont très semblables sur toute la gamme spectrale 700-1600  $\text{cm}^{-1}$  associée aux modes de vibration du benzène.

## **V. Spécificité des modes de fragmentation des complexes**

### **V-1. Spécificité en fonction de la longueur d'onde**

Plusieurs voies de fragmentation ont été mises en évidence parmi les complexes étudiés ici, notamment dans le cas des complexes  $\text{MnBz}(\text{CO})_{3,4}^+$ . Des observations similaires avaient été faites, notamment dans le cas de la photofragmentation infrarouge du complexe pentacarbonyle  $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$  [24]. L'absorption de multiples photons infrarouges, associée au processus IRMPD, est généralement interprétée comme un processus d'activation énergétique lent menant aux voies de dissociation les plus basses [36], au même titre que la dissociation induite par le rayonnement du corps noir (BIRD) [37], et la dissociation induite par des collisions de faible énergie telles qu'elles sont mises en œuvre dans les piège à ions [38]. Ainsi, il est généralement reconnu qu'il y a une redistribution de l'énergie interne au sein de l'ion moléculaire, qui pourrait aller jusqu'à une distribution statistique de l'énergie interne selon les temps caractéristiques des expériences [39]. Lorsque plusieurs fragments sont observés ceci résulte, à quelques exceptions près [20, 40, 41], d'une fragmentation séquentielle, et chacun des processus de fragmentation observés correspond à la voie de dissociation la plus basse. Un second fragment peut cependant apparaître si le premier ion fragment présente lui même une bande d'absorption infrarouge à une énergie voisine de celle de l'ion parent. Il est donc intéressant d'étudier l'abondance relative des ions fragments lorsque le laser IR est en résonance avec les différentes bandes d'absorption de l'ion.

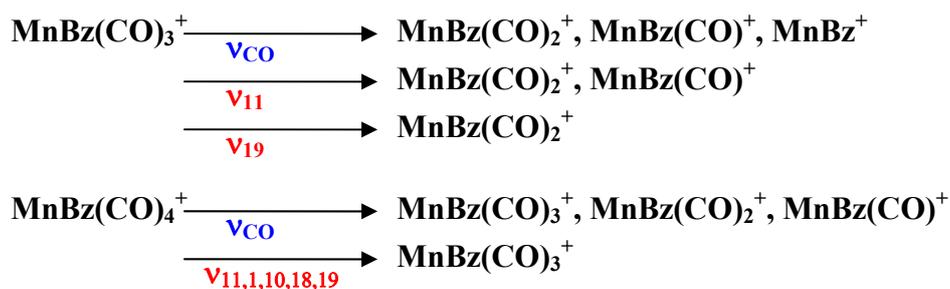
#### **V-1-a. Voies de fragmentation de $\text{CrBz}_{1,2}^+$ et $\text{MnBz}_{1,2}^+$**

Dans le cas des complexes mono-benzène  $\text{CrBz}^+$  et  $\text{MnBz}^+$ , on observe seulement l'apparition du cation métallique nu lorsque le laser est en résonance avec une bande d'absorption ( $\nu_{11}$  ou  $\nu_{19}$ ) de ces ions. Dans le cas des complexes di-benzène  $\text{CrBz}_2^+$  et  $\text{MnBz}_2^+$ , la perte successive des deux ligands benzène pourrait être envisagée. Elle n'est cependant jamais observée, même lorsque l'on utilise toute la puissance laser et des temps d'irradiation longs. La non-observation de la fragmentation séquentielle  $\text{MnBz}_2^+ \rightarrow \text{MnBz}^+ \rightarrow \text{Mn}^+$  s'interprète très bien sur la base des spectres IRMPD de ces complexes mono- et di-benzène.

En effet, comme nous l'avons dit plus haut, les deux bandes  $\nu_{11}$  et  $\nu_{19}$  des complexes mono- et di-benzène sont observées à des positions significativement différentes dans les deux complexes. Compte tenu de la largeur spectrale relativement faible du laser dans la région des bandes  $\nu_{11}$  et  $\nu_{19}$ , il n'est pas surprenant que lorsque le laser est en résonance avec un mode d'absorption du complexe di-benzène, le processus IRMPD ne peut avoir simultanément lieu avec le complexe mono-benzène correspondant.

### V-1-b. Voies de fragmentation de $\text{MnBz}(\text{CO})_{3,4}^+$

La fragmentation des complexes consiste en la perte d'un ou plusieurs ligands CO. Dans le cas de  $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ , lorsque le laser est en résonance avec les modes de vibration d'élongation des CO, on observe la perte consécutive de trois ligands carbonyle, et le fragment le plus abondant est  $\text{MnBz}^+$ . En revanche, lorsque le laser est en résonance avec la bande  $\nu_{11}$  de  $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ , à  $824 \text{ cm}^{-1}$ , on observe uniquement la perte d'un, ou éventuellement deux CO. De la même façon, au niveau de la bande  $\nu_{19}$  de  $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ , à  $1452 \text{ cm}^{-1}$ , on observe la perte d'un seul ligand CO (*Schéma 2*). L'étude des spectres d'absorption infrarouge des ions fragments  $\text{MnBz}(\text{CO})_2^+$  et  $\text{MnBz}(\text{CO})^+$  n'a pu être menée, mais il ne serait pas surprenant que la perte d'un ou deux CO à partir de  $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$  soit associée à un fort changement de l'interaction  $\text{Mn}^+-\text{Bz}$ , et donc à un déplacement des bandes  $\nu_{11}$  et  $\nu_{19}$ , respectivement vers le rouge et le bleu, à partir de leur position dans  $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ , alors que la bande d'élongation des carbonyles reste quant à elle presque inchangée.



*Schéma 2 – Voies de fragmentation des complexes  $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$  et  $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$ . Les bandes  $\nu_{\text{CO}}$  d'élongation des carbonyles (en bleu) sont les mêmes pour tous les complexes, et donnent lieu à une fragmentation séquentielle. Les bandes du benzène (en rouge) au contraire sont altérées par les changements de coordination et donnent lieu à une seule fragmentation.*

Dans le cas du complexe  $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$ , on observe la perte d'un seul et unique ligand carbonyle au niveau de chacune des cinq bandes d'absorption associées au benzène (soit dans l'ordre de fréquence croissante  $\nu_{11}$ ,  $\nu_1$ ,  $\nu_{10}$  et  $\nu_{18}$ , puis  $\nu_{19}$ ). En revanche, au niveau de l'élongation des carbonyles, il est possible d'observer jusqu'à la perte de 3 ligands CO,

lorsqu'on utilise le laser sans atténuation (*Schéma 2*). L'examen des spectres IRMPD de l'ion parent  $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$  et de l'ion fragment  $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$  résultant de la perte du premier ligand CO permet de rationaliser ces phénomènes. En effet, les positions des bandes  $\nu_{11}$  et  $\nu_{19}$  de ces deux ions sont très différentes et si le laser est en résonance avec ces transitions actives en infrarouge de  $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$ , il ne l'est pas pour  $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ . De même, lorsque le laser est en résonance avec les transitions  $\nu_{10}$ ,  $\nu_1$  et  $\nu_{18}$  de  $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$ , l'ion fragment  $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$  ne présentant pas d'absorption significative dans cette gamme spectrale ne peut pas se fragmenter à son tour. En revanche, les bandes IRMPD associées aux modes d'élongation des carbonyles se superposent légèrement dans les deux complexes  $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$  et  $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ . On peut donc comprendre qu'à forte puissance, l'irradiation puisse conduire à une perte séquentielle de ligands carbonyles.

### **V-1-c. Conclusion : les fragmentations multiples sont séquentielles**

On voit donc que l'abondance relative des ions fragments, au niveau des différentes bandes d'absorption, s'interprète bien en considérant que les multiples fragments résultent d'une fragmentation séquentielle de l'ion parent. Ces données sont cohérentes avec les spectres IRMPD présentés dans les sections précédentes, et en particulier avec les décalages observés des bandes  $\nu_{11}$  et  $\nu_{19}$  du benzène en fonction de la liaison Métal-Bz, influencée par le degré de coordination. Nous allons maintenant aborder l'effet de ces mêmes conditions d'irradiation, puissance et nombre de macro-impulsions laser, sur l'efficacité de fragmentation.

## **V-2. Influence de la puissance laser**

### **V-2-a. Relation entre puissance laser et fragmentation**

Nous avons étudié l'évolution de l'efficacité de fragmentation des ions  $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$  et  $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$  en fonction de la puissance laser. Un atténuateur variable, qu'on peut positionner sur le trajet du laser, permet de faire varier la puissance du faisceau de CLIO. Un miroir amovible permet de réfléchir ponctuellement le faisceau laser vers un mesureur de puissance pour contrôler le degré d'atténuation avant l'entrée dans le piège. On s'est donc placé au maximum de quelques unes des bandes d'absorption infrarouges de chaque complexe, et on a enregistré les taux de fragmentation à différentes puissances laser, en balayant d'une dizaine de points la gamme des puissances accessibles. Les résultats obtenus sont représentés sur la *Figure 8*, avec en abscisse la puissance laser mesurée après

l'atténuateur, et en ordonnée l'efficacité de fragmentation mesurée avec le spectromètre de masse.

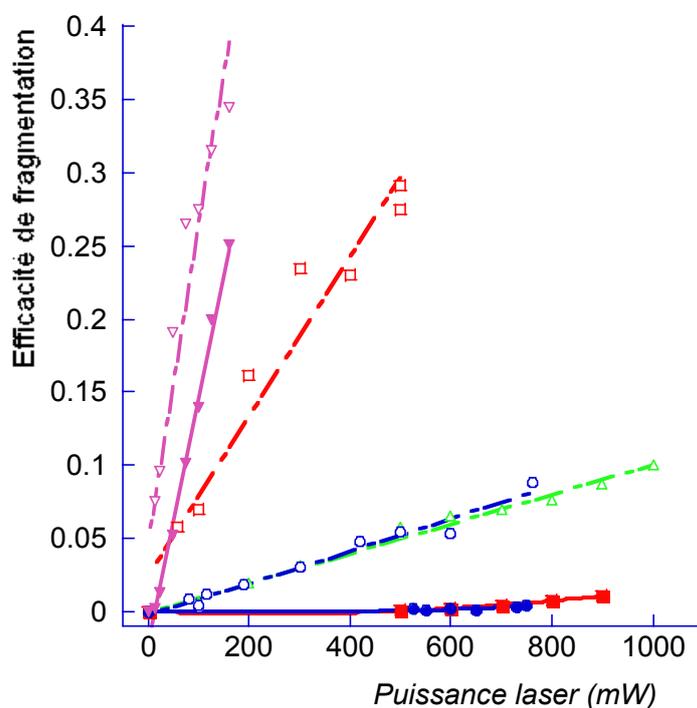


Figure 8 : Efficacité de fragmentation en fonction de la puissance (mW) du laser CLIO, dans le cas des ions  $\text{MnBz(CO)}_4^+$  (symboles vides) et  $\text{MnBz(CO)}_3^+$  (symboles pleins). Le laser est résonant avec les bandes  $\nu_{11}$  (en rouge) et  $\nu_{19}$  (en bleu) du benzène, et une bande d'élongation des carbonyles (en violet), respectivement à 722 (826), 1485 (1454), 2062 (2062)  $\text{cm}^{-1}$  pour le  $\text{MnBz(CO)}_4^+$  ( $\text{MnBz(CO)}_3^+$ ). Dans le cas du  $\text{MnBz(CO)}_4^+$ , la bande  $\nu_1$  (en vert) du benzène est également étudiée, à 962  $\text{cm}^{-1}$ .

Dans le cas du  $\text{MnBz(CO)}_3^+$  comme du  $\text{MnBz(CO)}_4^+$ , nous nous sommes placés au niveau des bandes  $\nu_{11}$  et  $\nu_{19}$  du benzène. Les résultats associés à ces deux bandes sont représentés respectivement en rouge et bleu. Nous nous sommes également placés au niveau d'une des bandes d'élongation des carbonyles (points et courbes représentés en violet sur la Figure 8). Dans le cas du  $\text{MnBz(CO)}_4^+$ , en plus des trois bandes précédentes, nous avons également étudié l'efficacité de fragmentation en fonction de la puissance laser lorsque le laser est en résonance avec le mode  $\nu_1$  à 962  $\text{cm}^{-1}$ , en vert sur la Figure 8.

Une première analyse des résultats de cette étude (Figure 8) suggère que, dans le cas du  $\text{MnBz(CO)}_3^+$  (symboles pleins) comme du  $\text{MnBz(CO)}_4^+$  (symboles vides), le taux de fragmentation semble évoluer de manière linéaire avec la puissance laser mesurée. Cette caractéristique est inattendue pour un processus multi-photonique comme l'IRMPD. Cependant, de manière presque systématique sur tous les systèmes que nous avons étudiés à

ce jour, nous avons constaté que le taux de fragmentation est, au moins en première approximation, une fonction linéaire de la puissance laser.

### V-2-b. Fragmentation et section efficace

Un examen plus détaillé révèle que les pentes  $k_p$  des droites obtenues sont très différentes selon l'ion et la bande sur laquelle on se situe (*Tableau 2*). Tout d'abord, pour chacun des complexes, on s'aperçoit que la pente associée à l'élongation du carbonyle est très nettement supérieure aux pentes associées aux bandes du benzène. Ainsi, dans le cas du  $MnBz(CO)_4^+$ , la pente  $k_p^{(co4)}(\nu_{19})$  associée à la vibration  $\nu_{19}$  du benzène est presque vingt fois plus petite que celle du carbonyle  $k_p^{(co4)}(\nu_{CO})$ . Or, les vibrations d'élongation des carbonyles sont beaucoup plus actives dans l'infrarouge que les vibrations du benzène. Ceci suggère qu'il y a une relation entre la pente observée et la section efficace d'absorption de l'ion. Il est intéressant de remarquer que les valeurs relatives des pentes  $k_p$  observées sont assez semblables aux valeurs relatives des intensités relatives calculées (*Tableau 2*).

Or la puissance laser ( $P$ ) et la section efficace d'absorption infrarouge ( $\sigma$ ) sont deux paramètres qui n'interviennent que dans le processus d'absorption de photons [42]. L'équilibre radiatif entre deux états vibrationnels dépend du produit  $\sigma \cdot P$ . Par conséquent, il serait cohérent que le processus IRMPD, étant fonction linéaire de la puissance laser, soit également une fonction linéaire de la section efficace. Le bon accord général entre spectres théoriques (à un photon) et spectres multiphotoniques IRMPD en terme d'intensités relatives des différentes bandes est un élément qui pousse à la même conclusion. L'efficacité du processus IRMPD semble évoluer de manière linéaire avec la section efficace d'absorption, pour un ion donné.

	$MnBz(CO)_4^+$				$MnBz(CO)_3^+$			
	pente ( $k_p^{(co4)}$ )	pente relative	Intensité. calculée	Intensité calculée relative	pente ( $k_p^{(co3)}$ )	pente relative	Intensité. calculée	Intensité calculée relative
Bz $\nu_{11}$	0,0005422	4,91	123	3,42	0,00002581	2,37	36	1,03
Bz $\nu_1$	0,0001004	0,91	25	0,69				
Bz $\nu_{19}$	0,0001105	1,00	36	1,00	0,00001087	1,00	35	1,00
CO élong.	0,0021217	19,20	2400	66,67	0,001672	153,79	2100	60,00

*Tableau 2 - Comparaison des pentes d'efficacité de fragmentation en fonction de la puissance laser avec les sections efficaces calculées sur les bandes du benzène et d'élongation des carbonyles pour les deux complexes  $MnBz(CO)_3^+$  et  $MnBz(CO)_4^+$ .*

L'étude des complexes  $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$  et  $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$  est intéressante car ces deux complexes présentent des seuils de fragmentation très différents et leur fragmentation est induite par des photons d'énergie voisine ( $\nu_{11}$ ,  $\nu_{19}$  et élongation des carbonyles). On peut constater que les pentes  $k_p^{(\text{co4})}$  associées aux vibrations du complexe  $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$  sont globalement plus importantes que les pentes  $k_p^{(\text{co4})}$  associées au  $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ . Ainsi, au niveau du mode  $\nu_{19}$  du benzène, pour laquelle l'intensité calculée est identique dans les deux ions,  $k_p^{(\text{co4})}$  est dix fois plus grande que  $k_p^{(\text{co3})}$  (Tableau 2). Il s'agit du même mode de vibration, d'intensités calculées identiques ; mais l'ion n'est pas le même, et en particulier le seuil de dissociation est différent. En effet, nous avons vu plus haut que le complexe  $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$  est un complexe à 18 électrons, très stable et donc à haute énergie de dissociation. En revanche, le  $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$  a une sphère de coordination plus malléable, avec le benzène coordonné partiellement, et mène par simple perte d'un carbonyle, au complexe  $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ , bas en énergie. L'ion  $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$  a donc une énergie de dissociation beaucoup plus faible. On peut alors comprendre que, toutes choses (en particulier puissance laser et section efficace du mode vibrationnel sondé) étant égales par ailleurs, à seuils de fragmentation différents, la fraction d'ions absorbant suffisamment de photons pour se dissocier n'est pas la même. Plus le seuil est haut, moins la fragmentation est efficace.

En résumé, la fragmentation est une fonction linéaire de la puissance laser et de la section efficace d'absorption des ions. Par conséquent tout se passe comme si seule l'absorption d'un photon était cinétiquement déterminante. En revanche, la différence de seuil de fragmentation entre les ions influe aussi sur l'efficacité de fragmentation, ce qui est caractéristique de l'aspect multiphotonique du processus.

### V-2-c. Apparition de seuils de fragmentation

Plutôt que d'être rigoureusement linéaire en puissance laser, on s'est aperçu que l'efficacité de fragmentation possède un seuil d'activation, de l'ordre de 100 mW dans le cas du  $\text{FeOOCMe}^+$  (Figure 9), à partir duquel il est possible d'observer la fragmentation des ions. Après ce seuil, l'efficacité de fragmentation est effectivement linéaire en fonction de la puissance laser. Ensuite, un autre seuil apparaît, à environ 100 mW dans le cas du cation  $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$ . Ce second seuil correspond à un phénomène de saturation, quand tous les ions irradiés sont fragmentés par le laser. On remarque que selon le type d'ions, c'est-à-dire selon la hauteur de la barrière de dissociation, et selon la grandeur des sections efficaces d'absorption infrarouge, on n'observera qu'un seul des deux seuils. Ainsi, dans le cas du  $\text{FeOOCMe}^+$ , seul le seuil bas est observé, alors que pour le cation  $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$  sondé au niveau

des vibrations d'élongation des carbonyles, même à puissance très faible l'ion fragmente et, dès 100 mW, le seuil de saturation est déjà atteint.

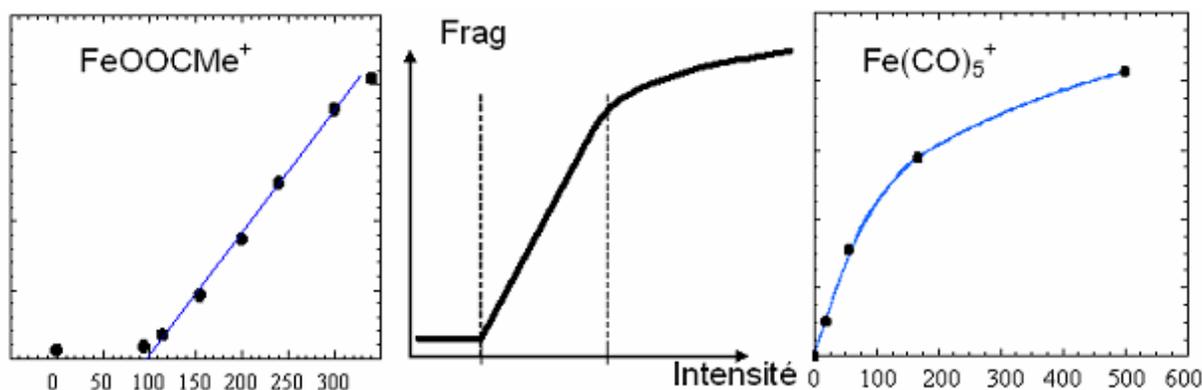


Figure 9 - Evolution de l'efficacité de fragmentation avec la puissance laser. Deux seuils peuvent être observés : un seuil d'apparition de la fragmentation (cas du cation fer-acétate de méthyle, à gauche), et un seuil de saturation (cas du cation fer pentacarbonyle, à droite). Entre ces deux seuils, le régime de fragmentation est linéaire en fonction de la puissance.

La nature multiphotonique du processus IRMPD apparaît donc dans ces détails sur l'évolution de l'efficacité de fragmentation avec la puissance laser. Ainsi, il est possible qu'un ion soit irradié, mais ne fragmente pas : c'est avant le seuil de fragmentation dans des conditions d'irradiation données.

### V-3. Evolution avec la durée d'irradiation.

#### V-3-a. Fortes sections efficaces : variation linéaire

Après avoir étudié l'influence de la puissance laser sur l'efficacité de fragmentation des ions  $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$  et  $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$ , nous avons observé l'évolution de cette efficacité de fragmentation avec le nombre de macro-impulsions de CLIO. Un obturateur rapide, synchronisé avec les macro-impulsions du laser à électrons libres permet de contrôler précisément la durée d'irradiation, et donc le nombre de macro-impulsions utilisées pour fragmenter les ions. Comme pour l'étude en fonction de la puissance, nous avons réglé le laser au maximum des bandes d'absorption infrarouges de chaque complexe, puis nous avons enregistré les taux de fragmentation en augmentant progressivement de 1 à 25 le nombre de macro-impulsions laser. Les résultats obtenus, avec en abscisse le nombre d'impulsion laser, et en ordonnée l'efficacité de fragmentation mesurée au sein du piège à ions, sont présentés sur la Figure 10.

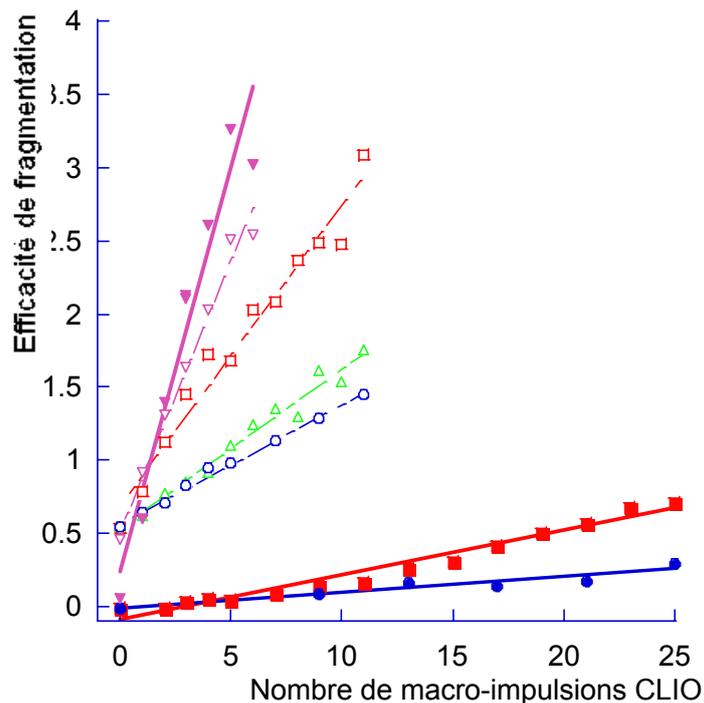


Figure 10 : Efficacité de fragmentation en fonction du temps d'irradiation (nombre de macro-impulsions du laser CLIO), dans le cas des ions  $MnBz(CO)_4^+$  (symboles vides) et  $MnBz(CO)_3^+$  (symboles pleins). Le laser est résonant avec les bandes  $\nu_{11}$  (en rouge) et  $\nu_{19}$  (en bleu) du benzène, et une bande d'élongation des carbonyles (en violet), respectivement à 722 (826), 1485 (1454), 2062 (2062)  $cm^{-1}$  pour le  $MnBz(CO)_4^+$  ( $MnBz(CO)_3^+$ ). Dans le cas du  $MnBz(CO)_4^+$ , la bande  $\nu_1$  (en vert) du benzène est également étudiée, à 962  $cm^{-1}$ .

L'efficacité de fragmentation semble être une fonction linéaire du nombre de macro-impulsions (Figure 10). Il semble donc que chaque macro-impulsion ait le même effet et fragmente le même nombre d'ions, qui vient s'ajouter aux ions fragmentés par les macro-impulsions précédentes. La linéarité de la fragmentation avec le nombre de macro-impulsions avait déjà été remarquée lors d'études précédentes [24], et nous avons conclu [24, 43] que le recouvrement entre le laser et le nuage d'ions était à l'origine de cette observation. En effet, dans notre dispositif expérimental le laser est focalisé avant d'entrer dans le piège FT-ICR, et ayant une taille nettement inférieure au nuage d'ions, il n'interagit qu'avec une fraction assez faible des ions piégés. Compte tenu de la fréquence des macro-impulsions (25 Hz), il semble raisonnable de penser qu'entre deux macro-impulsions il y a redistribution des ions irradiés au sein du nuage d'ions. Par conséquent, chaque impulsion irradie des ions différents, ce qui permet d'interpréter le caractère additif des macro-impulsions.

L'analyse détaillée des résultats montre que les pentes  $k_t$  en fonction du temps d'irradiation des droites représentant l'évolution linéaire de l'efficacité de fragmentation avec le temps d'irradiation dépendent de l'ion et de la bande infrarouge sondée. Tout d'abord, on voit que les pentes associées à l'ion  $MnBz(CO)_4^+$  sont globalement plus grandes que celles du

$\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$  (symboles pleins). Le cas de la bande  $\nu_{19}$ , de même intensité calculée dans les deux complexes, permet à nouveau d'interpréter cette observation comme une manifestation du caractère multiphotonique de l'IRMPD. En effet, le seuil de dissociation étant alors le seul paramètre différenciant les deux ions, n'influe pas sur l'absorption d'un photon mais sur le nombre total de photons à absorber pour induire la dissociation de l'ion. Plus le seuil de fragmentation est élevé, plus il faut que l'ion absorbe de photons pour fragmenter. Dans les mêmes conditions d'irradiation (de puissance laser) et de section efficace, comme c'est le cas en réglant le laser en résonance avec la bande  $\nu_{19}$  du benzène, c'est-à-dire dans les mêmes conditions d'absorption de photons pour les deux ions, le complexe  $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$  atteint le premier son seuil de fragmentation.

De la même manière, une analyse plus détaillée de la fragmentation en fonction du temps d'irradiation (*Figure 10*) permet une seconde observation. En effet, les pentes  $k_t$  associées aux bandes d'élongation des carbonyles sont nettement plus importantes que les pentes associées aux vibrations du benzène. On retrouve l'influence de la section efficace d'absorption infrarouge, qui rend l'IRMPD plus efficace lorsque le laser est résonant avec une bande fortement active en infrarouge qu'avec une bande peu active.

### **V-3-b. Faibles sections efficaces : chauffage progressif des ions**

Parmi les bandes de faible section efficace, comme les bandes du benzène dans le complexe  $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ , on peut noter un phénomène intéressant. En effet, l'efficacité de fragmentation n'est pas parfaitement linéaire avec le nombre de macro-impulsions. Chaque macro-impulsion induit une fragmentation supérieure à la précédente, et la pente  $k_t$  augmente à chaque macro-impulsion.

L'absence de collisions et la lenteur de la relaxation radiative permet de supposer qu'entre deux macro-impulsions laser, l'énergie acquise par un ion irradié qui n'a pas fragmenté n'est pas entièrement dissipée. Au moment du déclenchement de la macro-impulsion laser suivante, cet ion possède donc une énergie interne plus haute qu'au moment de sa première irradiation, et est donc plus susceptible de se dissocier. Ce chauffage progressif a un effet limité dans le cas d'ions qui cassent facilement, parce que la fraction d'ions irradiés qui ne cassent pas est faible par rapport à la fraction d'ions qui se dissocient. Cependant, dans le cas des modes vibrationnels de faible section efficace, surtout pour des ions possédant une énergie de dissociation élevée, comme c'est le cas du complexe  $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$  au niveau des bandes  $\nu_{11}$  et  $\nu_{19}$  du benzène, la fraction d'ions irradiés qui ne cassent pas est beaucoup plus

importante. Par conséquent, l'effet du chauffage progressif des ions piégés, même s'il est faible, peut être observé (*Figure 10*).

## VI. Conclusions

Nous nous sommes intéressés à deux types de complexes organométalliques, homoleptiques ( $\text{MnBz}^+$  et  $\text{MnBz}_2^+$ ), et hétéroleptiques ( $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$  et  $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$ ). Nous avons pu compléter les études en phase gazeuse concernant les complexes cationiques des métaux de la première série avec un et deux benzènes [28], et confirmer la tendance observée : nous avons pu observer la signature IRMPD du changement d'état de spin de ces complexes lorsqu'on passe du complexe mono-benzène au complexe bis-benzène. Le décalage des bandes du benzène selon la force de la liaison métal-benzène permet de sonder l'interaction entre métal et ligand.

C'est l'analyse de la perturbation des bandes d'absorption infrarouge des ligands qui nous permet de conclure sur la structure des complexes. Le décalage des bandes du benzène nous a permis de sonder le changement de mode de coordination du benzène dans les complexes à coordination mixte benzène/carbonyle  $\text{MnBz}(\text{CO})_{3,4}^+$ , préparés par des techniques d'ionisation électronique et d'échange de ligand au sein du piège à ions FT-ICR MICRA.

## Bibliographie

1. *MICRA: a compact permanent magnet Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer.*  
European Journal of Mass Spectrometry, 2004. **10**(2): p. 155-162  
G. Mauclaire, J. Lemaire, P. Boissel, G. Bellec, and M. Heninger
2. *Ultrasensitive spectroscopy of ionic reactive intermediates in the gas phase performed with the first coupling of an IR FEL with an FTICR-MS.*  
Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors, and Associated Equipment, 2003. **507**(1-2): p. 541-546  
P. Maitre, S. Le Caer, A. Simon, W. Jones, J. Lemaire, H.N. Mestdagh, M. Heninger, G. Mauclaire, P. Boissel, R. Prazeres, F. Glotin, and J.M. Ortega
3. *Competitive solvation of  $\text{K}^+$  by benzene and water: Cation- $\pi$  interactions and  $\pi$ -hydrogen bonds.*  
Journal of Chemical Physics, 1998. **108**(13): p. 5151-5154  
O.M. Cabarcos, C.J. Weinheimer, and J.M. Lisy

4. *Vibrational and unimolecular dissociation of mixed solvent cluster ions: Na+((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO)(n)(CH<sub>3</sub>OH)(m).*  
Chemical Physics, 1998. **239**(1-3): p. 357-368  
C.J. Weinheimer and J.M. Lisy
5. *Size selectivity by cation- $\pi$  interactions: Solvation of K<sup>+</sup> and Na<sup>+</sup> by benzene and water.*  
Journal of Chemical Physics, 1999. **110**(17): p. 8429-8435  
O.M. Cabarcos, C.J. Weinheimer, and J.M. Lisy
6. *Solvation dynamics in Ni+(H<sub>2</sub>O)(n) clusters probed with infrared spectroscopy.*  
Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(47): p. 16599-16610  
R.S. Walters, E.D. Pillai, and M.A. Duncan
7. *Kinetic energy dependence of ion-molecule reactions: Guided ion beams and threshold measurements.*  
International Journal of Mass Spectrometry, 2000. **200**(1-3): p. 219-241  
P.B. Armentrout
8. *Frontiers in the spectroscopy of mass-selected molecular ions.*  
International Journal of Mass Spectrometry, 2000. **200**(1-3): p. 545-569  
M.A. Duncan
9. *Origin of bonding interactions in Cu+(H<sub>2</sub>)(n) clusters: An experimental and theoretical investigation.*  
Journal of the American Chemical Society, 1998. **120**(51): p. 13494-13502  
P.R. Kemper, P. Weis, M.T. Bowers, and P. Maitre
10. *Binding energies of Ti+(H<sub>2</sub>)(1-6) clusters: Theory and experiment.*  
Journal of Chemical Physics, 1997. **106**(24): p. 10153-10167  
J.E. Bushnell, P. Maitre, P.R. Kemper, and M.T. Bowers
11. *The Origin of Anomalous Bond-Dissociation Energies of V+(H<sub>2</sub>)(N) Clusters - Comment.*  
Chemical Physics Letters, 1995. **242**(1-2): p. 244-248  
P.R. Kemper, J.E. Bushnell, P. Maitre, and M.T. Bowers
12. *Structure of Co(H<sub>2</sub>)N(+) Clusters, for N=1-6.*  
Journal of Physical Chemistry, 1995. **99**(11): p. 3444-3447  
C.W. Bauschlicher and P. Maitre
13. *Mn+(H<sub>2</sub>)(n) and Zn+(H<sub>2</sub>)(n) clusters: Influence of 3d and 4s orbitals on metal-ligand bonding.*  
Journal of Physical Chemistry A, 1997. **101**(15): p. 2809-2816  
P. Weis, P.R. Kemper, and M.T. Bowers
14. *Structure of V(H<sub>2</sub>)(N)(+) Clusters for N=1-6.*  
Journal of Physical Chemistry, 1995. **99**(18): p. 6836-6841  
P. Maitre and C.W. Bauschlicher

15. *Cr+(H-2)(n) clusters: Asymmetric bonding from a symmetric ion.*  
International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1997. **160**(1-3): p. 17-37  
P.R. Kemper, P. Weis, and M.T. Bowers
16. *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*  
ed. P.J. Linstrom and W. Mallard. June 2005: National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899.  
<http://webbook.nist.gov>
17. *Thermochemistry of Transition-Metal Benzene Complexes - Binding-Energies of M(C6h6)(X)(+) (X=1, 2) for M=Ti to Cu.*  
Journal of the American Chemical Society, 1995. **117**(38): p. 9740-9748  
F. Meyer, F.A. Khan, and P.B. Armentrout
18. *Infrared multiphoton dissociation spectroscopy of gas-phase mass-selected hydrocarbon-Fe+ complexes.*  
Journal of the American Chemical Society, 2004. **126**(37): p. 11666-11674  
A. Simon, W. Jones, J.M. Ortega, P. Boissel, J. Lemaire, and P. Maitre
19. *Reductive nitrile coupling in niobium-acetonitrile complexes probed by free electron laser IR multiphoton dissociation spectroscopy.*  
Journal of Physical Chemistry A, 2004. **108**(16): p. 3350-3355  
B.M. Reinhard, A. Lagutschenkov, J. Lemaire, P. Maitre, P. Boissel, and G. Niedner-Schatteburg
20. *Structural characterization of selectively prepared cationic iron complexes bearing monodentate and bidentate ether ligands using infrared photodissociation spectroscopy.*  
Chemical Physics Letters, 2004. **385**(3-4): p. 273-279  
S. Le Caer, M. Heninger, J. Lemaire, P. Boissel, P. Maitre, and H. Mestdagh
21. *Infrared spectra of gas-phase V+-(benzene) and V+-(benzene)(2) complexes.*  
Journal of the American Chemical Society, 2002. **124**(8): p. 1562-1563  
D. van Heijnsbergen, G. von Helden, G. Meijer, P. Maitre, and M.A. Duncan
22. *Infrared spectroscopy of phenylalanine Ag(I) and Zn(II) complexes in the gas phase.*  
Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(2): p. 517-525  
N.C. Polfer, J. Oomens, D.T. Moore, G. von Helden, G. Meijer, and R.C. Dunbar
23. *IR-spectroscopic characterization of acetophenone complexes with Fe+, Co+, and Ni+ using free-electron-laser IRMPD.*  
Journal of Physical Chemistry A, 2006. **110**(27): p. 8316-8326  
R.C. Dunbar, D.T. Moore, and J. Oomens
24. *Gas phase infrared spectroscopy of selectively prepared ions.*  
Physical Review Letters, 2002. **89**(27)  
J. Lemaire, P. Boissel, M. Heninger, G. Mauclaire, G. Bellec, H. Mestdagh, A. Simon, S.L. Caer, J.M. Ortega, F. Glotin, and P. Maitre

25. *A Comparison of Density-Functional Theory with Ab-Initio Approaches for Systems Involving First Transition Row Metals.*  
Theoretica Chimica Acta, 1995. **92**(2): p. 123-131  
A. Ricca and C.W. Bauschlicher
26. *Gaussian Basis Set for Molecular Wavefunctions Containing Third-Row Atoms.*  
Journal of Chemical Physics 1970. **52**(3): p. 1033-1036  
A.J.H. Wachters
27. *Unpublished.*  
IBM Technical Report, 1969. **RJ584**  
A.J.H. Wachters
28. *Vibrational spectroscopy and density functional theory of transition-metal ion-benzene and dibenzene complexes in the gas phase.*  
Journal of the American Chemical Society, 2004. **126**(35): p. 10981-10991  
T.D. Jaeger, D. van Heijnsbergen, S.J. Klippenstein, G. von Helden, G. Meijer, and M.A. Duncan
29. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*  
Vol B - Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry,  
1997: Wiley-Interscience.  
K. Nakamoto
30. *Infra-red band assignments of dibenzenechromium(I) and ditoluenechromium(I) iodides and the C---H out-of-plane force constants of their ligand molecules.*  
Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 1967. **23**(12): p. 3013-3023  
H. Saito, Y. Kakiuti, and M. Tsutsui
31. *High pressure reactivity of solid benzene probed by infrared spectroscopy.*  
Journal of Chemical Physics, 2002. **116**(7): p. 2928-2935  
L. Ciabini, M. Santoro, R. Bini, and V. Schettino
32. *IR-und Raman-untersuchungen zur struktur des di-benzol-chroms, seines kations sowie verwandter verbindungen.*  
Spectrochimica Acta, 1961. **17**(9-10): p. 1068-1091  
H.P. Fritz, W. Luttko, H. Stammreich, and R. Forneris
33. *Theoretical-Study of Transition-Metal Ions Bound to Benzene.*  
Journal of Physical Chemistry, 1992. **96**(8): p. 3273-3278  
C.W. Bauschlicher, H. Partridge, and S.R. Langhoff
34. *Organometallic Ion Chemistry*  
Understanding Chemical Reactivity, ed. P.G. Mezey,  
1996, Saskatoon, Canada: Kluwer Academic Publishers.  
B.S. Freiser
35. *Ion-Cyclotron Resonance and Photoelectron Studies of the Ionization Energetics and Thermochemical Properties of Mn(Co)5(Benzyl) - Implications for the Manganese Manganese Bond Strength in Mn2(Co)10.*

- Organometallics, 1985. **4**(7): p. 1238-1242  
J.A.M. Simoes, J.C. Schultz, and J.L. Beauchamp
36. *pi-complex structure of gaseous benzene-NO cations assayed by IR multiple photon dissociation spectroscopy.*  
Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(38): p. 12553-12561  
B. Chiavarino, M.E. Crestoni, S. Fornarini, J. Lemaire, P. Maitre, and L. MacAleese
37. *BIRD (blackbody infrared radiative dissociation): Evolution, principles, and applications.*  
Mass Spectrometry Reviews, 2004. **23**(2): p. 127-158  
R.C. Dunbar
38. *Experimental techniques in gas-phase ion thermochemistry.*  
Chemical Reviews, 2001. **101**(2): p. 391-444  
K.M. Ervin
39. *IRMPD study of the furan cation in an ion trap: Evidence of the extreme effect a competitive shift can have on reaction pathway.*  
Chemical Physics Letters, 2005. **412**(1-3): p. 1-4  
G. Wu and A.J. Stace
40. *Infrared multiple photon dynamics and spectroscopy of cationic PABA and its dehydroxylated fragment ion.*  
Physical Chemistry Chemical Physics, 2004. **6**(4): p. 710-718  
J. Oomens, D.T. Moore, G. Meijer, and G. von Helden
41. *Gas phase infrared multiple-photon dissociation spectra of methanol, ethanol and propanol proton-bound dimers, protonated propanol and the propanol/water proton-bound dimer.*  
Physical Chemistry Chemical Physics, 2006. **8**(8): p. 955-966  
T.D. Fridgen, L. MacAleese, T.B. McMahon, J. Lemaire, and P. Maitre
42. Thèse: "Modélisations pour l'analyse de la structure et de la réactivité d'organométalliques en phase gazeuse".  
Chimie, 2005: p. 208  
F. Boyrie
43. *Mid-IR spectroscopy of protonated leucine methyl ester performed with an FTICR or a Paul type ion-trap.*  
International Journal of Mass Spectrometry, 2006. **249**: p. 14-20  
L. Mac Aleese, A. Simon, T.B. McMahon, J.M. Ortega, D. Scuderi, J. Lemaire, and P. Maitre



## Chapter V

# “IRMPD spectroscopy of reactive intermediates involved in catalytic chemistry”

### Abstract

An important step is done in this chapter, by studying a real catalytic system, and the interest of the present study is directly connected to the improvement of the properties of catalysts.

This study is made possible by the presence of an Electrospray ion source coupled to the recently bought Esquire3000+ mass spectrometer. This ion source allows a wide range of applications, and we will present some of those. The main interest of Electrospray for our study is its ability to transfer reactive intermediates to the gas phase when the analysed sample is a reactive mixture. We will present some current applications of this technique to organometallic systems.

Then, we will present the chemical reaction studied here, the catalytic allylation of amines by ( $\pi$ -Allyl)palladium complexes, in its historical context. The current understanding of the reaction mechanism will be presented, and the debating points will be discussed, in particular the possible involvement of a Pd-H intermediate.

A collaboration was initiated with the research group of P. Le Floch from the Laboratoire de Chimie du Phosphore “Hétéro-éléments et coordination” of the Ecole Polytechnique. This group is widely acknowledged for its works on chemistry of phosphorus and organometallic complexes. Within this collaboration, a catalytic cycle was proposed for the allylation of amines and a variety of catalytic systems previously studied in condensed phase could be tested. Our mass spectrometric results on reactive mixtures of reagents with those organometallic complexes will be described.

The joint application of mass spectrometry and IRMPD spectroscopy is likely to bring a new point of view, or at least complementary information to the knowledge of those catalytic systems. We will present here the results of the mass spectrometry plus IRMPD spectroscopy studies with the FEL CLIO, on the reactive intermediates observed after Electrospray. The IRMPD spectra show the potentials of this coupled analysis for the structural characterisation of organometallic complexes. For this particular study, determining the structure of the reactive intermediates is essential to the understanding of the reactivity of

the catalyst. We will show that the IRMPD spectra allow the identification of the structure of some of the reactive intermediates involved in the proposed catalytic cycle.

---

## **Chapitre 5 :**

### **Spectroscopie IRMPD d'intermédiaires réactionnels impliqués dans la chimie catalytique**

---

Dans ce chapitre, nous franchissons un pas important en nous intéressant à un système catalytique réel, pour lequel l'enjeu de l'étude et de la compréhension du mécanisme réactionnel vise directement à l'amélioration des propriétés des catalyseurs.

La réaction mise en jeu ici est l'allylation catalytique des amines, et son étude est rendue possible par la présence d'une source d'ionisation par Electrospray couplée au spectromètre de masse Esquire3000+ récemment acquis par notre groupe. Ce type de source d'ionisation permet un large panel d'applications, dont nous présenterons certaines. Le principal attrait de l'Electrospray pour notre étude est la capacité d'observer des intermédiaires réactionnels lorsque l'échantillon analysé est un mélange réactionnel. Dans cette optique, nous présenterons quelques applications actuelles de cette technique à des systèmes organométalliques.

Ensuite, nous essaierons de replacer la réaction étudiée, l'allylation catalytique des amines, dans son contexte historique. Ce sera l'occasion de faire un point sur la compréhension, à ce jour, du mécanisme réactionnel, et de souligner les points qui font débat, en particulier la présence éventuelle d'intermédiaires portant une liaison métal-H.

Nous décrivons ensuite les résultats de nos travaux par spectrométrie de masse sur des solutions réactives de complexes présentant des propriétés catalytiques pour cette réaction. Nous avons à cet effet entamé une collaboration avec le groupe de P. Le Floch du Laboratoire de Chimie du Phosphore « Hétéroéléments et Coordination », de l'école Polytechnique. Dans le cadre de la collaboration avec ce groupe, largement reconnu pour ses travaux sur la chimie du phosphore et la chimie des complexes organométalliques, nous avons envisagé un cycle catalytique possible, et pu utiliser une grande variété de systèmes préalablement étudiés en phase condensée.

L'application conjointe de la spectrométrie de masse et de la spectroscopie infrarouge par IRMPD est susceptible d'apporter un éclairage nouveau, ou au moins des informations complémentaires à la connaissance de ces systèmes catalytiques. Nous présenterons les résultats de l'étude couplée spectrométrie de masse et spectroscopie IRMPD, avec le laser

infrarouge CLIO, sur les intermédiaires réactionnels observés. Les spectres de dissociation obtenus montrent les potentialités de cette analyse couplée pour la caractérisation structurale de complexes organométalliques. En l'occurrence, connaître la structure des intermédiaires réactionnels observés est fondamental à la compréhension de la réactivité du catalyseur. Nous verrons que les spectres IRMPD mesurés permettent d'identifier avec certitude quelques unes des structures des intermédiaires réactionnels intervenant sur le cycle catalytique proposé.

---

---

I. Applications de l'Electrospray aux systèmes organométalliques.....	169
I-1. Encore peu d'applications organométalliques.....	169
I-2. « Fishing reactive intermediates ».....	170
I-3. Suivi d'une cinétique de réactions.....	172
I-4. Comparaison avec les propriétés en solution.....	173
I-5. Réactivité de complexes organométalliques en phase gazeuse.....	174
II. Système réel : catalyse de l'allylation des amines par des catalyseurs au palladium....	176
II-1. Allylation catalytique des amines : contexte.....	176
II-2. Mise en œuvre de l'allylation catalytique des amines.....	181
III. Etude de la réaction de Tsuji-Trost par spectrométrie de masse.....	184
III-1. Conditions expérimentales.....	185
III-2. Analyse par ESI-MS des solutions de catalyseur.....	186
III-3. Voies de fragmentation par CID.....	191
III-4. Conclusions et perspectives pour la spectroscopie infrarouge.....	195
IV. Réaction de Tsuji-Trost : spectres IRMPD des intermédiaires réactionnels.....	195
IV-1. Complexes $\pi$ -Allylpalladium : mise en œuvre de la spectroscopie IRMPD....	196
IV-2. IRMPD des intermédiaires associés au catalyseur D-1 ( $\pi$ -Allyl)Pd(P $\Phi$ <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> .....	200
IV-3. Perspectives pour la spectroscopie IRMPD de catalyseurs.....	209
V. Conclusion et perspectives.....	211
V-1. Des résultats encourageants.....	211
V-2. Perspectives : les réactions ion/molécule.....	211
Bibliographie.....	213

---

## **I. Applications de l'Electrospray aux systèmes organométalliques**

### **I-1. Encore peu d'applications organométalliques.**

L'ionisation par Electrospray (ESI) a largement contribué à l'avènement de la spectrométrie de masse comme outil analytique. C'est en effet une technique de transfert en phase gazeuse et d'ionisation douce [1, 2] particulièrement bien adaptée pour les molécules fragiles et peu volatiles. Les premières applications de l'ESI ont principalement concerné l'analyse de molécules biologiques. En revanche, l'exploitation à l'analyse de composés inorganiques ou organométalliques reste assez rare.

Les prémices de l'analyse de solutions de complexes métalliques par spectrométrie de masse couplée à une source d'ions de type Electrospray (ESI-MS) correspondent à l'observation de complexes du ruthénium sans modification de leur état d'oxydation par rapport à la phase condensée [3]. L'ESI-MS appliquée aux systèmes organométalliques s'est

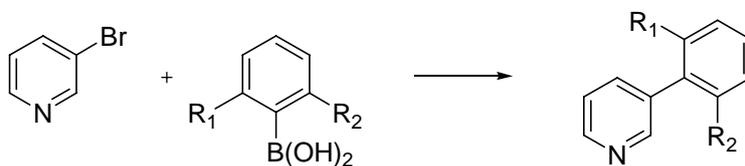
ensuite rapidement affirmée comme une méthode analytique fiable\* et intéressante, donnant lieu à de nombreux articles de revue au fur et à mesure de son développement [7-10]. L'ESI-MS est aujourd'hui considérée, et exploitée par quelques équipes, comme une technique analytique au même titre que l'analyse par diffraction de rayons X sur les espèces cristallisées et par spectroscopie RMN en solution [11, 12]. De nombreuses comparaisons des résultats d'ESI-MS avec les résultats de diffraction X [13] et de spectroscopie RMN [14] permettent d'affirmer que les espèces observées en ESI-MS préservent leur structure après le processus ESI. Ces comparaisons ont constitué des étapes essentielles pour valider cette méthode analytique en phase gazeuse.

## I-2. « Fishing reactive intermediates ».

### I-2-a. Des intermédiaires réactionnels issus de la solution ...

L'ESI-MS pourrait être à l'avenir de plus en plus exploitée comme technique analytique pour la caractérisation d'espèces inorganiques et organométalliques. Le principal intérêt de la phase gazeuse est de pouvoir dériver les propriétés physico-chimiques intrinsèques des complexes isolés, et ainsi de caractériser l'influence du solvant et de l'environnement en général. Certaines études ont permis de révéler un aspect très intéressant de la technique ESI-MS. En effet, outre le transfert en phase gazeuse de complexes organométalliques, cette technique permet également l'observation de certains intermédiaires réactionnels [15-17]. Il semblerait que le processus ESI soit suffisamment rapide pour transférer ces espèces à courte durée de vie en solution vers la phase gazeuse.

La réaction de Suzuki [18] a ainsi donné lieu à une étude par Electrospray. Cette réaction de couplage d'halogénures d'aryle avec un acide arylboronique (*Figure 1*) est catalysée par un complexe du palladium.

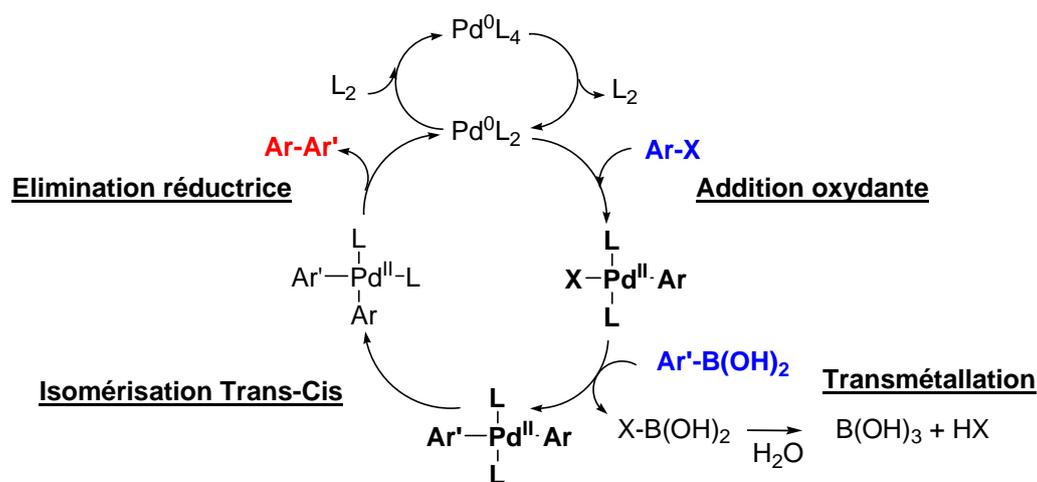


*Figure 1 - Réaction de couplage d'une bromopyridine avec un acide phénylboronique. R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> peuvent être -H ou -CH<sub>3</sub> [18].*

---

\* Sauf de très rares exceptions qui ne semblent pas avoir été confirmées [4-6], aucun doute n'est apporté dans la communauté sur l'intégrité des espèces transférées en phase gazeuse par ESI.

Le cycle catalytique proposé dans la littérature est présenté sur la *Figure 2*. Aliprantis *et al.* ont utilisé pour cette réaction une pyridine, pour permettre la protonation sur l'azote des espèce impliquées. Cette étude conduit à l'observation en phase gazeuse de deux intermédiaires réactionnels appartenant au cycle catalytique théorique (en gras sur le cycle *Figure 2*). Cette observation apporte un élément de preuve expérimentale en faveur du mécanisme postulé. Par ailleurs, une information sur la cinétique relative de chaque étape est extrapolée à partir des intensités relatives pour les intermédiaires réactionnels observés. Il est ici conclu que l'étape de transmétallation n'est pas cinétiquement déterminante.



*Figure 2 – Cycle catalytique de la réaction de Suzuki de couplage d'un halogénure d'aryle avec un acide arylboronique. Les réactifs sont en bleu, le produit en rouge, et les intermédiaires réactionnels observés par Aliprantis *et al.* [18] en noir épais.*

### I-2-b. ... ou préparés au sein du spectromètre de masse.

En mettant en œuvre des techniques d'activation propres à la spectrométrie de masse, il est possible de caractériser les complexes initialement en solution, voire d'accéder à certaines propriétés, notamment structurales, des ions moléculaires étudiés. Avec un simple analyseur en masse, l'observation d'une faible proportion de fragmentation spontanée suite au processus ESI peut être exploitée puisqu'elle indique notamment la nature du ligand le plus labile. Les spectromètres de masse plus sophistiqués de type tandem-MS, c'est-à-dire permettant l'exploitation successive de sélection en masse et de fragmentation des ions par collisions avec un gaz neutre, ou par excitation photonique, permet d'obtenir des informations structurales plus poussées.

Grâce aux collisions, on peut notamment jouer sur la coordination du métal. Après le transfert en phase gazeuse du complexe présent en solution, on peut en particulier générer des espèces réactives par décooordination d'un ligand suite à des collisions [19, 20]. Notons qu'il

est également possible de jouer sur la coordination du centre métallique au niveau de la source : les conditions telles que la température, la pression du gaz séchant et les différences de potentiel peuvent conduire à une plus ou moins forte désolvation et/ou décoordination. Il a été montré que l'addition de solvants dans le gaz séchant [21] permet au contraire une solvation du complexe.

### **I-2-c. Observation d'espèces en solution**

En résumé, ce qui caractérise l'Electrospray et ses applications en spectrométrie de masse, c'est la proximité qu'il donne avec la phase condensée, que ce soit par les espèces accessibles, ou par les conditions de solvation dans lesquelles ces espèces sont observées. Cette proximité permet l'apparition de problématiques très fortement connectées à la détermination de réactivité d'espèces présentes en solutions.

En effet, l'un des grands intérêts de l'Electrospray est de rendre possible l'observation d'espèces de courte durée de vie en solution, comme des intermédiaires réactionnels. L'observation de ces intermédiaires est en soi un élément important pour valider un mécanisme. Par ailleurs, si ces intermédiaires ont une durée de vie trop courte et ne peuvent être observés directement, il est également possible de les préparer au sein du spectromètre de masse en manipulant, par des techniques de spectrométrie de masse ( $MS^n$ , CID, réactions ion/molécule, ...), leurs précurseurs qui eux sont accessibles par ESI-MS.

### **I-3. Suivi d'une cinétique de réactions.**

Dans le cadre de cette proximité accrue de la spectrométrie de masse avec la phase condensée, l'ESI-MS a aussi été exploitée pour l'analyse de phénomènes dynamiques en solution : il est possible de suivre la cinétique de disparition des réactifs, d'apparition des produits, ainsi que celle des espèces transitoires. Fabris [22] a ainsi rapporté le suivi, par ESI-MS au cours du temps, de la réaction d'hydrolyse basique du méthyltrioxorhénium en solution. Une quantité connue de sel de tosilate inerte est ajoutée à la solution réactive pour rendre les mesures par ESI-MS quantitatives. L'anion produit par la réaction d'hydrolyse est détecté, et l'analyse de l'évolution de sa concentration au cours du temps permet de déterminer la valeur de la constante de vitesse de la réaction en solution.

D'autres exemples peuvent être cités, comme le suivi de la réaction médicamenteuse d'éjection du zinc d'une protéine du HIV par la 2,2'-dithiodipyridine [23]. Dans cette étude, les auteurs utilisent la seringue de l'ESI comme réacteur pour le suivi en direct de la cinétique de réaction. On parle dans ce cas d'échantillonnage en ligne. Il est également possible de

« quencher » la réaction, c'est-à-dire de l'arrêter brusquement à un temps défini, en refroidissant brutalement le milieu réactionnel par exemple, pour effectuer par la suite une analyse « hors ligne » par ESI-MS. La répétition de l'expérience à différent temps de réaction permet alors une analyse cinétique.

#### **I-4. Comparaison avec les propriétés en solution.**

La démonstration de la similarité entre les propriétés spectroscopiques des espèces en phase gazeuse et en solution a été déterminante pour valider la méthode d'ESI-MS. A cet égard, les travaux de photodissociation de complexes en phase gazeuse par l'équipe de Posey [24-26] est remarquable. Cette équipe a montré que la bande de transfert de charge du métal vers les ligands, observée dans le visible pour les complexes tris(2,2'-bipyridyl)Fe<sup>II</sup> et Ru<sup>II</sup> en solution, peut également être observée sur les ions doublement chargés isolés en phase gazeuse [24]. Des agrégats contenant ces complexes et des molécules de solvant (méthanol) sont préparés de façon contrôlée via l'Electrospray et plusieurs réactions ion/molécule. L'état de solvation des complexes joue un rôle important sur la position des bandes de transfert de charge. Posey *et al.* [25, 26] ont ainsi pu mettre en évidence la diminution de l'énergie associée au transfert de charge en contrôlant la solvation progressive des complexes.

Plusieurs études, comme celles de Posey *et al.* [24-26] mentionnées plus haut, tendent à montrer que l'étude en phase gazeuse des propriétés de ces complexes a un sens puisque celles-ci sont comparables à leurs propriétés en phase condensée. Il apparaît donc particulièrement intéressant d'étudier la réactivité des complexes métalliques, intermédiaires réactionnels ou simplement espèces réactives, en phase gazeuse. Les collisions avec un gaz, par le biais de réactions ion/molécule, peuvent apporter une information sur le mode de coordination des ligands autour du métal dans les complexes métalliques et sur la réactivité de ces complexes [27, 28]. L'analyse des seuils de fragmentation donne accès de manière quantitative au niveau des barrières d'activation ; l'évolution du taux de fragmentation avec l'énergie et le nombre de collisions permet d'extraire des constantes de vitesse associées à ces réactions ion/molécule\*.

---

\* Il faut toutefois garder en tête que même si la pression en gaz est élevée et que le taux de collision ion/molécule est comparable à celui entre réactifs en solution [29], l'absence de solvant peut conduire à une différence de réactivité avec la phase condensée [30, 31]. Dans la plupart des cas, les informations extraites des expériences menées en ESI-MS correspondent aux propriétés intrinsèques des complexes, sans les effets de solvant ou d'agrégation qui peuvent gouverner leur réactivité en phase condensée.

Une fois que l'on est capable de comprendre la réactivité d'une espèce chimique, sa cinétique, et de déterminer la hauteur d'une barrière d'activation, on peut alors penser à enchaîner les étapes réactionnelles pour les décrypter une à une. Dans ce contexte, le défi est actuellement d'analyser en phase gazeuse le détail des mécanismes de réactions catalytiques.

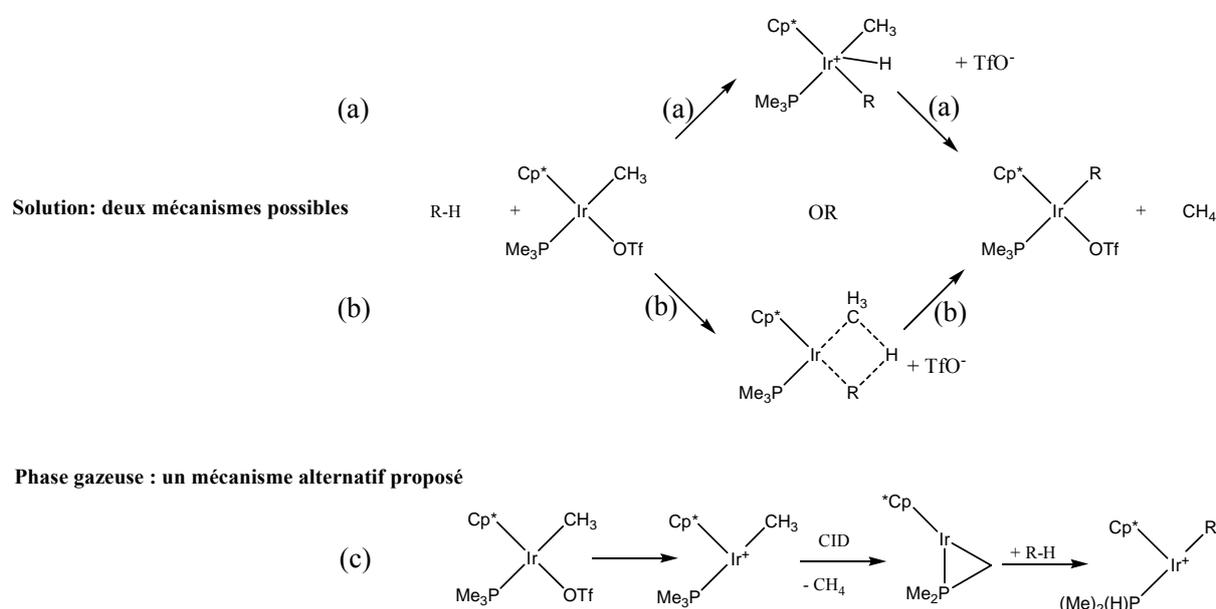
De nombreuses investigations en phase gazeuse ont ainsi été menées pour caractériser le rôle effectif de catalyseurs [32] et étudier pas à pas les étapes de cycles catalytiques, comme ceux impliqués dans les réactions de conversion de l'acide areneboronique en diaryle [33], d'oligomérisation des oléfines par le procédé Ziegler-Natta [30] ou encore dans la réaction de Jacobsen-Katsuki catalysée par des complexes du manganèse [19, 20, 34, 35]. Dans ce dernier cas, l'espèce réactive n'est pas observable directement après Electrospray, mais peut être formée par CID de l'espèce latente : un complexe à deux métaux liés par un pont oxo.

### I-5. Réactivité de complexes organométalliques en phase gazeuse

Le groupe de Peter Chen à Zurich est probablement celui qui a le plus œuvré pour la reconnaissance des études en phase gazeuse par la communauté des chimistes organométalliciens. A titre d'exemple, ses travaux sur le mécanisme d'activation d'une liaison sigma C-H par voie catalytique, domaine qui fait l'objet de nombreuses études de nos jours encore, sont remarquables et ont récemment donné lieu à une « correspondance » dans la revue *Organometallics* [36, 37].

En 1997, P. Chen et son équipe ont exploré le mécanisme réactionnel associé à l'activation d'une liaison CH par un complexe de l'iridium III [38]. L'équipe de R. G. Bergman (références 1-3 du [39]) avait mis en évidence l'efficacité de complexes de l'iridium III pour la catalyse de l'activation de liaisons CH et avait exploré les arguments en faveur des deux mécanismes généralement invoqués pour cette réaction (*Figure 3*, a et b) : une addition oxydante de R-H suivie d'une élimination réductrice de CH<sub>3</sub>-H, ou bien une réaction procédant par un état de transition à quatre centres. Le groupe de P. Chen avait ensuite fait une proposition mécanistique alternative sur la base d'expériences en phase gazeuse [38]. Suite au processus ESI, le complexe (Cp\*)(PMe<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)Ir<sup>+</sup> était généré en phase gazeuse (*Figure 3*, c), en perdant le contre-anion TfO<sup>-</sup>. Soumis à des collisions avec un gaz dans un multipôle de collisions, ce complexe (Cp\*)(PMe<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)Ir<sup>+</sup> se fragmentait via un processus de type CID pour conduire à un métallacycle (*Figure 3*, c). Il est intéressant de constater qu'en présence d'alcane (R-H) dans le multipôle de réaction, une réaction d'addition (*Figure 3*) de

l'alcane sur le métallacycle est observée. Sur la base de ces expériences, P. Chen suggère que l'activation de liaisons C-H par les complexes d'Ir<sup>III</sup> pourrait procéder par un mécanisme mettant en jeu un autre complexe métallacyclique. La réactivité de ce dernier complexe vis-à-vis des alcanes a été confirmée par des expériences en solutions par le groupe de R. G. Bergman [39]. Ces auteurs précisent que la formation du métallacycle en solution n'est pas toujours facile et dépend fortement des substituants de la phosphine. En l'occurrence, dans le cas de la triméthylphosphine (PMe<sub>3</sub>) étudiée par P. Chen, ces auteurs montrent que le métallacycle n'est probablement pas impliqué en solution. Cependant, R. G. Bergman montre qu'un métallacycle est formé, notamment avec la triphénylphosphine (PΦ<sub>3</sub>) et, dans ce cas, une étude cinétique met en évidence que le métallacycle est plus réactif que le complexe précurseur.



**Figure 3 - Deux mécanismes sont traditionnellement proposés pour l'activation des liaisons CH : addition oxydante ou passage par un métallacycle. Un mécanisme alternatif est proposé par Chen et al. [38]**

Enfin, les conclusions mécanistiques de P. Chen, même si elles peuvent être critiquées sur le cas précis du complexe (Cp\*)(PMe<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)Ir<sup>+</sup>, ont eu le mérite d'engager un débat entre collègues de la phase gazeuse et ceux de la phase condensée. Les expériences en solution ont par la suite montré que la proposition mécanistique de P. Chen était intéressante (pour PΦ<sub>3</sub> et non PMe<sub>3</sub>). A cet égard, la récente « correspondance » dans la revue *Organometallics* entre le groupe de P. Chen et les équipes de Bercaw et Labinger est particulièrement intéressante [36, 37]. Il s'agit là encore d'une réaction d'activation de liaison C-H, et le débat porte sur la participation ou non du solvant pour assister la réaction.

## II. Un système réel: catalyse de l'allylation des amines par des catalyseurs au palladium

« An understanding of the mechanisms (...) [provides] the basis and impetus for the discovery of new reactions, even if the proposed hypothesis does not always turn out to be the actual mechanism ! »

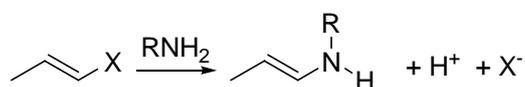
(Barry M. Trost [40])

Nous nous sommes intéressés à une réaction qui s'inscrit dans une problématique de chimie catalytique et au sujet de laquelle se posent des questions mécanistiques. Cette réaction est la réaction d'allylation catalytique des amines. Bien qu'elle ait été étudiée et appliquée de manière extensive pour la synthèse organique, son mécanisme fait toujours l'objet de recherche [41-44], en particulier dans le cas de la réaction d'une amine avec un alcool allylique. Dans ce cas, il a été suggéré que la liaison Pd-H pourrait jouer un rôle clé dans l'activation de l'alcool allylique [44]. On peut noter que la liaison Pd-H est également présente sur les intermédiaires réactionnels clés d'autres cycles catalytiques, comme par exemple la télomérisation des diènes et l'hydrocarbonylation des alcènes [45].

### II-1. Allylation catalytique des amines : contexte.

#### II-1-a. Utilisation en synthèse organique

Les réactions d'allylation catalysées par des complexes de palladium ont été initialement proposées par Tsuji en 1965 [46, 47] et ont depuis fait l'objet de nombreuses études, par Tsuji lui-même [48] mais également par Trost [49-52], donnant naissance à un type de procédé catalytique baptisé Tsuji-Trost. Aujourd'hui ces réactions sont utilisées massivement : les complexes de palladium sont utilisés quotidiennement en synthèse organique [43, 53-55] pour catalyser les réaction d'allylation, ou substitution allylique, et créer des liaisons C-C, C-N ou C-O à partir de dérivés de l'alcool allylique  $C_3H_5OH$  [56]. La *Figure 4* présente la réaction de fonctionnalisation d'une amine par un dérivé allylique. Il y a alors création d'une liaison C-N.



*Figure 4 - Equation bilan de la réaction de Tsuji-Trost d'un alcool sur une amine*

La nature du substituant X est importante, pour l'efficacité de la réaction bien évidemment, mais également pour l'environnement puisque  $\text{X}^-$  est un sous-produit de la réaction. L'utilisation d'alcool allylique conduit à la formation d'eau comme produit secondaire, elle est donc idéale dans le contexte de la chimie verte [40], où l'on évite de rejeter des produits toxiques comme les halogénures, les phénoxydes, alcoxydes, etc. En

revanche les réactions à partir d'alcool sont très lentes, ce qui pose problème pour une utilisation industrielle. Les autres caractéristiques originales de ces réactions sont leur régio-sélectivité (Figure 5) et leur énantio-sélectivité, observées très tôt [57] et retrouvées dans maints exemples [56], et qui ouvrent des perspectives pour la synthèse asymétrique [58-60]. Cependant la compréhension du mécanisme mis en jeu, et donc la prédictibilité des comportements spécifiques à chaque catalyseur, est loin de faire consensus, aucune tendance ne se détachant de manière certaine.

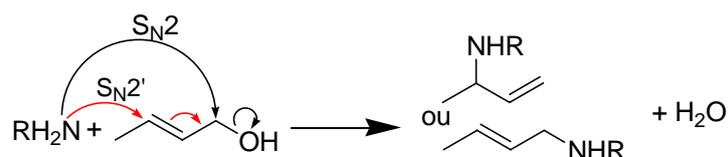


Figure 5 - Réaction de substitution allylique : compétition entre SN2 et SN2'

### 1) Mécanisme réactionnel couramment accepté

Plusieurs hypothèses ont été formulées pour expliquer la réactivité des complexes  $\pi$ -allylpalladium. On considère généralement que la réaction procède en 2 étapes. La première étape correspond à la formation de l'espèce catalytique proprement dite, soit le complexe  $\pi$ -allylpalladium, par addition oxydante d'un substrat allylique (couramment un ester, un éther, etc.) sur le palladium initialement à l'état d'oxydation zéro Pd<sup>(0)</sup>. Par la suite, l'attaque d'un nucléophile régénère le métal dans son état d'oxydation initial et libère le produit correspondant à une substitution nucléophile sur l'allyle (Figure 6).

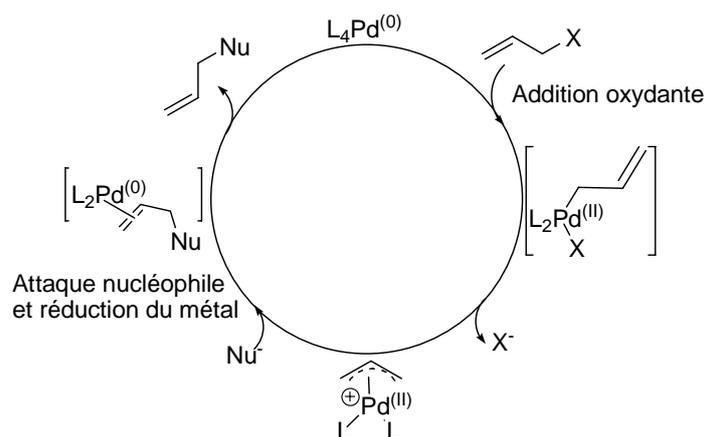


Figure 6 - Cycle catalytique de la réaction de substitution allylique type Tsuji-Trost, catalysée par un complexe  $\pi$ -allylpalladium

### 2) Stéréochimie

Du point de vue stéréochimique, on observe en général une rétention de configuration. Il a été montré que l'on a une première inversion de configuration associée à la formation du

complexe  $(\pi\text{-allyl})\text{PdL}_2^+$  et une seconde lors de l'attaque nucléophile sur le système  $\pi$  de l'allyle à l'opposé du métal. Cette double substitution nucléophile  $\text{S}_{\text{N}}2$  conduit à la rétention de la configuration. Il a été également proposé que, dans le cas de nucléophiles très forts, le nucléophile attaque le palladium, après quoi son transfert sur l'allyle du côté du métal conduit à une inversion de configuration du produit. Cependant il convient d'être prudent avec les considérations d'énantio-sélectivité. En effet, Ozawa *et al.* observent une rapide interconversion Z-E autour de l'allyle dans le cas du 2-hexénol [61] : si la rotation est possible, la répartition des configurations des produits est équilibrée et thermique. Par ailleurs il peut y avoir une « barrière de chiralité » propre à la structure du complexe  $\pi$ -allylpalladium et des ligands qui l'entourent. B.M. Trost montre ainsi l'influence par gêne stérique du ligand auxiliaire sur la régio/énantio-sélectivité de l'attaque nucléophile sur l'allyle [60]. Plus la taille du ligand chiral augmente, meilleur est l'excès énantiomérique observé sur les produits.

### 3) Régio-sélectivité de l'allylation

En ce qui concerne la régio-sélectivité des réactions de Tsuji-Trost, c'est-à-dire la compétition entre  $\text{S}_{\text{N}}2$  et  $\text{S}_{\text{N}}2'$  (Figure 5), Collman [56] rapporte l'utilisation de ligands  $\pi$ -accepteur pour orienter l'attaque vers le carbone le plus substitué, indépendamment de la localisation du groupe partant. Cependant, en dehors de ces études, l'orientation de la réaction semble dépendre principalement du métal : plutôt de type  $\text{S}_{\text{N}}2$  – c'est-à-dire une attaque nucléophile sur le carbone portant le groupe partant de l'allyle – avec le Pd, et  $\text{S}_{\text{N}}2'$  avec les autres métaux (Ni, Pt, Cu, Ir, ... [53] et références dans cet article).

L'association de l'allyle au palladium semble être très facilement réversible. Ainsi, Collman [56] rapporte la transposition du groupe acétate sur l'allyle dans un cas où le complexe  $\pi$ -allylpalladium n'est pas observé (Figure 7). La formation et la stabilisation du complexe  $\pi$ -allylpalladium, c'est-à-dire de l'espèce catalytique dans les réactions Tsuji-Trost, semble donc une problématique essentielle au contrôle de ces réactions. C'est dans ce cadre que se situent les travaux d'Ozawa.

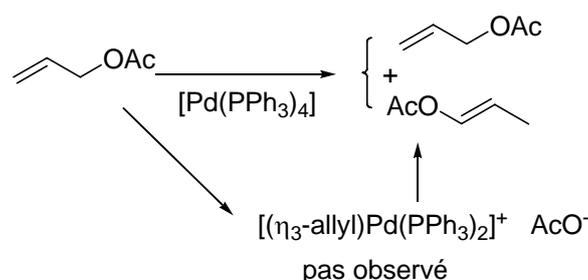


Figure 7 - Formation rapide du  $\pi$ -allylpalladium pas assez stable pour être observé

### **II-1-b. Allylation directe par l'alcool allylique**

Nous n'avons pour l'instant évoqué que des réactions mettant en jeu des dérivés de l'alcool allylique. En effet, l'étape de formation de l'espèce catalytique  $(\pi\text{-allyl})\text{PdL}_2^+$  est considérée comme déterminante, et on cherche traditionnellement à la favoriser en activant la fonction alcool via une conversion en carboxylate, en phosphate, en carbonate ou en ester, de manière à remplacer le groupe hydroxyle par un meilleur groupe partant. Cependant cette étape indispensable d'activation peut-être contraignante et coûteuse en énergie, nécessiter l'utilisation de taux élevés de réactif activant et le chauffage du milieu [62-64]. On citera par exemple la réaction d'allylation de l'aniline par l'alcool allylique à 80°C en présence de 1 mol% de catalyseur  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/4\text{PPh}_3$  et de 25 mol% de  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  comme réactif activant [65].

Néanmoins il existe une chimie ayant lieu directement sur les alcools insaturés [66], et Ozawa et ses collaborateurs ont synthétisé récemment un catalyseur permettant d'utiliser directement l'alcool allylique avec un fort rendement, jusqu'à 96% [44, 61, 67]. La proportion de catalyseur n'est pas négligeable, de 0.1 à 2 mol%, et même si par ailleurs les conditions sont douces, température ambiante et air libre sans déshydratation, la cinétique et les conditions de catalyse restent à améliorer.

#### **1) Rôle et choix des ligands auxiliaires**

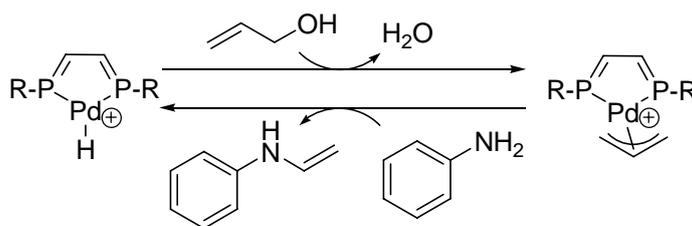
L'amélioration des conditions catalytiques passe par une synthèse de nouveaux ligands auxiliaires afin de jouer sur les interactions électroniques entre ceux-ci et le métal. Ces interactions influencent, en retour, celles entre le métal et les réactifs. L'utilisation de ligands  $\pi$ -accepteurs permet ainsi d'induire une régio-sélectivité sur le carbone le plus substitué. Une analyse de ces effets électroniques a été proposée dans le cadre de la théorie des orbitales moléculaires. O. Eisenstein a ainsi interprété la structure des complexes  $\pi$ -allylmolybdène et la régio-sélectivité de l'attaque nucléophile sur les complexes  $(\eta^3\text{-allyl})\text{métal}$  [68]. La taille des ligands auxiliaires peut aussi être importante. Trost utilise un ligand chiral pour la synthèse asymétrique et l'effet est alors essentiellement un contrôle cinétique par gêne stérique.

L'utilisation de ligands bidentates ( $\text{X}^i\text{Y}$ ) permet de contrôler l'interaction entre le métal et le ligand en jouant sur la distance et l'orientation des deux sites chélatant. On parle de ligands pinceurs, qui permettent de jouer sur l'angle  $\text{X-Pd-Y}$  [69, 70]. Par ailleurs, les ligands phosphorés sont très utilisés pour la synthèse de complexes organo-métalliques à

vocation catalytique [71], surtout dans les cas où le phosphore présente une hybridation  $sp^2$ , ce qui lui confère un fort caractère  $\pi$ -accepteur [72-74]. Ce type de ligand possède une orbitale  $\pi^*$  très basse en énergie localisée sur les phosphores, ce qui permet de moduler la rétro-donation du palladium ( $d_\pi$ ) vers le ligand auxiliaire. Ozawa choisit donc un ligand pinceur phosphoré, biphosphinidène, qui possède les caractéristiques d'encombrement important autour de l'allyle, mais qui a surtout une importante capacité  $\pi$ -acceptrice [61].

## 2) Mécanisme proposé par Ozawa [44, 61] : présence de la structure Pd-H

Le phénomène de rétrodonation pourrait être à l'origine de la différence de conception entre le cycle catalytique généralement admis pour les réactions Tsuji-Trost (*Figure 6, page 177*) et l'interprétation mécanistique proposée par Ozawa dans le cas de l'utilisation directe de l'alcool allylique (*Figure 8*). L'étape principale, cinétiquement déterminante, est dans les deux cas l'attaque nucléophile de l'amine sur l'allyle du complexe  $\pi$ -allylpalladium, étape favorisée par l'électrophilie du métal. En revanche les mécanismes divergent en deux points : la formation de ce complexe  $\pi$ -allylpalladium, et la déprotonation du produit après l'attaque nucléophile. Dans le mécanisme de Tsuji-Trost (*Figure 6*), l'espèce catalytique est le complexe métallique réduit Pd(0), disponible pour l'addition oxydante de l'alcool allylique. Le changement de coordination de l'allyle après addition conduit au  $\pi$ -allylpalladium. Ozawa a suggéré qu'un intermédiaire de type Pd(II)-H pourrait jouer un rôle essentiel dans la catalyse, et pourrait en particulier être à l'origine de la formation du complexe  $\pi$ -allylpalladium (*Figure 8*).



*Figure 8 - Cycle catalytique proposé par Ozawa [44, 67]*

L'étude d'Ozawa est centrée sur la formation du complexe  $\pi$ -allylpalladium, considérée comme l'étape clef du cycle catalytique. Ozawa ne remet pas en cause le mécanisme par addition oxydante dans le cas général, mais apporte un certain nombre d'éléments expérimentaux cohérents avec l'existence de la forme métal-hydrure. Il faut cependant noter l'impossibilité d'isoler ce complexe, préparé *in situ*. Mais on remarque également que le complexe résultant, selon le schéma classique (*Figure 6*), de l'attaque d'un nucléophile sur le  $\pi$ -allylpalladium n'est pas non plus observé. Plusieurs expériences avec des

réactifs sélectivement deutérés montrent que, au contraire des autres mécanismes d'addition oxydante ou d'insertion-élimination, le passage par un intermédiaire métal-hydrure est cohérent avec la distribution observée des produits deutérés [44]. Cependant, Ozawa n'exclut pas complètement un chemin sans espèce Pd<sup>II</sup>-H. Les deux mécanismes proposés correspondent en fait soit à une protonation intramoléculaire de l'alcool par le complexe « métal-hydrure », soit à sa protonation par un acide en solution.

Deux observations sont également mentionnées dans cette étude. La première correspond à l'influence sur l'efficacité de la catalyse de la nature  $\sigma$ -donneuse des substituants du ligand auxiliaire, globalement  $\pi$ -accepteur. Un substituant  $\sigma$ -donneur comme l'octyloxy accélére la réaction d'allylation d'un facteur cinq par rapport à un substituant attracteur comme CF<sub>3</sub>. Enfin, l'ajout d'eau au milieu réactionnel accroît de manière considérable la constante de vitesse de la réaction. La conclusion proposée à ces deux observations est que le rôle d'un bon ligand est, d'une part, de stabiliser la forme Pd<sup>II</sup>-H par rapport à Pd<sup>0</sup>, grâce au caractère  $\sigma$ -donneur des substituants du ligand auxiliaire, et, d'autre part, de déstabiliser la forme Pd<sup>II</sup>(H)(alcool) par rapport à la forme Pd<sup>0</sup>-oxonium, grâce au caractère  $\pi$ -accepteur du ligand auxiliaire.

Les catalyseurs au palladium pour l'allylation d'une amine secondaire synthétisés par P. Le Floch et N. Mézailles ont des caractéristiques proches de ceux utilisés par le groupe d'Ozawa. Nous allons essayer d'apporter sur ce système une information nouvelle, issue de la spectrométrie de masse et de la spectroscopie infrarouge, susceptible d'éclairer la compréhension du mécanisme réactionnel.

## **II-2. Mise en œuvre de l'allylation catalytique des amines.**

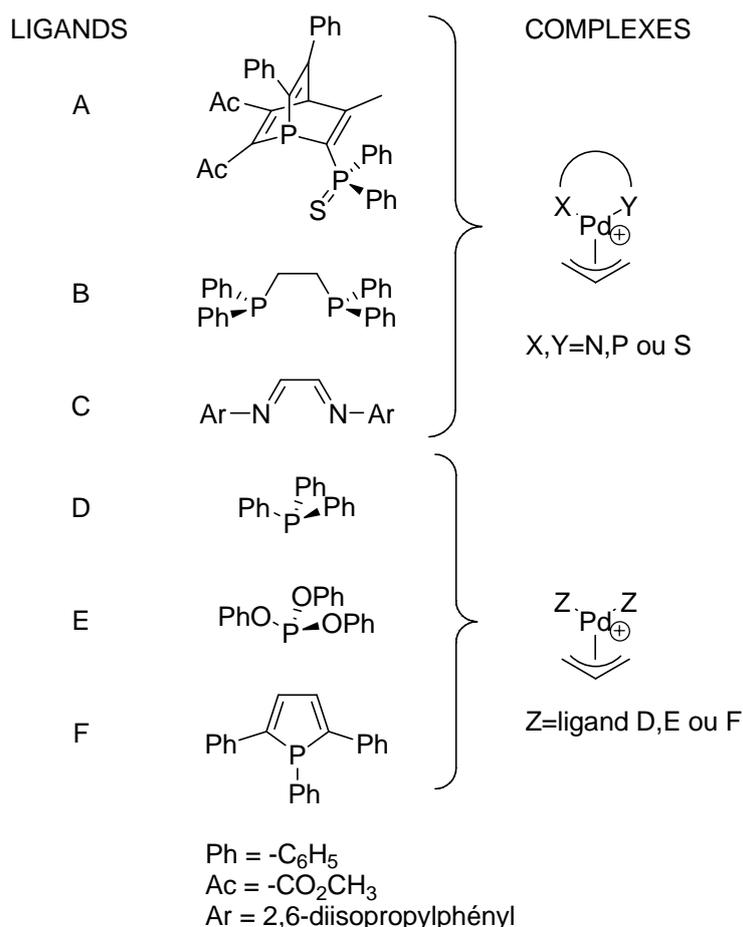
### **II-2-a. Choix des catalyseurs**

Le regain d'intérêt pour la catalyse de l'allylation des amines est lié au développement de la chimie verte. En utilisant un alcool allylique, le sous-produit formé est de l'eau, mais il faut adapter le catalyseur. Les catalyseurs au palladium semblent intéressants à cet égard, même si la réaction reste très lente et qu'il faut encore une quantité importante de catalyseur relativement aux réactifs pour effectuer la transformation. Une caractéristique intéressante des catalyseurs au palladium est leur capacité à faire réagir les amines secondaires, caractéristique rare parmi les autres catalyseurs.

Nous avons choisi d'utiliser un catalyseur chargé pour faciliter le passage en phase gazeuse via la source d'ionisation par électro-nébulisation (ESI). Les complexes neutres

peuvent, moyennant la complexation à un proton ou à un autre agent protonant, être étudiés, mais cela nécessite l'évaluation préalable de l'influence de cette charge additionnelle sur l'activité catalytique du complexe et le mécanisme réactionnel. Les catalyseurs et la réaction ont été choisis tels que la réaction proposée est lente et difficile puisqu'il faut typiquement 24h à 70°C pour atteindre un rendement maximum. Cette caractéristique laissait penser que l'analyse directe de la « solution réactive » pouvait permettre d'observer des intermédiaires réactionnels appartenant au cycle catalytique.

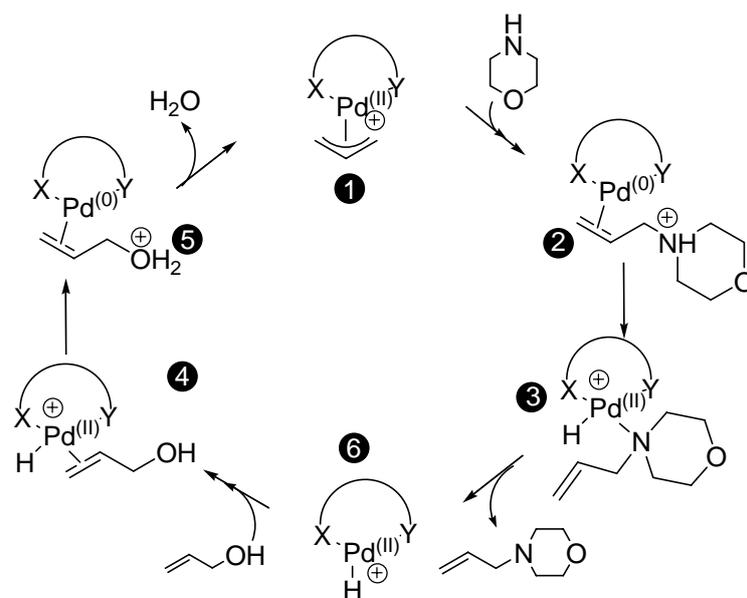
C'est dans ce cadre que P. Le Floch nous a fourni une série de complexes du palladium coordonnés à six types de ligands, bi- et monodentates (*Figure 9*), aux propriétés électroniques différentes. Les trois ligands bidentates proposés sont un gros ligand phosphoré et soufré (noté A), du diphénylphosphéthane (B), et un diazadiène (noté C). Les ligands monodentates sont de la triphénylphosphine (D), du triphénylphosphite (E) et du triphénylphosphole (F).



*Figure 9 - Structure des 6 catalyseurs proposés. Les catalyseurs sont composés d'un palladium autour duquel sont coordonnés d'une part un allyl, et d'autre part un ligand bidentate (type A-C) ou deux ligand monodentates (type D-F). Nous avons testé uniquement les catalyseurs formés à partir des ligands A-D.*

### II-2-b. Un cycle catalytique proposé

Le cycle catalytique proposé pour cette réaction, basé sur celui d'Ozawa discuté plus haut, est représenté en *Figure 10*, où (X<sup>Y</sup>) symbolise un ligand auxiliaire, bidentate en l'occurrence. On dispose du complexe  $\pi$ -allylpalladium **1**, l'espèce catalytique, qu'on mélange directement à l'amine et l'alcool dans une solution de tétrahydrofurane (THF). L'amine nucléophile attaque le complexe **1** au niveau de l'allyl pour donner le complexe **2** au niveau duquel l'allylamine protonée est liée par l'allyle- $\eta^2$  au métal. La seconde étape correspond au transfert du proton de l'azote sur le palladium pour former le complexe **3** qui présente donc une liaison Pd-H. A ce stade, le produit neutre peut être libéré, ce qui laisse le métal hypocoordiné au niveau du complexe **6**, avec un site disponible pour la coordination  $\eta^2$  de l'alcool allylique, dans le complexe **4**. Le proton est alors transféré du métal sur l'hydroxyle (complexe **5**). Le complexe **1** est régénéré suite à l'élimination d'une molécule d'eau.



*Figure 10 - Mécanisme proposé pour l'allylation catalytique d'une amine [44]*

### II-2-c. Convention d'écriture

Dans ce qui suit, sauf précision, on ne s'intéressera qu'aux ions mono-chargés mono-palladiés. Ils se caractérisent par un massif isotopique très reconnaissable : les pics isotopiques sont séparés d'une unité  $m/z$  et le palladium a une structure isotopique très particulière. On les désignera par la masse de l'isotope le plus intense, en précisant le type de ligand à partir duquel ils sont observés (A-F), et si possible le numéro des intermédiaires auxquels ils correspondent sur le cycle catalytique (*Figure 10*). L'espèce **A-1** ( $m/z=767$ ), par

exemple, correspond au premier intermédiaire (**1**) du cycle pour un complexe du palladium avec le ligand A.

### III. Etude de la réaction de Tsuji-Trost par spectrométrie de masse.

La réaction de Tsuji-Trost d'allylation des amines fait l'objet d'études théoriques et expérimentales, et nous avons présenté l'état actuel de compréhension de son mécanisme. L'intervention d'une forme Pd<sup>II</sup>-H est le principal objet de divergences.

Le cycle catalytique proposé (*Figure 10*) passe par un complexe  $\pi$ -allylpalladium, fait intervenir l'attaque nucléophile de l'amine sur l'allyle, puis le transfert d'un hydrogène de l'amine vers le métal. Face à la multiplicité des expériences visant à déterminer de manière précise le chemin réactionnel, nos expériences d'ESI-MS effectuées avec notre piège quadripolaire sont susceptibles d'apporter plusieurs réponses. Le premier type d'information correspond à l'analyse en temps réel du mélange réactionnel, et la possibilité d'observer des intermédiaires réactionnels. La caractérisation d'un intermédiaire réactionnel passe par l'observation du massif isotopique. Cependant, deux autres techniques ont été utilisées pour sonder la structure des intermédiaires réactionnels observés. La première technique correspond à l'observation des voies de fragmentation par collision. La seconde technique, quant à elle, fait véritablement l'originalité de notre démarche expérimentale. Il s'agit de caractériser les complexes métalliques piégés et isolés au sein de notre piège quadripolaire par spectroscopie infrarouge, dans une gamme d'énergie de photons correspondant aux transitions vibrationnelles caractéristiques de la structure des espèces chimiques. L'absorption infrarouge induit la fragmentation des ions, et l'attribution d'une structure aux ions piégés procède par comparaison entre leur spectre de dissociation et les spectres infrarouges théoriques, issus de calculs de chimie quantique, des différentes structures possibles des ions.

Le mécanisme proposé pour la réaction de Tsuji-Trost fait l'objet d'un débat, et le passage par un intermédiaire Pd<sup>II</sup>-H soulève particulièrement d'interrogations [75]. On se propose, dans ce contexte, de suivre une démarche progressive, et de présenter dans un premier temps le résultat de l'analyse par spectrométrie de masse du milieu réactionnel pour tenter d'observer les intermédiaires réactionnels. Dans un second temps on discutera des observations faites suite aux expériences de dissociation induite par collisions (CID), et des voies de dissociation observées sur quelques uns des intermédiaires réactionnels observés. Enfin, on présentera les résultats de spectroscopie infrarouge obtenus sur l'ensemble des intermédiaires réactionnels observés.

### III-1. Conditions expérimentales

Nous présentons dans cette section les conditions expérimentales utilisées pour effectuer l'analyse par ESI-MS des solutions de catalyseur seul et de mélange réactionnel.

#### III-1-a. Préparation des échantillons

Nous disposons de cristaux de l'ensemble des catalyseurs A-F, à dissoudre dans le tétrahydrofurane (THF) et à conditionner dans un schlenk sous atmosphère inerte. Les réactifs utilisés sont la morpholine ( $C_4H_8ONH$ ), l'alcool allylique  $C_3H_6O$ . Les réactifs et solvants sont utilisés sans purification supplémentaire.

Nous avons préparé des solutions de catalyseur seul dans le THF à une concentration de  $10^{-6}$  mol  $.L^{-1}$  adéquate pour le passage en ESI. Parallèlement, nous avons préparé des solutions de catalyseur et de réactifs dans le THF dans les conditions optimales de concentrations utilisées par nos collègues de Polytechnique pour que la réaction ait lieu (proportions 1:50:100 en catalyseur:amine:alcool), que nous avons dilué dans le THF jusqu'à atteindre une concentration typiquement de  $10^{-4}$  mol $.L^{-1}$ . Les réactifs et le catalyseur étaient dilués séparément, puis les solutions mélangées et introduites dans la seringue.

#### III-1-b. Réglages de l'appareil

Le fonctionnement du spectromètre de masse Esquire a été décrit précédemment. On précise ici quelques uns des réglages utilisés tout au long de l'étude des systèmes organométalliques. La solution de catalyseur est introduite avec un débit allant de 50 à 100  $\mu L/h$  via l'aiguille de la source ESI. Le potentiel de cette aiguille est connecté à la masse, et l'entrée du capillaire est portée à -3 kV. La pression du gaz nébuliseur, l'azote issu d'un générateur, est réglée à 9 psi, et le gaz séchant, de l'azote chauffé à 150 °C est poussé à un débit de 4 L/min. Au niveau du guide d'ions les réglages par défaut de l'appareil sont à peine modifiés.

En ce qui concerne le piégeage, comme on ne s'intéresse pas principalement aux ions de petite masse, le *trap drive*, qui permet d'ajuster la valeur la plus faible des  $m/z$  piégés, n'a pas besoin d'être ajusté et reste à sa valeur par défaut. En revanche, le temps d'accumulation des ions est critique. S'il est trop court, un nombre insuffisant d'ions entre dans le piège, le signal est faible et instable. En revanche, s'il est trop long au contraire, un trop grand nombre d'ions est admis dans le piège, au préjudice de la stabilité du signal et de la résolution, la répulsion coulombienne conduisant à l'élargissement du paquet d'ions avant détection. Pour des systèmes nécessitant une protonation, les ions sont introduits dans le piège durant des

temps allant typiquement de 0.1 à 1 s. Par contre, dans notre cas, le temps d'accumulation optimal varie peu autour de 100  $\mu$ s. Ceci traduit le fait que l'ESI est très efficace pour le transfert d'un sel en phase gazeuse. Ainsi, même à de très faibles concentrations en catalyseur ( $10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup>), l'intensité du signal est très importante. Cette abondance d'ions a des conséquences négatives sur la stabilité du signal, et il est presque indispensable de moyenner les spectres sur 5 à 10 mesures pour avoir un affichage de spectre stable à l'écran.

Enfin, la détection se fait dans ce cas précis sur une gamme de rapports  $m/z$  allant de 30 à 1600, l'ion le plus lourd auquel on s'intéresse ne dépassant pas 1500. On se place dans le *Scan mode enhanced*, avec une vitesse d'extraction des ions vers le détecteur de l'ordre de 5500  $m/z.s^{-1}$ , ce qui est suffisant pour bien distinguer tous les pics des massifs isotopiques associés aux complexes.

### III-2. Analyse par ESI-MS des solutions de catalyseur

#### III-2-a. Observation des complexes métalliques sans perturbation

Dans la littérature, plusieurs études font état de l'observation d'intermédiaires réactionnels par analyse par ESI-MS de milieux réactionnels [15-17]. Les sels métalliques sont généralement transférés en phase gazeuse par Electrospray de manière efficace suite à la perte du contre-ion. Une vérification des conditions de transfert de nos complexes métalliques est cependant indispensable pour la rigueur de nos conclusions. Nous présentons ici les spectres de masse observés lors de l'analyse de solutions de catalyseur seul.

Dans nos conditions expérimentales, le transfert des catalyseurs semble satisfaisant, et le massif isotopique correspondant aux complexes est en bon accord avec la simulation. Le spectre de masse d'une solution très diluée ( $10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup>) du complexe A-1 ( $m/z=767$ ), c'est-à-dire du catalyseur seul, est dominé par un massif isotopique unique (*Figure 11*). On peut noter que les intensités relatives des différents pics du massif isotopique observé sont en excellent accord avec celles du massif isotopique simulé du complexe A-1 ( $m/z=767$ ). Le transfert en phase gazeuse apparaît extrêmement efficace puisque malgré la très forte dilution, le signal sature presque le détecteur. Ce signal reste constant au cours de l'acquisition de plusieurs spectres successifs, et le massif isotopique du complexe A-1 est complètement isolé sur le spectre de masse, ce qui suggère que le complexe est stable. Aucun autre ion n'est visible en quantité significative, et en particulier, nous n'observons pas de fragmentation spontanée, ce qui laisse penser que le transfert est non seulement efficace mais véritablement doux.

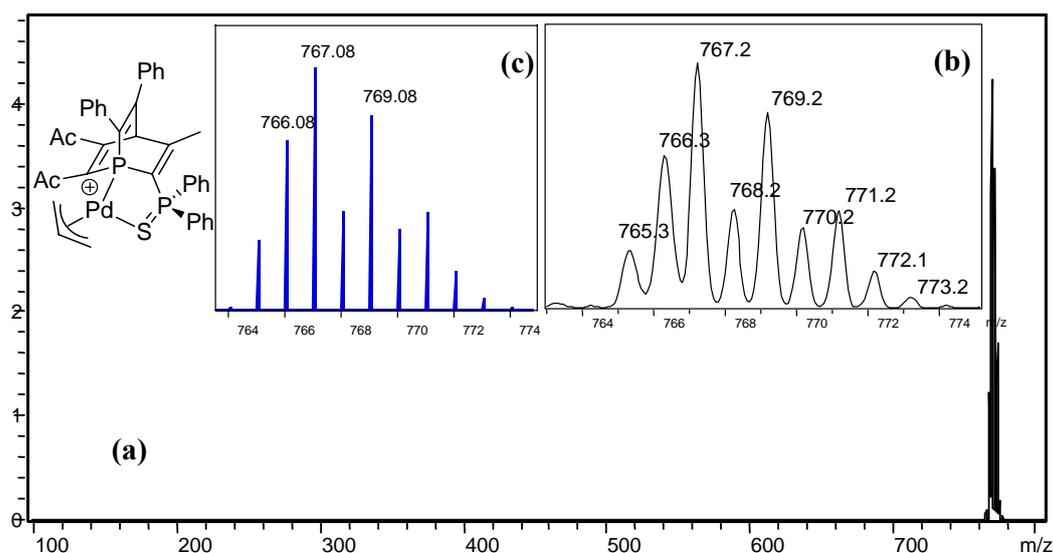
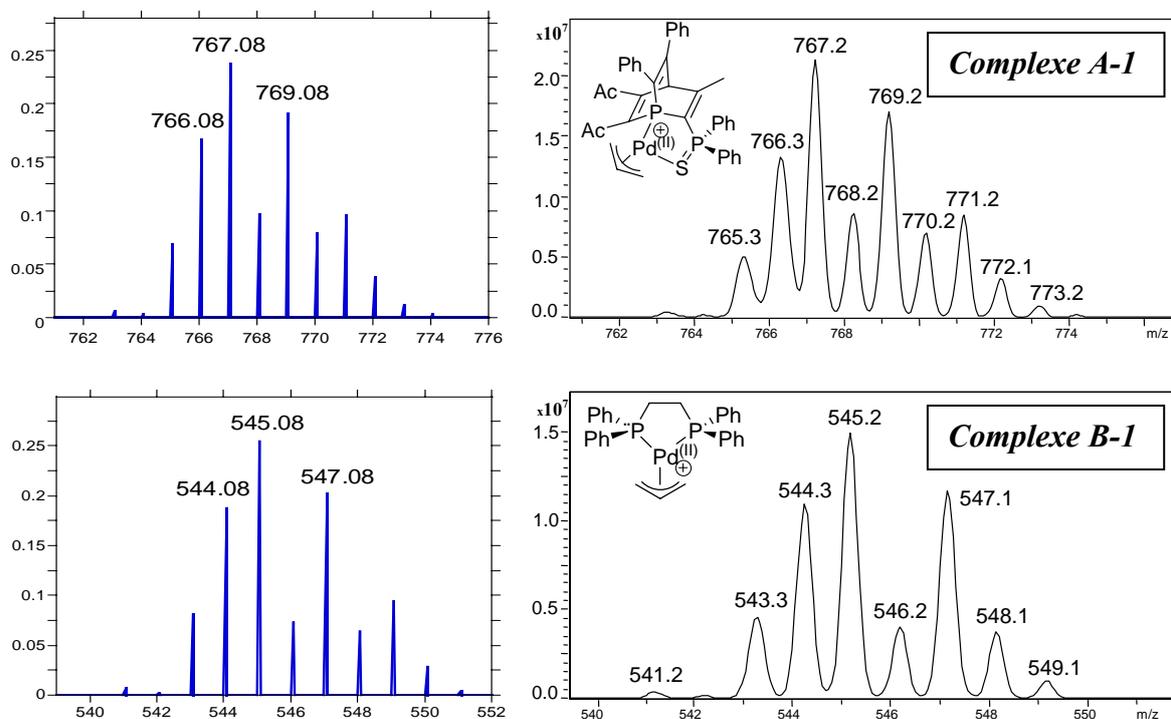


Figure 11 - Spectre de masse d'une solution de catalyseur A. Le seul massif isotopique observé correspond au complexe A-1 ( $m/z=767$ ).

Ces observations ne sont pas limitées au cas du complexe A-1, mais se retrouvent avec chacun des autres catalyseurs proposés, B-1, C-1 et D-1 (Figure 12). Les conditions expérimentales semblent donc adaptées aux systèmes organométalliques que nous étudions.



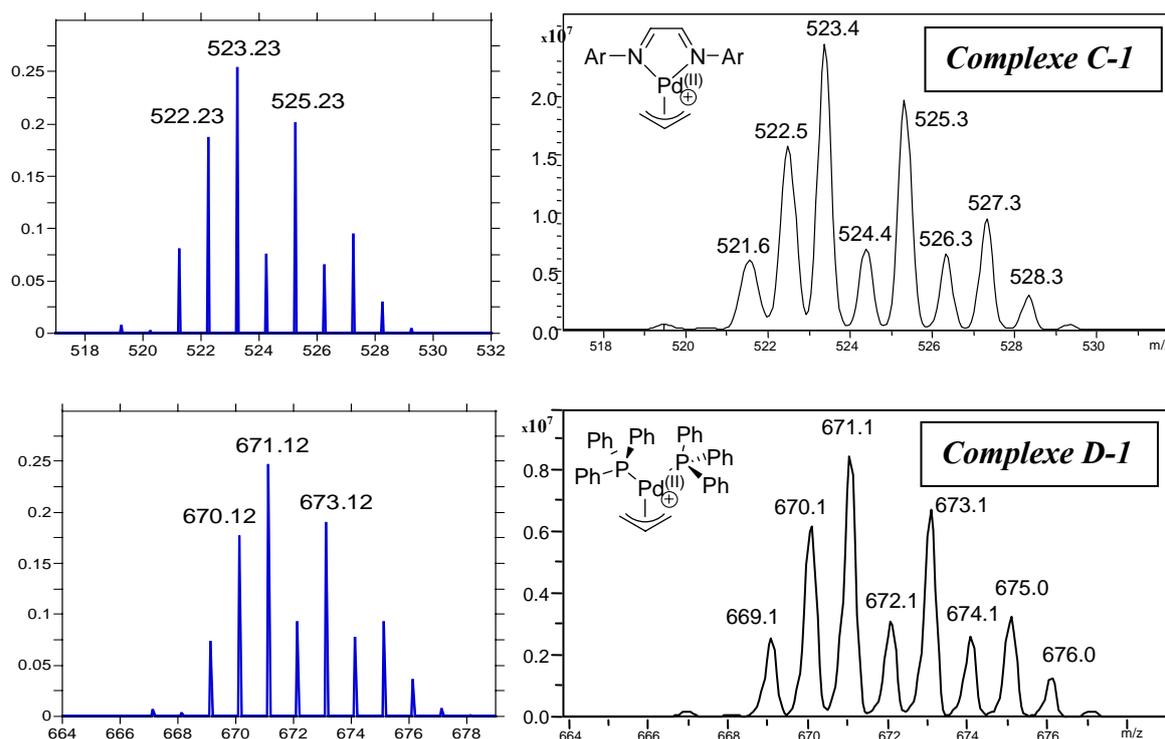


Figure 12 - Spectres de masse des catalyseurs A-1, B-1, C-1 et D-1. Le massif isotopique observé (à droite) correspond bien au massif simulé (à gauche).

### III-2-b. Solutions réactives : observation d'intermédiaires réactionnels

Après avoir optimisé les conditions d'ESI pour le transfert des complexes métalliques avec les solutions de complexe seul, nous avons préparé des solutions de mélange réactionnel, que nous avons analysé de la même manière. Il s'avère que les spectres de masse obtenus dans le cas des solutions réactives sont beaucoup plus complexes et difficiles à analyser (Figure 13). Par exemple, le spectre de masse correspondant à solution de mélange de catalyseur de type A-1, de morpholine et d'alcool allylique, présente de très nombreux massifs isotopiques. Parmi ceux-ci, les principaux massifs n'ont qu'une intensité modeste. Nous avons donc été contraints d'augmenter la concentration des solutions de deux ordres de grandeur par rapport aux solutions de catalyseur seul afin d'améliorer le rapport S/N. Dans ce contexte, nous ne présentons pas une discussion exhaustive des spectres de masse, mais nous nous concentrons sur les complexes, dont le massif isotopique est caractéristique d'un complexe du palladium, et dont le rapport  $m/z$  correspond à l'un des intermédiaires réactionnels présents sur le cycle catalytique proposé (Figure 14).

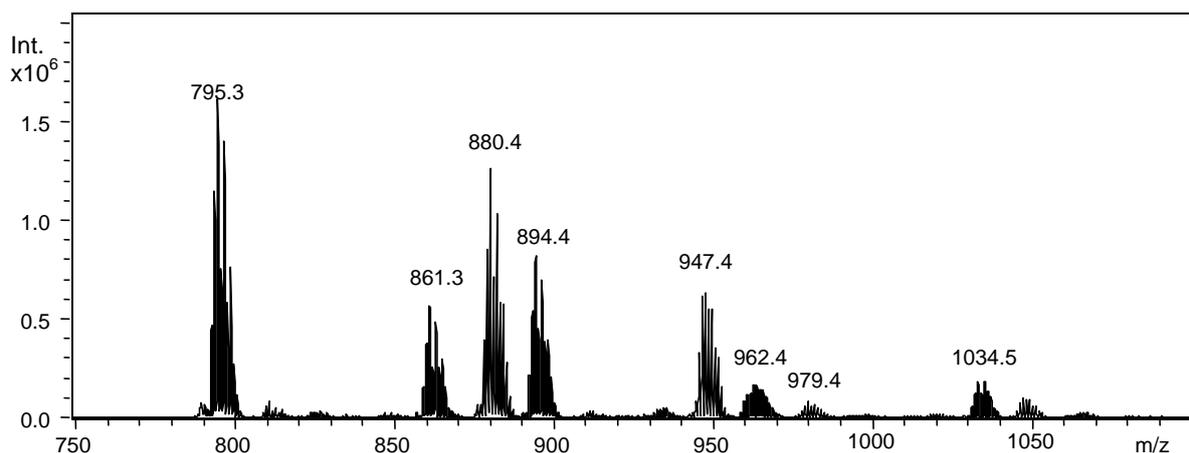


Figure 13 - Spectre de masse typique d'un mélange entre catalyseur et réactifs : de nombreux massifs isotopiques caractéristiques du palladium, même à de très faibles concentrations.

Malgré la complexité du spectre de masse, on peut distinguer, quel que soit le catalyseur utilisé, des intermédiaires réactionnels du cycle catalytique envisagé, qu'on rappelle ci dessous (Figure 14). Cependant, selon le complexe catalyseur de départ, les intermédiaires ne sont pas les mêmes et n'ont pas les mêmes intensités relatives. Les deux études les plus significatives concernent les catalyseurs de type A et D.

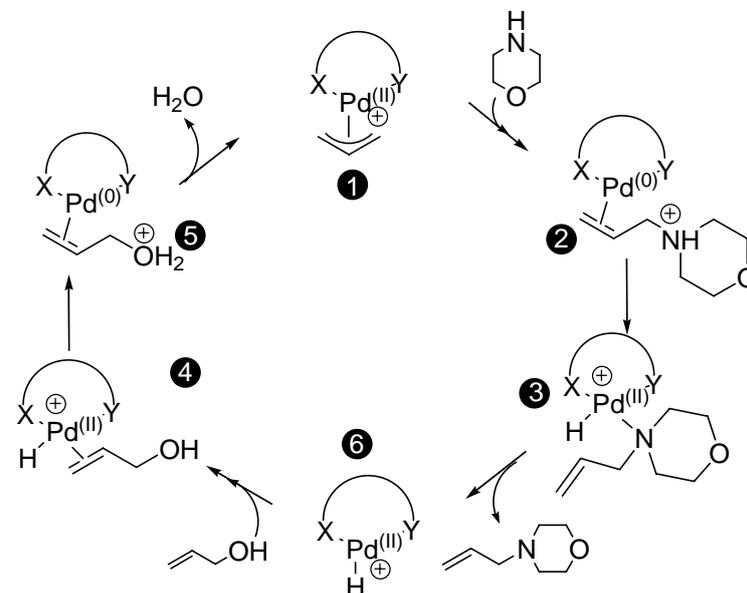


Figure 14 - Cycle catalytique proposé pour la réaction d'allylation de la morpholine par un catalyseur au palladium. (rappel de la Figure 10)

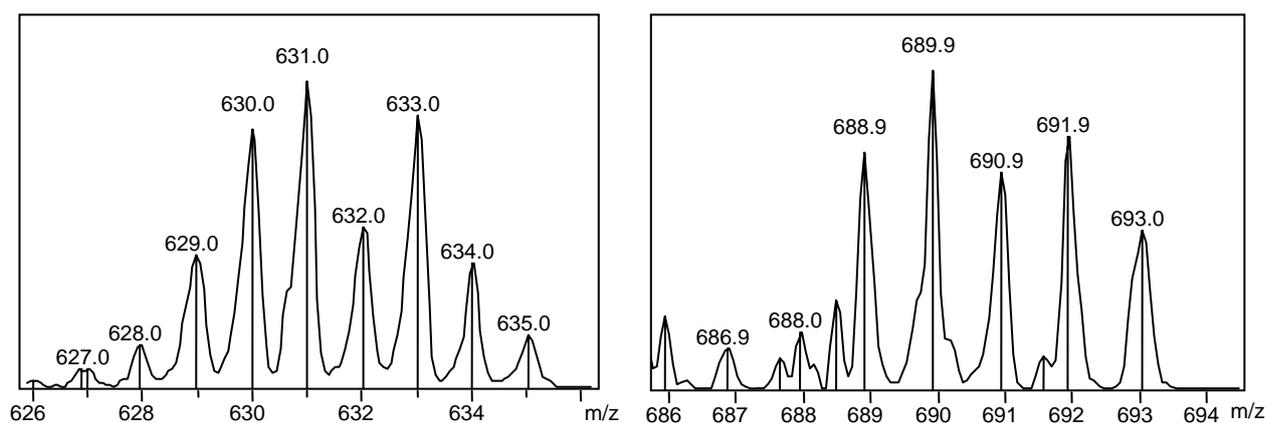
### 1) Intermédiaires réactionnels observés à partir du catalyseur A-1

Avec les solutions réactives du complexe catalyseur  $\pi$ -allylpalladium A-1 ( $m/z=767$ ), un signal apparaît sur le spectre de masse au rapport  $m/z$  correspondant à l'intermédiaire A-2 et/ou A-3 ( $m/z=854$ ). On peut également observer un signal moins intense correspondant aux

intermédiaires A-4 et/ou A-5 ( $m/z=785$ ). Aucun autre intermédiaire du cycle n'a pu être détecté de manière significative dans ce cas.

## 2) Intermédiaires réactionnels observés à partir du catalyseur D-1

Lorsque la solution réactive est préparée avec un catalyseur de type D-1 ( $m/z=671$ ), des massifs isotopiques correspondant aux intermédiaires D-6 ( $m/z=631$ ), et D-4/5 ( $m/z=689$ ) sont observés (*Figure 15*). En revanche, nous n'avons pas trouvé de conditions expérimentales permettant d'observer un massif isotopique pouvant correspondre aux intermédiaires D-2/3 ( $m/z=754$ ).



*Figure 15* – Spectres de masse des intermédiaires Pd-H D-6 ( $m/z=631$ ), à gauche, et Pd-oxonium D-5 ou Pd(H)(alcool) D-4 ( $m/z=689$ ) à droite. Les intensités de signal atteignent respectivement  $8 \cdot 10^4$  et  $2 \cdot 10^4$ . Le signal est clair, mais nettement moins intense que le  $\pi$ -Allylpalladium correspondant ( $\sim 10^6$ ).

### III-2-c. Cinétique de la réaction catalytique

Un des avantages importants de la spectrométrie de masse couplée à une source Electrospray est la possibilité de suivre en direct au cours du temps l'évolution des concentrations pour une réaction en phase condensée. Le suivi des intensités relatives des ions en fonction du temps de réaction en solution donne une information directe sur les constantes de vitesse des réactions en solution.

Afin d'illustrer ce suivi de la cinétique des réactions en solution, nous avons effectué le mélange du catalyseur  $\pi$ -Allylpalladium A-1 avec l'alcool pentylique et la morpholine. Nous montrons ci-dessous (*Figure 16*) l'évolution au cours du temps du niveau d'ions A-1 ( $m/z=767$ ), et de son analogue régénéré après un tour du cycle catalytique par le penténol au lieu de l'alcool allylique : A-1(pentenyl) ( $m/z=795$ ). Il est intéressant d'observer que la somme des intensités des deux ions correspondant aux espèces catalytiques est constante, ce qui suggère que l'étape limitante correspond à la première étape du cycle, et qu'il n'y en a pas d'autre au sein du cycle catalytique. Le catalyseur  $\pi$ -Allylpalladium A-1 ne disparaît

complètement qu'après 15 minutes environ, ce qui confirme la relative inefficacité du cycle catalytique, et donc les bonnes conditions pour observer des intermédiaires sur le cycle réactionnel. La constante de vitesse associée à la disparition de ce complexe pourrait être indicative de l'efficacité du catalyseur.

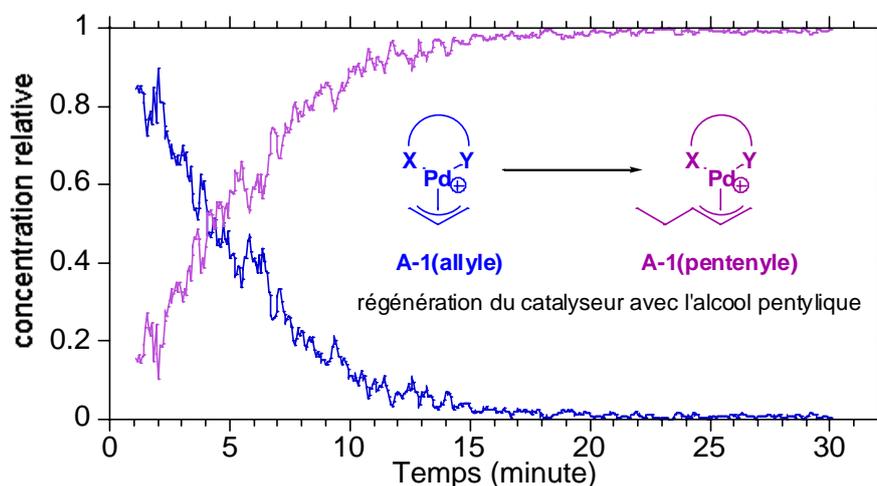


Figure 16 - Cinétique de régénération du catalyseur A-1 lorsque le réactif allylique introduit est l'alcool pentylique à la place d'alcool allylique.

### III-3. Voies de fragmentation par CID

Avant de caractériser les complexes métalliques auxquels nous nous intéressons par spectroscopie IRMPD, nous avons examiné systématiquement leur mode de fragmentation induite par collisions (CID) avec l'hélium au sein du piège quadripolaire. Outre leur intérêt intrinsèque, ces expériences de CID sont aussi intéressantes dans la perspective de la spectroscopie IRMPD puisqu'elles permettent d'identifier les différentes voies de fragmentation des ions. Nous présentons ci-dessous en détail le cas de la fragmentation du complexe A-1 ( $m/z=767$ ), issu d'une solution de catalyseur seul comme décrit plus haut.

#### III-3-a. CID du catalyseur A-1 : le ligand auxiliaire se casse, l'allyle reste lié

Le spectre de masse après fragmentation par CID du complexe A-1 est donné sur la Figure 17. L'excitation par CID se déroule typiquement sur 40 ms, avec une amplitude du signal d'excitation de l'ordre de 0.5 à 1.5 V et une pression d'hélium à l'intérieur du piège estimée à  $10^{-3}$  mbar. La fragmentation du complexe A-1 ( $m/z=767$ ) conduit essentiellement à quatre fragments, de rapports  $m/z$  403, 511, 589 et 625. Ces quatre voies de fragmentations peuvent être interprétées comme résultant de quatre réactions de type Retro-Diels-Alder au niveau du ligand bidentate A (Figure 17). Il est intéressant d'observer que la voie de fragmentation principale correspond à des réactions sur le ligand auxiliaire, et que l'on

n'observe pas de décooordination totale d'un des ligands. Par ailleurs, on remarque que les trois voies de fragmentation de type Retro-Diels-Alder sont compétitives puisque les fragments apparaissent en même temps.

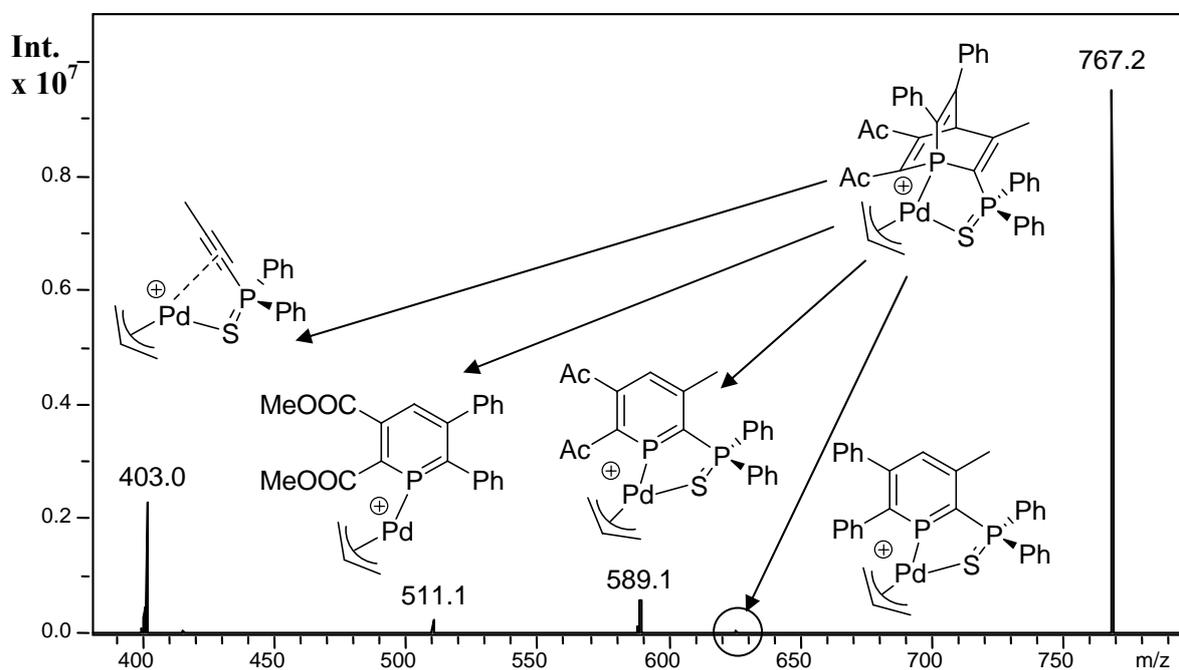


Figure 17 - Spectre de masse après excitation CID du A-1 : on distingue essentiellement quatre voies de fragmentation correspondant à quatre réactions de type Rétro-Diels-Alder envisageables à partir du ligand auxiliaire. L'allyle semble être lié suffisamment fortement au métal pour ne pas être décoordiné par CID.

L'observation quasi exclusive de ces quatre fragments ( $m/z=403$ , 511, 589 et 625) suggère que la voie de fragmentation correspondant à la perte de l'allyle est plus énergétique puisqu'elle n'est pas observée. Il semble donc que l'allyle soit très fortement lié au métal dans ce complexe particulier.

### III-3-b. Analyse des voies de fragmentation CID

La même expérience de fragmentation par CID a été répétée avec les complexes B-1, C-1 et D-1 dans le piège quadripolaire. Dans le cas du complexe D-1, l'allyle semble aussi fortement lié au métal, puisque les collisions mènent uniquement à la perte d'un des ligands monodentate  $P\Phi_3$ , et en ce qui concerne les complexes B-1, l'excitation CID conduit essentiellement à la fragmentation du ligand auxiliaire. Pour le complexe C-1, en revanche, les collisions semblent induire la perte de l'allyle.

Or les complexes A-1, B-1 et D-1, dans lesquels l'allyle semble fortement lié au métal, sont de bons catalyseurs, contrairement au complexe C-1 qui ne catalyse pas du tout la

réaction. Il semble donc que l'efficacité des catalyseurs coïncide avec une forte liaison entre le métal et l'allyle.

### III-3-c. CID des intermédiaires réactionnels X-i

On cherche à savoir si le cycle catalytique peut être celui proposé (*Figure 14*), c'est-à-dire s'il fait intervenir des intermédiaires métal-hydrure. Par conséquent, si l'on peut observer un massif isotopique à la masse d'un des intermédiaires réactionnels, il faut pouvoir montrer qu'il possède bien la liaison Pd-H. Dans cette optique, des expériences de CID ont été menées pour l'ensemble des intermédiaires réactionnel observés.

#### 1) Catalyseur A

Dans le cas du catalyseur A, on observait deux massifs *a priori* intéressants, correspondant aux intermédiaires A-2/3 et A-4/5. La fragmentation du A-2/3 conduit aux fragments issus de réactions de type retro-Diels Alder sur le ligand auxiliaire semblables à celles observées dans le cas de l'intermédiaire A-1  $\pi$ -allylpalladium. On n'est par conséquent pas en mesure de faire de différence, via leur fragmentation, entre les deux structures A-2 (protonée sur l'amine) et A-3 (métal-hydrure).

Dans le cas de l'intermédiaire A-4/5, la fragmentation est plus riche en information. On observe les fragments typiques des réactions retro-Diels Alder sur le ligand auxiliaire, mais les collisions font aussi apparaître un massif important correspondant à l'intermédiaire A-6 Pd-H. Par conséquent, si dans le cas du catalyseur de type A on n'observe pas l'intermédiaire A-6 ( $m/z=727$ ) directement après ESI, en revanche, la fragmentation par CID du massif correspondant à l'intermédiaire A-4/5 ( $m/z=785$ ) conduit à un fragment de rapport  $m/z$  identique à A-6. Si l'ion parent correspond bien à un des complexes A-4 ou A-5, on peut imaginer que l'excitation collisionnelle conduit à la décooordination de l'alcool du métal, pour redonner le complexe métal-hydrure A-6 avec lequel, selon le cycle proposé, l'alcool avait initialement réagi.

L'observation de ce complexe A-6 ( $m/z=627$ ) comme ion fragment est un élément fortement en faveur du cycle proposé, passant par un intermédiaire métal-hydrure. En effet, la technique de fragmentation induite par collision correspond à un chauffage progressif des ions, et conduit aux voies de fragmentation les plus basses en énergie. Par conséquent, si la voie de fragmentation la plus basse mène à un composé métal-hydrure, il est envisageable que la réaction catalytique emprunte elle aussi cette voie là. Par ailleurs, l'observation du fragment A-6 est légèrement en faveur de l'intermédiaire A-4 plutôt que A-5, dont la dissociation

directe mènerait à l'ion oxonium et un complexe métallique neutre, tandis que la fragmentation en A-6 nécessiterait un réarrangement en A-4 préalable (Figure 18).

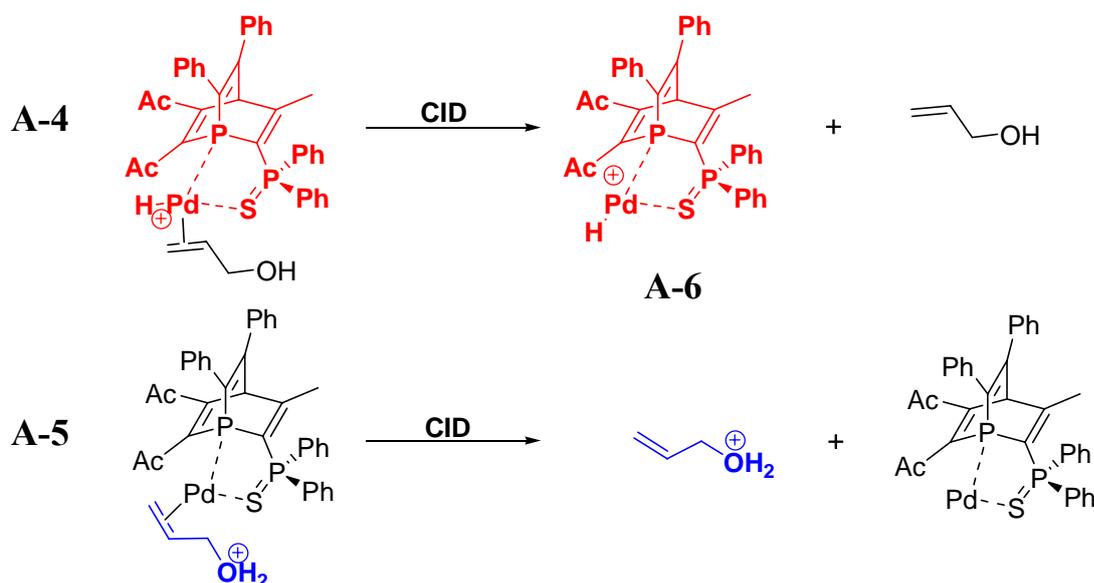


Figure 18 - Voies de fragmentation les plus directes pour les composés A-4 et A-5. Pour conduire au complexe A-6, l'intermédiaire A-5 doit se réarranger et passer par la forme A-4 « palladium-hydruure ».

## 2) Catalyseur D

Le spectre de masse des solutions de catalyseurs D était particulièrement enthousiasmant puisqu'on y trouvait, en plus des massifs correspondant aux complexes D-1, et D-4/5, un massif correspondant à l'intermédiaire D-6, l'intermédiaire clé du cycle proposé. Les spectres de dissociation en revanche apportent peu d'information. En effet,

Nous avons vu que les collisions sur l'intermédiaire D-1 mènent uniquement à la perte d'un ligand triphénylphosphine ( $P\Phi_3$ ). L'intermédiaire D-4/5 ( $m/z=689$ ) quant à lui se dissocie selon plusieurs voies par CID. Parmi les ions fragments, on remarque celui de  $m/z=427$  résultant de la perte d'un ligand  $P\Phi_3$ , mais également un ion de  $m/z=339$ , dont le massif isotopique montre qu'il ne contient pas de palladium. On peut penser que cet ion est le « phosphonium »  $P\Phi_4^+$ , produit par le transfert du phényl d'un des ligands vers l'autre, mais cette proposition n'aide pas à connaître la structure de l'ion de départ.

L'intermédiaire D-6 ( $m/z=631$ ) se fragmente pour sa part principalement en l'ion de  $m/z$  339. Il est vraisemblable qu'il s'agisse du même fragment qu'on avait observé par CID du D-4/5. On remarque que contrairement aux complexes D-1 et D-4/5, la fragmentation du D-6 ne mène pas à la perte d'un des ligands auxiliaires  $P\Phi_3$ . Deux hypothèses sont à envisager : soit l'hypo-coordination du métal dans cet intermédiaire rend la perte du ligand  $P\Phi_3$  plus énergétique que la perte de  $P\Phi_4^+$ , soit la perte de  $P\Phi_4^+$  est la signature d'un changement de

nature du mode de liaison de ces ligand au métal. Or la fragmentation du D-4/5 montre qu'il est possible d'observer la perte de  $P\Phi_3$  et de  $P\Phi_4^+$  à partir du même ion. Par conséquent la perte de  $P\Phi_4^+$  dans le cas de l'intermédiaire D-4/5 résulte vraisemblablement d'un réarrangement provoqué par les collisions. Il est raisonnable de penser que le même réarrangement a lieu dans le cas de l'intermédiaire D-6, et que la perte de  $P\Phi_3$  seul n'est pas observée parce que plus haute en énergie.

#### **III-4. Conclusions et perspectives pour la spectroscopie infrarouge**

L'aspect le plus important de ces analyses est l'observation d'un massif pouvant correspondre à l'intermédiaire  $Pd^{II}$ -H dans le cas du catalyseur D (intermédiaire D-6). En effet, l'intermédiaire **6** sur le cycle est l'espèce proposée par Ozawa qui pourrait réagir avec l'alcool allylique pour régénérer le catalyseur. L'analyse par fragmentation CID des complexes de type A et D a également produit un faisceau d'éléments en faveur du cycle proposé. En particulier, la fragmentation du complexe A-4/5 en A-6 laisse penser qu'on n'observe pas l'intermédiaire A-5, mais l'intermédiaire A-4, qui possède une liaison Pd-H. Par ailleurs, l'observation de cette voie de fragmentation montre que l'intermédiaire A-6 est accessible et qu'il est donc possible que la réaction d'allylation passe par cet intermédiaire.

L'efficacité des catalyseurs de type A comme D a été testée par le groupe de P. Le Floch, et l'un comme l'autre catalysent efficacement la réaction de Tsuji-Trost. Les différences observables lors de l'analyse par ESI-MS des deux solutions réactives, c'est-à-dire l'observation d'intermédiaires différents, pourraient refléter des différences dans les barrières d'activation respectives de chaque étape, induites par l'environnement différent autour du métal catalyseur.

Cependant, malgré ces éléments expérimentaux, il est difficile de tirer une conclusion quant au mécanisme global de la réaction. En effet, le CID n'est pas une technique d'activation spécifique et il est délicat d'attribuer une structure à un massif isotopique sur la seule base de ces expériences. En revanche, l'absorption infrarouge est un phénomène spécifique à une structure, donc si l'on peut montrer par spectroscopie IR que les différents intermédiaire portent une liaison Pd-H, ce serait un élément de preuve supplémentaire important en faveur du mécanisme d'Ozawa.

#### **IV. Réaction de Tsuji-Trost : spectres IRMPD des intermédiaires réactionnels.**

Après l'analyse des spectres de masse issus de l'étude par ESI-MS des solutions réactives, nous avons enregistré les spectres IRMPD des ions moléculaires semblant

correspondre aux intermédiaires réactionnels. Dans un premier temps, nous avons enregistré les spectres IRMPD des complexes  $\pi$ -allylpalladium (A-1, B-1 et D-1) issus de solutions de catalyseur seul dans le THF. Comme nous l'avons mentionné plus haut, ces complexes sont présents en quantité importante, et le signal correspondant est stable. Ils sont par conséquent des objets de choix pour une première investigation structurale par IRMPD sur des complexes organométalliques. Les spectres IRMPD expérimentaux sont comparés aux spectres infrarouges issus de calculs de chimie quantique. Ensuite, nous nous focaliserons sur l'étude par spectroscopie IRMPD des intermédiaires réactionnels observés avec le catalyseur  $\pi$ -Allylpalladium D-1 ( $m/z=671$ ).

#### **IV-1. Complexes $\pi$ -Allylpalladium : mise en œuvre de la spectroscopie IRMPD**

##### **IV-1-a. Conditions expérimentales pour la spectroscopie**

Les ions sont préparés de la même manière que pour une étude  $MS^n$ , c'est-à-dire sélectionnés en masse et fragmentés, mais au lieu d'être excités par collisions avec l'hélium, ils sont soumis à l'irradiation infrarouge du laser à électrons libres CLIO.

Nous n'avons pas apporté de modifications au logiciel du piège à ions Esquire. Cet appareil permet d'effectuer des séquences  $MS^n$  où une sélection en masse est suivie d'une activation par CID. En pratique, nous utilisons une séquence  $MS^2$ , et nous utilisons la fonctionnalité CID pour effectuer l'activation IRMPD. Nous irradiions les ions pendant la séquence CID, alors que l'amplitude d'excitation des ions sélectionnés en masse est fixée à zéro. Le seul point délicat concerne la synchronisation de la séquence CID avec le laser afin de contrôler la durée d'irradiation. Pour ce faire, nous exploitons un signal délivré par l'Esquire au déclenchement de la séquence CID. Ce signal, combiné avec celui délivré à chaque macro-impulsion par le laser CLIO, permet de sélectionner le nombre de macro-impulsions de CLIO utilisées pour l'irradiation des ions (*cf.* chapitre II).

Il est possible d'utiliser de 1 à 10 macro-impulsions. De manière générale, 3 macro-impulsions suffisent pour fragmenter nos complexes organométalliques. Compte tenu de la relative instabilité du signal d'ions observé avec ce piège, on enregistre de l'ordre de 50 spectres de masse à chaque longueur d'onde. Le laser CLIO est balayé par pas de 3 à 6  $cm^{-1}$  (40 pas d'entrefer). Deux domaines d'énergie de photons ont été utilisés : 600-1400  $cm^{-1}$  avec des électrons de 38 ou 40 MeV, et 900-2200  $cm^{-1}$  avec des électrons de 48 ou 50 MeV.

### IV-1-b. Obtention de spectres d'absorption infrarouge théoriques

Compte tenu de la taille de ces complexes, nous avons dû restreindre la dimension de la base de gaussiennes afin de pouvoir utiliser la fonctionnelle hybride B3LYP. Nous avons utilisé la base standard double-zéta, non polarisée, associée au pseudo-potentiel développé à Los Alamos pour les métaux de transition (LANL2DZ). Une alternative aurait pu être l'utilisation d'une fonctionnelle non-hybride, de type BLYP, mais notre expérience sur d'autres systèmes suggère que la fonctionnelle hybride B3LYP, même avec une base restreinte, est plus adaptée. Il est *a priori* problématique de travailler avec une base non polarisée, mais on remarquera que les spectres calculés permettent une attribution des spectres IRMPD dans la plupart des cas étudiés ici (Figure 19), et en particulier dans le cas des complexes D-1, D-4/5 et D-6.

### IV-1-c. Résultats : l'IRMPD pour sonder la structure des catalyseurs

#### 1) Description des spectres IRMPD observés

Nous présentons ci-dessous les spectres IRMPD des complexes  $\pi$ -allylpalladium A-1, B-1 et D-1 (Figure 19). Sur chacun des spectres expérimentaux (en rouge) apparaissent des bandes de dissociation résonantes, à certaines énergies de photons. Il est remarquable que malgré la taille des complexes que nous étudions, il n'y a pas de problème de fragmentation non résonante, et que tous les catalyseurs présentent des spectres relativement bien résolus.

L'analyse de l'efficacité de fragmentation pour chacun de trois catalyseurs indique que le taux de fragmentation pour les bandes les plus intenses dépasse 60 %. Cette grande efficacité est de bon augure pour la richesse des spectres IRMPD. Dans le cas du catalyseur D-1, il est même possible d'observer la plupart des bandes d'absorption peu intenses du spectre théorique.

L'observation par IRMPD des mêmes voies de fragmentation que par dissociation induite par collisions confirme que l'activation selon ces deux processus est similaire. Dans les deux cas, les ions sont chauffés progressivement. Les courbes expérimentales, en rouge (Figure 19), correspondent à l'évolution avec l'énergie de photons de l'efficacité de fragmentation  $R$ , qui prend en compte l'intensité des ions parents et fragments après irradiation, selon l'expression suivante, où  $[P]$  et  $[F]$  sont les intensités respectives des ions parents et fragment :

$$R = -\ln\left(\frac{[P]}{[P]+[F]}\right)$$

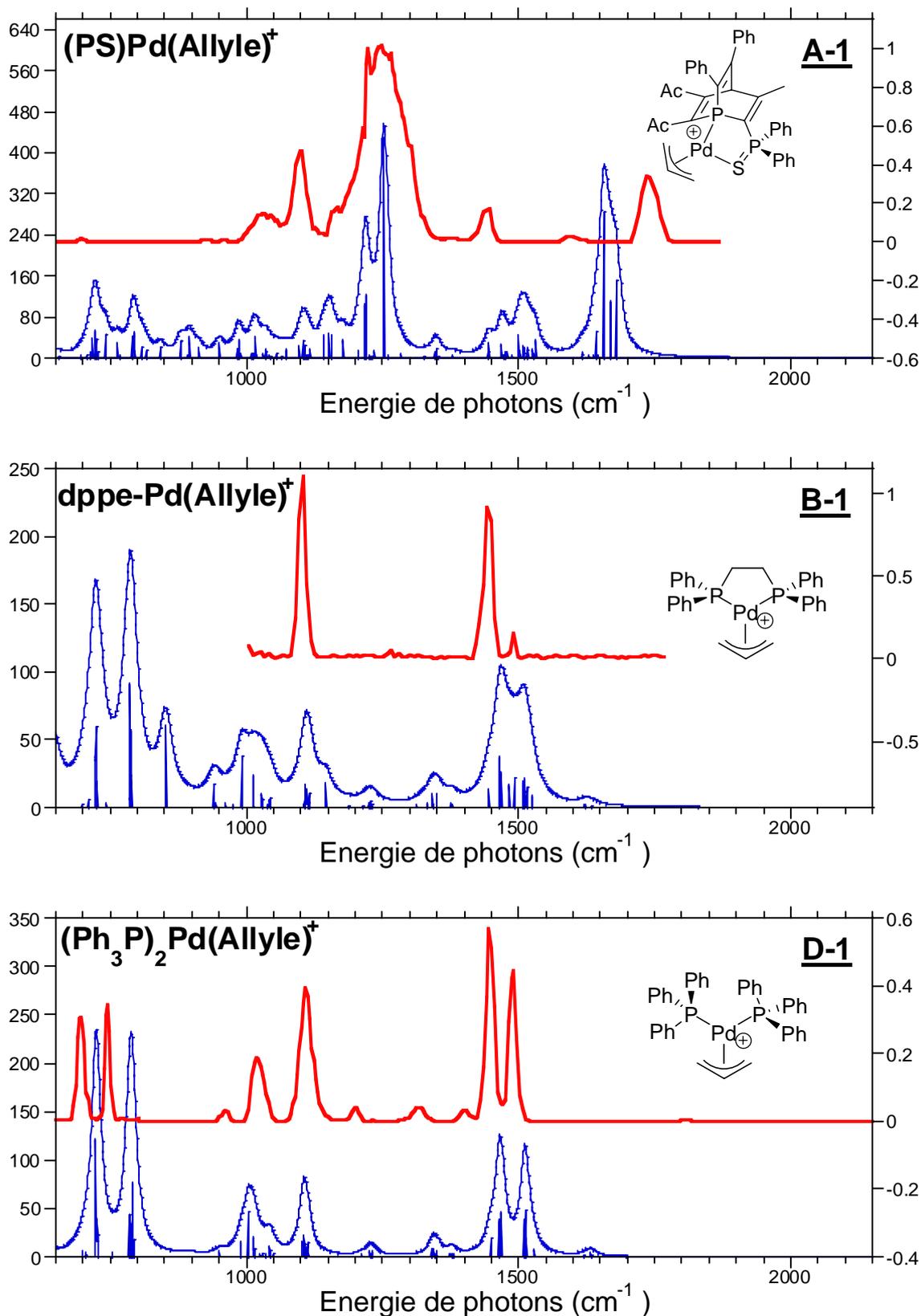
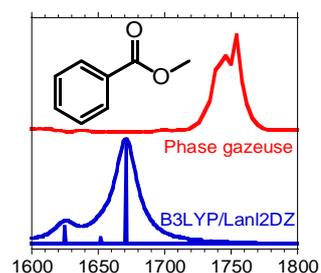


Figure 19 - Spectres IRMPD des complexes correspondant aux intermédiaires A-1, B-1 et D-1 du cycle catalytique.

## 2) Comparaison des spectres IRMPD aux spectres théoriques

On compare ces spectres IRMPD aux spectres théoriques, en bleu sur la *Figure 19*, calculés pour les structures  $\pi$ -allylpalladium au niveau B3LYP/LanL2DZ. Globalement, il y a un bon accord entre l'expérience et la théorie. Sur les trois spectres expérimentaux, des catalyseurs A-1, B-1 et D-1, les principales bandes sont reproduites, tant en position sur le spectre qu'en intensités relatives.

Dans le cas du catalyseur A-1, un ensemble de bandes prédite entre 1642 et 1680  $\text{cm}^{-1}$  est observé à 1740  $\text{cm}^{-1}$ . C'est la seule exception notable au bon accord entre expérience et théorie. L'analyse des modes propres de vibration entre 1642 et 1680  $\text{cm}^{-1}$  montre qu'il s'agit de vibrations d'élongation des carbonyles des fonctions esters du ligand auxiliaire A (*Figure 9 page 182*). Afin de comprendre ce désaccord, nous avons déterminé, au même niveau de calcul que pour le catalyseur A-1, le spectre d'absorption IR du benzoate de méthyle dont le spectre IR en phase gazeuse est connu (NIST [76]). Comme on peut le voir (*Figure 20*), la position de la bande associée à l'élongation du carbonyle de la fonction ester est calculée à 1640  $\text{cm}^{-1}$ , alors qu'elle est observée en phase gazeuse à 1750  $\text{cm}^{-1}$ . Le décalage (110  $\text{cm}^{-1}$ ) est donc du même ordre de grandeur que celui observé pour le catalyseur A-1. Un calcul effectué avec une base plus étendue (B3LYP/6-311+G\*\*) conduit à une bande d'élongation du CO de la fonction ester à 1766  $\text{cm}^{-1}$ . Il est donc clair que la base restreinte que nous utilisons est à l'origine de la sous-estimation de l'énergie du mode de vibration des carbonyles des esters. Mise à part cette bande d'élongation des CO, l'accord entre expérience et théorie pour le reste du spectre A-1 est satisfaisant.



*Figure 20 - Bande d'élongation du CO du benzoate de méthyle à 1750  $\text{cm}^{-1}$ . La fréquence calculée (en bleu) est sous-estimée d'environ 100  $\text{cm}^{-1}$ .*

Le spectre IRMPD du catalyseur A-1 présente au total cinq bandes d'absorption infrarouge, et la plus importante présente un très net épaulement vers le rouge ainsi probablement qu'un épaulement vers le bleu. Dans le cas du complexe B-1, le spectre est moins riche, puisqu'il ne présente que trois bandes. Dans les deux cas, la sensibilité n'est pas très bonne, puisque l'on n'observe un signal IRMPD que lorsque l'intensité des bandes calculées est supérieure à 50  $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Le spectre IRMPD du catalyseur D-1 est quant à lui particulièrement riche et intéressant. En effet, on peut observer dix bandes d'absorption parfaitement séparées et définies, qui se répartissent sur toute la gamme infrarouge étudiée, entre 600 et 1600  $\text{cm}^{-1}$ .

L'accord avec le spectre théorique est remarquable, puisque les deux spectres coïncident presque parfaitement. L'intégralité des bandes expérimentales sont prédites par le calcul, avec des positions et des intensités relatives théoriques extrêmement proches de l'observation. On remarque que la sensibilité est meilleure que pour les catalyseurs A et B, puisque certaines des bandes observées correspondent à des transitions d'intensité relativement faible, de moins de 30 km.mol<sup>-1</sup>.

### 3) Conclusion : l'IRMPD peut être une bonne sonde structurale

Pour résumer, quel que soit le complexe  $\pi$ -Allylpalladium, on observe des spectres infrarouges avec une bonne résolution et, dans le cas du complexe D-1, il semble possible d'observer avec une bonne sensibilité même des transitions de faible intensité. Par ailleurs, les calculs, dont on craignait que le niveau ne soit pas suffisant pour prédire les spectres d'absorption infrarouges, semblent cependant suffisants pour attribuer les bandes IRMPD observées.

L'analyse par modes normaux des vibrations des différents catalyseurs montre que selon la nature du ligand auxiliaire, la signature du changement de structure des complexes sur le cycle est plus ou moins visible. En effet, les bandes de vibration du ligand auxiliaire sont présentes sur le spectre infrarouge, et peuvent recouvrir, voire dissimuler les bandes caractéristiques des intermédiaires réactionnels, en particulier celles de l'allyle. Cette contrainte inévitable est sans doute la plus importante pour l'étude par IRMPD du cycle catalytique. Il s'agit sans doute d'une des rares limites à l'intérêt de la spectroscopie infrarouge pour l'étude de catalyseurs. Nous allons cependant montrer que, dans le cas du catalyseur D, la spectroscopie IRMPD est à même d'apporter certaines réponses structurales.

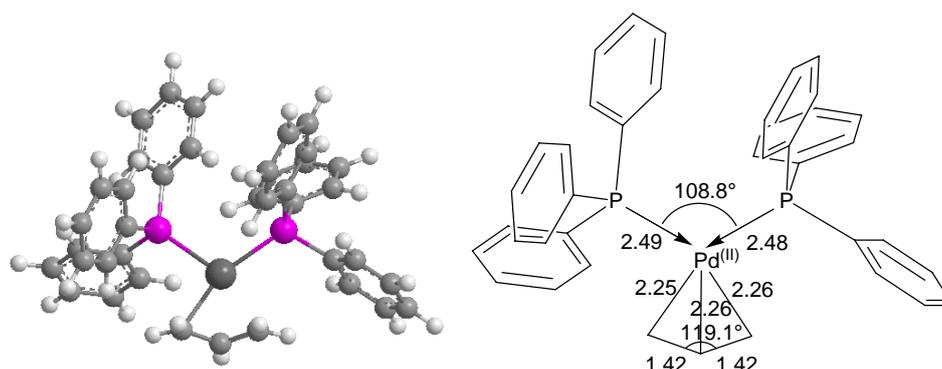
#### IV-2. IRMPD des intermédiaires associés au catalyseur D-1 ( $\pi$ -Allyl)Pd(P $\Phi_3$ )<sub>2</sub><sup>+</sup>

Nous avons choisi de nous focaliser sur les intermédiaires réactionnels issus du mélange des réactifs avec le catalyseur D-1 ( $m/z=671$ ). Ce choix se justifie tout d'abord par l'observation directe d'un complexe de  $m/z$  semblable à l'intermédiaire D-6, qui est l'intermédiaire réactionnel proposé par Ozawa. Cet intermédiaire crucial porte en effet la liaison métal-H, dont la présence sur le cycle catalytique est si controversée. Par ailleurs, les ligands auxiliaires triphénylphosphine (P $\Phi_3$ ) présentent beaucoup moins de bandes infrarouges que le ligand bidentate complexe A, ce qui permet d'envisager une caractérisation des différents intermédiaires réactionnels observés.

#### IV-2-a. Complexe $\pi$ -allylpalladium D-1

Intéressons nous tout d'abord au complexe  $\pi$ -Allylpalladium D-1. Le palladium est entouré de deux ligands « L » ( $\text{P}\Phi_3$ ) et d'un ligand « LX » (allyle) donc, compte tenu de la charge +1, le degré d'oxydation du palladium est formellement +II ( $d^8$ ).

Après optimisation de géométrie, la structure la plus stable de ce complexe (*Figure 21*) est de type pseudo plan-carrée. En effet, un mode de coordination plan-carré stabilise en général les complexes à 16 électrons. L'allyle a un mode de coordination  $\eta^3$  avec le métal, le plan de l'allyle étant perpendiculaire au plan P-Pd-P. Ceci montre que la liaison de l'allyle au métal est bien de type  $\pi$ . Par ailleurs, la géométrie très symétrique de l'allyle laisse penser que la double liaison est délocalisée sur l'ensemble du ligand. En effet, les liaisons C-C sont de même longueur (1.42 Å), intermédiaire entre les valeurs typiques des liaisons doubles, 1.32 Å, et les liaisons simples, 1.54 Å.



*Figure 21 - Structure optimisée de l'intermédiaire D-1*

Le spectre IRMPD du complexe  $\pi$ -allylpalladium D-1 (*Figure 22*) présente dix bandes, désignées par les lettres (a) à (j). Il est remarquable de constater que, dès le premier abord, la comparaison du spectre expérimental et du spectre théorique est très bonne, tant en terme de position des bandes que d'intensités relatives. L'attribution des bandes IRMPD est donc presque immédiate par comparaison avec le spectre théorique (*Tableau 1*). Les bandes (c), (d), (e), (i) et (j) correspondent à des modes de vibration des ligands auxiliaires triphénylphosphine, et plus précisément à des modes propres des phényles. On doit les retrouver sur les spectres IRMPD de tous les intermédiaires D-*i* observés ( $i=1, 6$  et  $4/5$ ). En revanche, les bandes (a) et (b) sont purement des bandes de vibration de l'allyle coordonné au palladium. Quant aux bandes (g) et (h), elles correspondent aux bandes de vibration des phényles, mais on ne peut pas exclure la participation de vibrations assez intenses de l'allyle, prévues à peu près aux mêmes fréquences. L'absence de fragmentation au niveau de la bande

d'absorption prévue vers  $1630\text{ cm}^{-1}$  n'est pas surprenante compte tenu de la faible intensité calculée ( $< 3\text{ km.mol}^{-1}$ ).

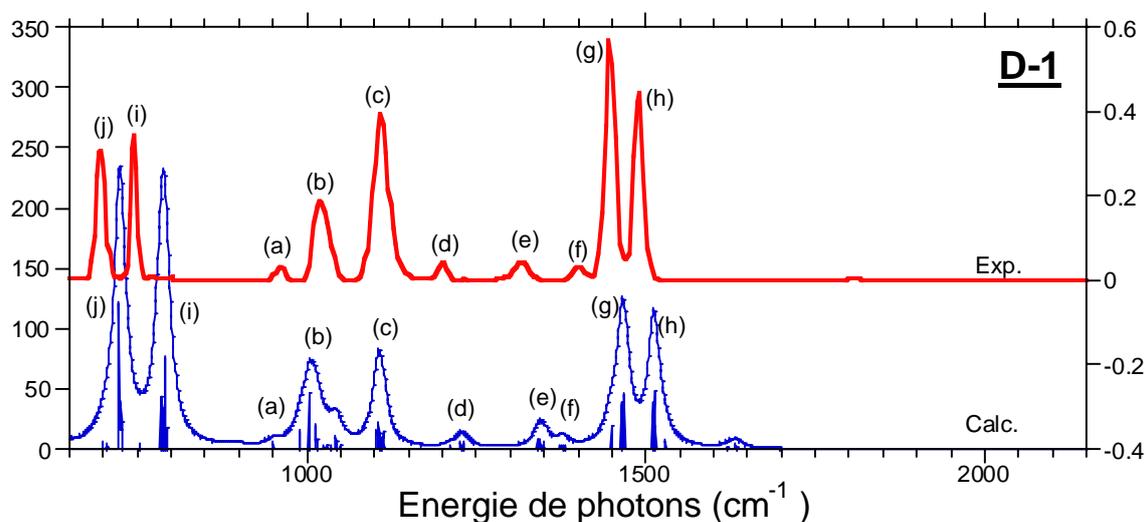


Figure 22 - Spectre IRMPD (rouge) et spectre théorique (bleu) du complexe  $\pi$ -allylpalladium D-1 ( $m/z=671$ ). Chaque bande d'absorption est convoluée par une lorentzienne de largeur de  $20\text{ cm}^{-1}$  à mi-hauteur. Aucun facteur d'échelle n'a été utilisé pour les fréquences calculées. L'axe de gauche (calcul) est gradué en  $\text{km.mol}^{-1}$ , l'axe de droite (IRMPD) est sans unité (efficacité de fragmentation).

	IRMPD		Structure $\pi$ -allylpalladium D-1 minimale		
	$\nu$	$I_{rel}$	$\nu$	intensité	description
(j)	695	0.55	723-727	30-87	$\beta$ OOP (phenyls)
(i)	744	0.61	784-793	30-75	$\beta$ OOP (phenyls)
(a)	961	0.05	950.19	5	$\beta$ (allyl)
			990	14	$\beta$ (allyl)
(b)	1022	0.33	1003	46	$\beta$ (allyl)
(c)	1109	0.69	1103-1114	14-20	$\beta$ IP (phenyls)
(d)	1200	0.07	1211-1236	<5	$\beta$ IP (phenyls)
(e)	1316	0.07	1340-1350	<8	$\beta$ IP (phenyls)
(f)	1401	0.06	1374-1381	<3	$\beta$ IP (phenyls)
(g)	1448	1	1449	19	$\nu + \beta$ (allyl)
			1464-1469	10-28	$\beta$ IP (phenyls)
(h)	1489	0.78	1510-1515	17-28	$\beta$ IP (phenyls)
			1529	6	$\beta$ (allyl)

$\beta$ = pliage ;  $\nu$ = étirement ; OOP= hors plan ; IP= dans le plan

Tableau 1 - Attribution des bandes IRMPD observées pour l'intermédiaire D-1

#### IV-2-b. Complexe palladium-hydrure D-6

Un complexe de  $m/z=631$  est observé par analyse directe de la solution réactive. Il pourrait s'agir de l'intermédiaire D-6  $\text{H-Pd}(\text{P}\Phi_3)_2^+$  proposé par Ozawa. Le complexe D-6 est déficient en électron, il manque un ligand sur un des sites de coordination par rapport à une géométrie plan-carré. Nous avons exploré la surface de potentiel de ce complexe, et deux minima ont été trouvés (Figure 23). La structure la plus basse en énergie possède une liaison Pd-H perpendiculaire à un axe P-Pd-P. La seconde structure,  $66.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  plus haute en énergie que la géométrie fondamentale, a également un environnement plan autour du métal, mais le ligand H est en trans d'une des triphénylphosphines (Figure 23).

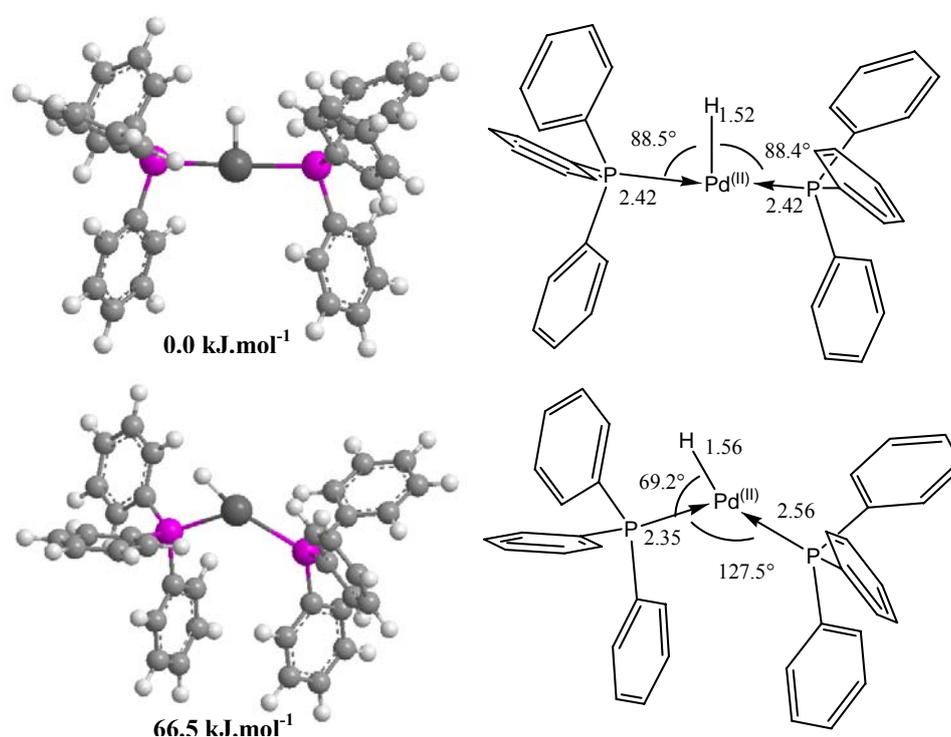


Figure 23 - Structures optimisées de l'intermédiaire D-6

Le complexe intermédiaire proposé par Ozawa devrait être caractérisé sans ambiguïté par spectroscopie infrarouge. En effet, compte tenu de sa polarité de la liaison métal-hydrure, on devrait observer une bande très intense dans une gamme spectrale autour de  $2000 \text{ cm}^{-1}$ . Dans le cas présent, les calculs effectués indiquent que la fréquence d'élongation est de  $2153 \text{ cm}^{-1}$  dans la structure la plus basse en énergie, et  $2027 \text{ cm}^{-1}$  dans la structure  $66.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  plus haute en énergie. Cependant, les intensités calculées dans les deux cas sont relativement faibles (respectivement 18 et 66  $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Ceci pourrait peut être expliquer pourquoi, comme on peut le voir sur la Figure 24, aucun signal IRMPD n'a été observé autour de  $2000 \text{ cm}^{-1}$ . Un signal est observé à  $1810 \text{ cm}^{-1}$  qui pourrait être attribué au mode d'élongation Pd-H.

L'anharmonicité des modes d'élongations des liaisons X-H est en effet en général forte, et un facteur d'échelle de l'ordre de 0.9 est tout à fait concevable. Cependant, même s'il est de très faible intensité, un signal IRMPD a été également observé à  $1810\text{ cm}^{-1}$  pour le complexe D-1 ( $\pi$ -Allyle)Pd(P(Ph) $_3$ ) $_2^+$ , alors que ce complexe ne présente pas de liaison Pd-H.

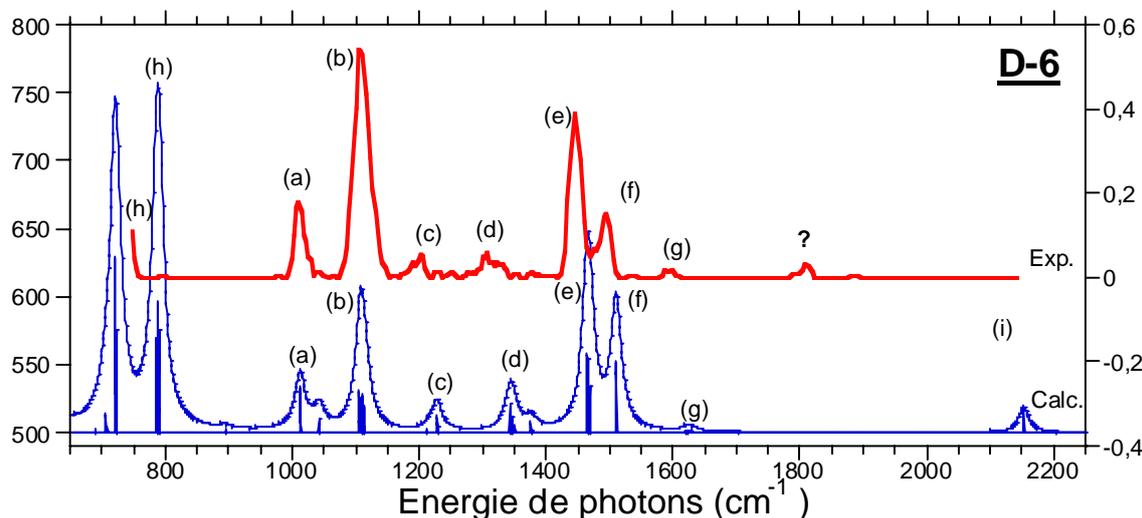


Figure 24 - Spectre IRMPD (en rouge) et spectre théorique (en bleu) du complexe Pd-H D-6 ( $m/z=631$ ). Les bandes théoriques sont convoluées par des lorentziennes de largeur à mi-hauteur  $20\text{ cm}^{-1}$ . L'axe de gauche (calcul) est gradué en  $\text{km.mol}^{-1}$ , l'axe de droite (IRMPD) est sans unité (efficacité de fragmentation).

Plusieurs éléments nous incitent à rester prudents en ce qui concerne le spectre dans la gamme  $1800\text{-}2220\text{ cm}^{-1}$ . Tout d'abord, nous avons enregistré le spectre IRMPD du complexe  $m/z=631$  (D-6) à plusieurs reprises, mais à chaque fois la puissance laser dans cette gamme spectrale était faible ( $200\text{-}300\text{ mW}$ ). Enfin, on pourrait penser qu'un autre facteur pourrait limiter l'efficacité du processus IRMPD en résonance avec la fréquence d'élongation Pd-H. En effet, compte tenu du rapport de masse Pd/H, la vibration d'élongation consiste essentiellement en une oscillation du noyau d'hydrogène le long de la liaison Pd-H. Ainsi, le transfert de l'énergie absorbée vers le reste du complexe, qui permet d'absorber un nouveau photon infrarouge, est lent. Nous avons mené l'expérience avec des longs temps d'expérience, mais ceci n'a conduit à aucune fragmentation significative. Il serait sans doute intéressant de mettre en œuvre une technique spectroscopique plus sensible, comme par exemple une expérience à deux couleurs.

Peut-on cependant être convaincu que l'ion sélectionné présentant un massif isotopique centré à  $m/z=631$  est bien l'intermédiaire réactionnel D-6 présentant une liaison Pd-H ? Des structures alternatives ont été envisagées. L'une correspond à la protonation d'un des phényles d'une des triphénylphosphynes, et l'autre présente un proton inséré dans une

liaison Pd-P du complexe neutre Pd(P(Ph)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. L'addition du proton sur un phényle peut être exclue car ceci devrait donner lieu à une bande très intense autour de 1400 cm<sup>-1</sup> correspondant au mouvement de ciseaux du groupe méthylène résultant de la protonation du phényle [77]. Le calcul *ab initio* prédit en effet une bande très intense à 1410 cm<sup>-1</sup>, ainsi qu'une autre bande très intense à 1660 cm<sup>-1</sup>, or aucun signal IRMPD n'est observé à ces deux énergies de photons. On peut donc exclure l'addition de proton sur un phényle. De façon similaire, l'addition d'un proton sur le phosphore d'une phosphine peut être exclue, car aucun signal IRMPD n'est observé en résonance avec le mode de vibration P-H prédit à 895 cm<sup>-1</sup>.

	IRMPD		structure D-6 minimale (0 kJ.mol <sup>-1</sup> )			structure D-6 (65 kJ.mol <sup>-1</sup> )		
	v	I rel	v	intensité	description	v	intensité	description
			<b>706</b>	10	β(Pd-H) + β IP (phenyls)	<b>717</b>	70	β(Pd-H) + β IP (phenyls)
			<b>706-709</b>	<4	β IP (phenyls)	<b>721</b>	44	β(Pd-H) + β IP (phenyls)
			<b>721-724</b>	30-66	β OOP (phenyls)	<b>721-723</b>	27-45	β OOP (phenyls)
(h)	<b>747</b>	-	<b>786-791</b>	40-85	β OOP (phenyl)	<b>785-792</b>	45-85	β OOP (phenyls)
(a)	<b>1011</b>	0.33	<b>1012-1013</b>	7-10	β IP (phenyls)	<b>1012-1014</b>	8-15	β IP (phenyls)
(b)	<b>1110</b>	1	<b>1105-1114</b>	10-30	β IP (phenyls)	<b>1104-1114</b>	10-30	β IP (phenyls)
(c)	<b>1197</b>	0.09	<b>1212-1230</b>	<10	β IP (phenyls)	<b>1212-1232</b>	<9	β IP (phenyls)
(d)	<b>1315</b>	0.11	<b>1342-1347</b>	<8	β IP (phenyls)	<b>1342-1353</b>	< 8	β IP (phenyls)
(e)	<b>1443</b>	0.72	<b>1465-1469</b>	17-55	β IP (phenyls)	<b>1465-1469</b>	15-30	β IP (phenyls)
(f)	<b>1494</b>	0.28	<b>1510-1511</b>	15-30	β IP (phenyls)	<b>1510-1512</b>	15-20	β IP (phenyls)
(g)	<b>1595</b>	0.04	<b>1619-1633</b>	<2	β (phenyls)	<b>1619-1635</b>	<4	β (phenyls)
?	<b>1810</b>	0.06						
(i)	-		<b>2153</b>	18	ν(Pd-H)	<b>2027</b>	66	ν(Pd-H)

β= pliage ; ν= étirement ; OOP= hors plan ; IP= dans le plan

Tableau 2 - Attribution des bandes d'absorption IRMPD observées pour l'intermédiaire D-6

Pour conclure, le très bon accord entre expérience et théorie des spectres infrarouges dans la gamme 600-1700 cm<sup>-1</sup> (bandes a-h, Figure 24 et Tableau 2), est une indication claire de la présence d'un motif Pd(P(Ph)<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> dans l'ion de masse m/z=631. Ainsi, bien que l'on ne puisse observer de façon claire un signal correspondant à la vibration Pd-H, il est fort probable que la structure de cet ion corresponde à celle envisagée par Ozawa, à savoir un complexe H Pd(P(Ph)<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> présentant une liaison Pd-H.

IV-2-c. Complexes D-4/D-5 :  $(L_2(\text{Alcool})\text{Pd}^{\text{II}}-\text{H})^+$  versus  $(L_2(\text{Alcool}(\text{H}))^+\text{Pd}^0)^+$ 

Les intermédiaires réactionnels D-4 et D-5 du cycle catalytique envisagé se distinguent par le site de protonation du fragment  $(\text{Alcool})\text{Pd}(\text{P}\Phi_3)_2$ . Le complexe D-4 serait obtenu par addition de l'alcool sur l'intermédiaire réactionnel D-6  $\text{HPd}(\text{P}\Phi_3)_2^+$  (Figure 25). Il s'agirait donc formellement d'un complexe tétracoordiné de  $\text{Pd}^{\text{II}}$  caractérisé par une liaison Pd-H. Dans l'intermédiaire D-5, le ligand correspondrait à un alcool protoné obtenu via le transfert du proton depuis le palladium vers l'oxygène de la fonction hydroxyle (Figure 26). L'intermédiaire D-5 serait donc formellement un complexe tri-coordiné de  $\text{Pd}^0$  de type  $(\text{Alcool}(\text{H}^+))\text{Pd}(\text{P}\Phi_3)_2^+$ . Ces deux intermédiaires supposés présentent donc le même rapport  $m/z$ , et le massif isotopique correspondant a été observé. Dans ce qui suit, nous présentons l'analyse du spectre IRMPD de l'ion  $m/z=689$  sélectionné en masse.

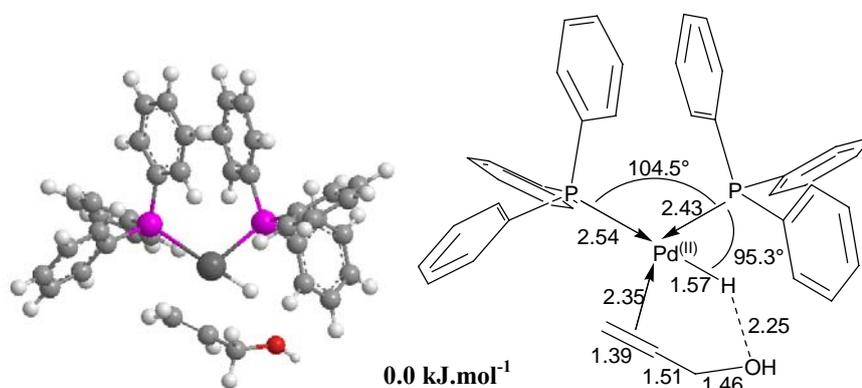


Figure 25 - Structure optimisée de l'intermédiaire D-4

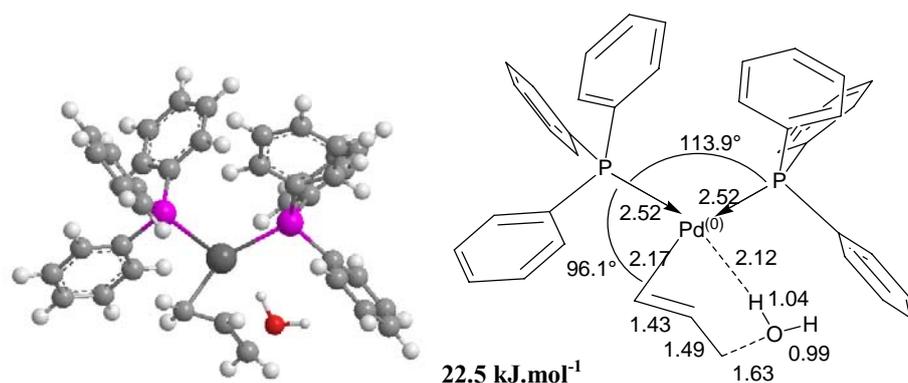


Figure 26 - Structure optimisée de l'intermédiaire D-5

Les recherches de minima correspondants aux deux intermédiaires potentiels ont conduit à la caractérisation d'un minimum pour le complexe D-4 (Figure 25) et un pour le complexe D-5 (Figure 26).

Dans le cas de l'intermédiaire D-4, le complexe est de type plan-carré à 16 électrons. Les quatre sites de coordination sont occupés par les deux ligands phosphines, l'hydruire et la

double liaison de l'allyle en coordination  $\eta^2$ . La longueur de liaison C-C (1.39 Å) comme la distance Pd-éthylénique (2.35 Å) suggèrent que l'interaction Pd-alcool est faible. On doit noter que l'orientation de l'hydroxyle de l'alcool par rapport à la liaison Pd-H pourrait suggérer que l'on a une interaction de type liaison hydrogène stabilisant la structure optimisée du complexe D-4 (Figure 25). Cependant, la distance O(H)-H(Pd) est relativement grande (2.25 Å) pour une liaison hydrogène.

La structure du complexe D-5 (Figure 26) présente une liaison C-O(H<sub>2</sub>) fortement allongée par rapport à celle de C-O(H) de l'alcool (1.63 Å versus 1.46 Å). La liaison C=C de l'alcool est également fortement allongée, traduisant ainsi le renforcement de la liaison avec le métal. Ces caractéristiques structurales reflètent bien le fait que cet intermédiaire devrait facilement perdre une molécule d'eau afin de régénérer le complexe  $\pi$ -Allylpalladium.

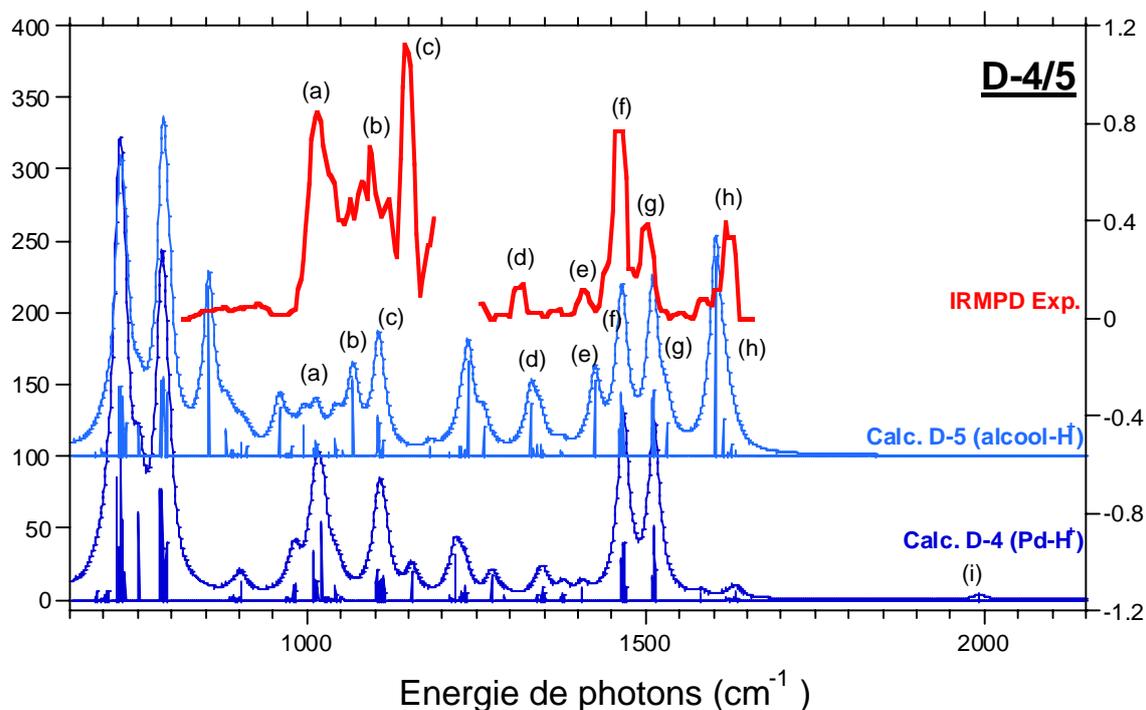


Figure 27 - Comparaison du spectre IRMPD des espèces piégées de rapport  $m/z$  689, et des spectres théoriques des complexes D-4 et D-5. La courbe rouge correspond au spectre expérimental IRMPD et les spectres bleus sont le résultat des calculs pour les deux structures, D-4 et D-5, convolués par des lorentziennes de largeur à mi-hauteur  $20 \text{ cm}^{-1}$ . L'axe de gauche (calcul) est gradué en  $\text{km.mol}^{-1}$ , l'axe de droite (IRMPD) est sans unité (efficacité de fragmentation).

Le spectre IRMPD de l'ion  $m/z=689$  (Figure 27) présente un rapport signal sur bruit important. Comme nous l'avons dit plus haut, les intermédiaires réactionnels sont certes observables mais en faible quantité. L'instabilité du signal  $m/z=689$  dans le spectre de masse est ainsi probablement à l'origine du mauvais rapport signal sur bruit observé sur le spectre

IRMPD. Le spectre IRMPD présente cependant huit bandes bien résolues : trois (notées a-c) dans la gamme 1000-1100  $\text{cm}^{-1}$ , et cinq (notées d-h) dans la gamme 1250-1700  $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres d'absorption infrarouge calculés pour les deux intermédiaires D-4 et D-5 sont également donnés sur la *Figure 27*. Le spectre enregistré dans la gamme 1000-1100  $\text{cm}^{-1}$  n'est pas très informatif. Les trois bandes observées pourraient aussi bien être interprétées en considérant l'une ou l'autre des deux structures.

	IRMPD		Structure Alcool-Pd-H D-4			Structure Pd-oxonium D-5		
	$\nu$	$I_{rel}$	$\nu$	$I$	description	$\nu$	$I$	description
			<b>982</b>	24	$\beta(\text{allyl-OH}) + \beta(\text{Pd-H})$	<b>995</b>	20	$\beta(\text{oxonium})$
(a)	<b>1023</b>	0.78	<b>1010</b>	31	$\beta(\text{allyl-OH}) + \beta(\text{Pd-H})$	<b>1010-1053</b>	<7	$\beta(\text{phenyls})$
(b)	<b>1089</b>	0.52	<b>1023</b>	54	$\beta(\text{allyl-OH}) + \nu(\text{C-OH})$	<b>1068</b>	52	$\beta(\text{oxonium}) + \nu_s(\text{allyl})$
(c)	<b>1089</b>	1	<b>1102-1115</b>	10-21	$\beta$ IP (phenyls)	<b>1103-1112</b>	7-22	$\beta$ IP (phenyls)
(d)	<b>1312</b>	0.11	<b>1340-1353</b>	<9	$\beta$ IP (Hphenyls)	<b>1330</b>	36	$\beta(\text{oxonium})$
(e)	<b>1408</b>	0.11	<b>1406</b>	8	$\beta(\text{allyl-OH}) + \nu_{as}(\text{allyl})$	<b>1425</b>	53	$\beta(\text{oxonium}) + \nu_{as}(\text{allyl})$
(f)	<b>1461</b>	0.70	<b>1464-1469</b>	10-39	$\beta$ IP (phenyls) + $\beta(\text{allyl})$	<b>1462-1468</b>	24	$\beta$ IP (phenyls) + $\beta(\text{allyl})$
(g)	<b>1500</b>	0.36	<b>1513</b>	6	$\beta(\text{allylOH})$	<b>1509-1511</b>	16-34	$\beta(\text{oxonium}) + \beta$ IP (phenyls)
			<b>1510-1514</b>	20-26	$\beta$ IP (phenyls)	<b>1531</b>	23	$\beta(\text{allyl}) + \nu_{as}(\text{allyl})$
(h)	<b>1625</b>	0.32				<b>1603</b>	137	$\beta(\text{oxonium})$
						<b>1615</b>	25	$\beta(\text{oxonium})$
(i)			<b>1992</b>	4	$\nu(\text{Pd-H})$	<b>2651</b>	731	$\nu(\text{Pd-H-O})$

$\beta$ = pliage ;  $\nu$ = étirement ; OOP= hors plan ; IP= dans le plan ; (a)s=vibration (a)symétrique

**Tableau 3 - Attribution des bandes d'absorption IRMPD observées pour l'intermédiaire D-4/5**

Une signature infrarouge de l'intermédiaire D-5 est en revanche clairement observée dans la gamme 1250-1700  $\text{cm}^{-1}$  (*Figure 27*). La comparaison des deux spectres d'absorption infrarouge calculés montre que l'isomère D-5 présente une forte section efficace d'absorption autour de spectres 1600  $\text{cm}^{-1}$ , dans une zone spectrale où l'isomère D-4 ne présente aucune absorption significative. Ainsi, l'observation d'une forte fragmentation IRMPD à 1625  $\text{cm}^{-1}$  est une signature infrarouge claire de la présence de l'intermédiaire D-5 dont le spectre IR d'absorption calculé présente une bande fortement active ( $I=137 \text{ km/mol}$ ) à 1603  $\text{cm}^{-1}$ . Sur cette base, il est légitime d'attribuer le spectre IRMPD observé à l'intermédiaire réactionnel D-5 (*Tableau 3*). La bande (h), caractéristique de l'isomère D-5, observée à 1625  $\text{cm}^{-1}$ ,

correspond à un mode de pliage de la fonction oxonium. La position des bandes IRMPD (d), (e), (f) et (g) est également en très bon accord avec des bandes actives en infrarouge de l'isomère D-5. Qui plus est, l'analyse des modes de vibration de D-5 suggère que les bandes correspondantes sont caractéristiques de l'alcool protoné.

### IV-3. Perspectives pour la spectroscopie IRMPD de catalyseurs

Cette étude de l'allylation des amines, catalysée ici par des complexes de palladium, est encourageante. D'un point de vue mécanistique, la principale question concerne l'existence de l'intermédiaire réactionnel proposé par Ozawa et présentant une liaison Pd-H. Les spectres de masse des solutions réactives des six catalyseurs du palladium ont été étudiés, et un massif isotopique correspondant à cet intermédiaire a été observé dans plusieurs cas. Comme nous venons de le voir, l'intermédiaire  $L_2PdH^+$  est observé dans le cas du ligand  $L=P\Phi_3$ , c'est-à-dire du complexe D-1. En étudiant les solutions réactives des six catalyseurs, on peut également observer cet intermédiaire  $L_2PdH^+$  dans le cas du complexe F-1.

L'analyse des fragmentations induites par collisions a également été instructive. Ainsi, dans le cas du ligand pinceur bidentate P-S, l'intermédiaire  $L_2PdH^+$  ( $L_2=P-S$ ) n'est pas observé dans le spectre de masse de la solution réactive. En revanche, on observe un massif isotopique caractéristique de cet intermédiaire suite à la fragmentation par collisions de l'ion  $m/z=785$ , c'est-à-dire correspondant à  $(P-S)(alcool)Pd(H)^+$  (A-4) ou  $(P-S)(alcool(H))^+Pd$  (A-5). Cette observation indique que l'intermédiaire proposé par Ozawa, même s'il n'est pas observé par spectrométrie de masse, n'est pas inaccessible thermodynamiquement.

La spectroscopie IRMPD apporte une information structurale. Dans le cas du catalyseur D-1  $L_2Pd(allyle)^+$  ( $L=P\Phi_3$ ), et des complexes issus de ce catalyseur, les spectres IRMPD sont bien résolus et la comparaison avec les spectres IRMPD permet une caractérisation structurale, même si nous aurions souhaité pouvoir apporter une confirmation plus claire concernant l'existence de l'intermédiaire réactionnel proposé par Ozawa.

L'extension de la gamme spectrale infrarouge aux basses et/ou hautes énergies serait particulièrement utile, en particulier lorsque les ligands auxiliaires sont encombrants. Ceci peut être illustré pour la caractérisation de l'ion de masse  $m/z=785$  pouvant correspondre à l'intermédiaire A-4 ou A-5 (Figure 28). Le spectre IRMPD enregistré entre 950 et 2000  $cm^{-1}$  n'apporte pas d'information structurale claire. En revanche, en deçà de 900  $cm^{-1}$ , la présence d'une bande intense de pliage du Pd-H dans la structure A-4 devrait pouvoir être détectée par spectroscopie IRMPD et constituerait une bonne sonde structurale. Cependant, la structure

A-5 présentant une bande d'absorption dans la même région, il pourrait s'avérer délicat de conclure uniquement sur une comparaison d'intensités relatives. Au contraire, au-delà de  $2000\text{ cm}^{-1}$ , les spectres IR d'absorption des deux intermédiaires réactionnels A-4 et A-5 se distinguent très nettement. Le spectre IR de A-5 présente une bande très intense, supérieure à  $1000\text{ km.mol}^{-1}$ , vers  $2950\text{ cm}^{-1}$ . Le mode normal correspond à l'oscillation du proton de la fonction alcool protonée entre l'oxygène et le palladium. Cette transition est bien spécifique de la structure D-5, elle est parfaitement isolée sur le spectre, et d'une intensité telle qu'elle doit être observable assez facilement par spectroscopie IRMPD.

Sonder une transition au-delà de  $2500\text{ cm}^{-1}$  n'est actuellement pas possible avec le laser à électrons libres CLIO. Il serait envisageable d'exploiter la troisième harmonique du laser, comme cela est fait à FELIX, mais ceci nécessite des modifications substantielles de la cavité laser. Cependant, compte tenu de l'intensité théorique très importante de ce mode vibrationnel, supérieure à  $1000\text{ km.mol}^{-1}$ , l'utilisation d'une source de lumière infrarouge OPO serait sans doute adaptée.

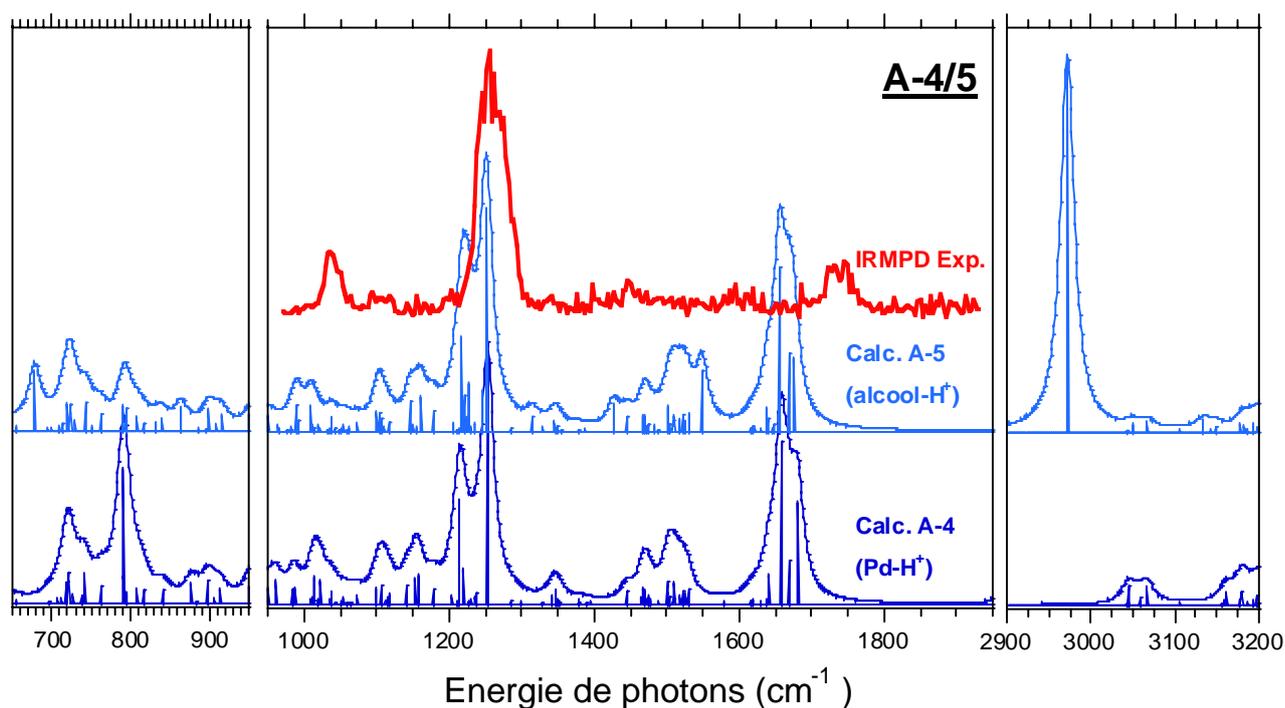


Figure 28 - Comparaison du spectre IRMPD (en rouge) du complexe de  $m/z=785$  avec les spectres théoriques des structures métal-H D-4 et métal-oxonium D-5. A gauche et à droite, deux zones sur le spectre où apparaissent des différences notables entre les deux structures.

## V. Conclusion et perspectives

### V-1. Des résultats encourageants

Malgré la complexité du spectre de masse correspondant à la solution réactive du catalyseur D-1 ( $\pi$ -allyle) $\text{Pd}(\text{P}\Phi_3)_2^+$ , deux massifs isotopiques pouvant a priori correspondre à l'intermédiaire réactionnel D-6 pour l'un, et à D-4 ou D-5 pour l'autre ont été observés. Les spectres IRMPD des ions sélectionnés permettent une caractérisation structurale dans les deux cas. Dans le cas de l'ion D-6 ( $m/z=631$ ), il aurait été plus satisfaisant d'observer la signature spectrale caractéristique de l'élongation Pd-H aux alentours de  $2000\text{ cm}^{-1}$ . Cependant, comme nous l'avons dit plus haut, l'excellent accord entre le spectre d'absorption calculé de ce complexe  $(\text{H})\text{Pd}(\text{P}\Phi_3)_2^+$  et le spectre IRMPD de l'ion  $m/z=631$  dans la gamme  $800\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$  permet d'affirmer que la structure de l'ion sélectionné présente un fragment  $\text{Pd}(\text{P}\Phi_3)_2$ . D'autres sites de protonation que le palladium sont envisageables, mais le spectre IRMPD observé permet de les exclure, et on peut donc affirmer que l'ion  $m/z=631$  correspond bien à l'intermédiaire réactionnel  $(\text{H})\text{Pd}(\text{P}\Phi_3)_2^+$  proposé par Ozawa. Qui plus est, comme nous l'avons dit plus haut, il n'est pas exclu que la petite bande IRMPD observée à  $1810\text{ cm}^{-1}$  soit la signature de l'élongation Pd-H.

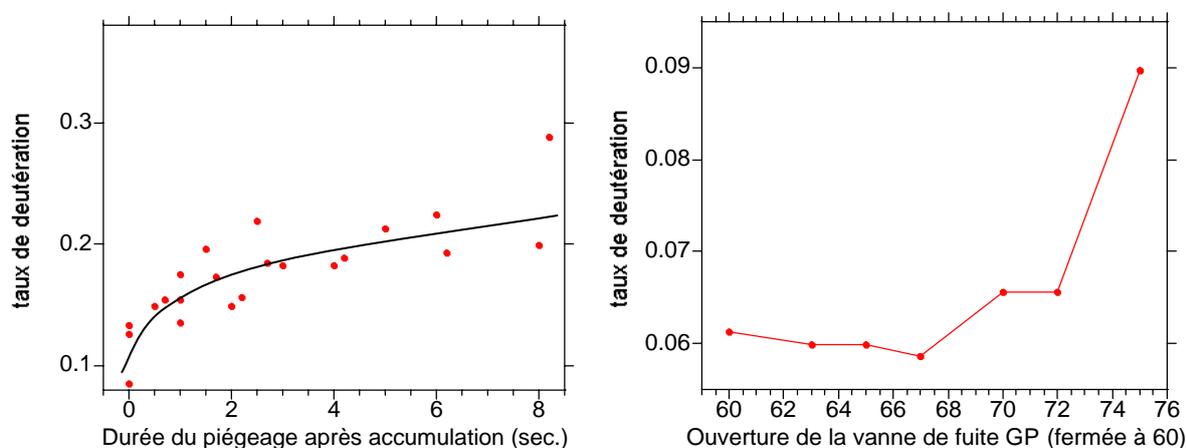
La spectroscopie IRMPD apporte également une information structurale décisive dans le cas de l'ion  $m/z=688$ . Le spectre IRMPD présente la signature caractéristique de la fonction oxonium. On peut donc affirmer que l'on observe l'intermédiaire réactionnel D-5 présentant un alcool protoné.

Ces résultats sont particulièrement encourageants dans la perspective de la caractérisation de cycles catalytiques. Malgré la taille des ligands auxiliaires, les spectres IRMPD sont relativement bien résolus. Cependant, l'étude des solutions réactives du catalyseur A-1, avec le ligand pinceur bidentate P-S, suggère que les spectres infrarouges risquent d'être dominés par les bandes caractéristiques des ligands auxiliaires, surtout s'ils sont polyfonctionnels.

### V-2. Perspectives : les réactions ion/molécule

L'étude de réactions entre des complexes organométalliques et des molécules sélectionnées permettra d'apporter une information complémentaire sur la réactivité de complexes sélectionnés en masse. On peut ainsi imaginer de reconstruire pas à pas les étapes élémentaires du cycle catalytique.

Une manière directe de sonder spécifiquement la réactivité de chaque intermédiaire supposé consiste à le piéger et l'isoler, par sélection en masse, avant de le mettre en contact avec les réactifs sous forme de gaz neutre introduit dans la trappe ionique. Des expériences similaires en piège quadripolaire ont été mises en œuvre pour étudier des cinétiques de réactions variées, comme par exemple des réactions de  $S_N2$ . Un montage expérimental inspiré des expériences de S. Gronert [78], R. A. J. O'Hair [79], ou encore R. W. Vachet [80], est en cours de montage, et plusieurs essais préliminaires ont été menés (*Figure 29*). Des tests de réaction ion/molécule ont été mis en œuvre avec notre piège à ions Esquire. Il s'agissait de réactions entre l'ester méthylique de leucine protoné et  $D_2O$ . Un ou deux échanges H/D ont pu être mis en évidence. Le gaz  $D_2O$  était introduit au sein de l'enceinte à vide contenant le piège quadripolaire et le flux était contrôlé par une vanne de type Granville-Philips. Comme l'illustre la *Figure 29*, nous avons pu mettre en évidence que le taux de réactions augmente avec l'ouverture de la vanne de fuite ou avec le temps de réaction, c'est-à-dire le délai entre l'introduction des ions dans le piège et l'analyse en masse. Cependant, ce montage test ne permet pas un contrôle suffisant de la pression relative du gaz réactif au sein du piège pour pouvoir mener des études quantitatives de réactivité.



*Figure 29 - Evolution du taux de deutération de l'ester méthylique de leucine par  $D_2O$ , en fonction du temps de piégeage dans l'Esquire, et de l'ouverture d'une vanne de fuite pour l'introduction de  $D_2O$ .*

## Bibliographie

1. *Electrospray Ion-Source - Another Variation on the Free-Jet Theme.*  
Journal of Physical Chemistry, 1984. **88**(20): p. 4451-4459  
M. Yamashita and J.B. Fenn
2. *Negative-Ion Production with the Electrospray Ion-Source.*  
Journal of Physical Chemistry, 1984. **88**(20): p. 4671-4675  
M. Yamashita and J.B. Fenn
3. *Electrospray Ionization - a New Tool for the Analysis of Ionic Transition-Metal Complexes.*  
Journal of the American Chemical Society, 1990. **112**(13): p. 5348-5349  
V. Katta, S.K. Chowdhury, and B.T. Chait
4. *Unravelling seemingly complex chemistry of reactions using electrospray ionization mass spectrometry.*  
Journal of Physical Organic Chemistry, 1999. **12**(7): p. 511-527  
R. Bakhtiar and C. Hop
5. *The behaviour of [Pt(eta(3)-allyl)XP(C6H5)(3)] complexes in electrospray ionization conditions compared with those achieved by other ionization methods.*  
Rapid Communications in Mass Spectrometry, 1997. **11**(17): p. 1859-1866  
S. Favaro, L. Pandolfo, and P. Traldi
6. *Transformation of neutral rhenium compounds during electrospray ionization mass spectrometry.*  
Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 1997. **8**(2): p. 191-194  
C. Hop, J.T. Brady, and R. Bakhtiar
7. *Electrospray mass spectrometry applied inorganic and organometallic chemistry.*  
Mass Spectrometry Reviews, 1995. **14**(2): p. 79-106  
R. Colton, A. Dagostino, and J.C. Traeger
8. *Applications of electrospray mass spectrometry in organometallic chemistry.*  
Polyhedron, 1998. **17**(25-26): p. 4291-4313  
W. Henderson, B.K. Nicholson, and L.J. McCaffrey
9. *Electrospray mass spectrometry of organometallic compounds.*  
International Journal of Mass Spectrometry, 2000. **200**(1-3): p. 387-401  
J.C. Traeger
10. *Electrospray mass spectrometry beyond analytical chemistry: studies of organometallic catalysis in the gas phase.*  
International Journal of Mass Spectrometry, 2001. **207**(3): p. 125-144  
D.A. Plattner

11. *Synthesis, spectroscopic characterization (IR, H-1, C-13 and Sn-119 NMR, electrospray mass spectrometry) and toxicity of new organotin(IV) complexes with N,N',O and N,N',S-scorpionate ligands.*  
Applied Organometallic Chemistry, 2005. **19**(5): p. 583-589  
M. Pellei, C. Santini, G.G. Lobbia, F. Cantalamessa, C. Nasuti, M. Di Prinzio, R. Gabbianelli, and G. Falcioni
12. *Contribution of electrospray mass spectrometry for the characterization, design, and development of nitrido technetium and rhenium heterocomplexes as potential radiopharmaceuticals.*  
Mass Spectrometry Reviews, 2004. **23**(5): p. 309-332  
F. Tisato, C. Bolzati, M. Porchia, and F. Refosco
13. *Electrospray mass spectrometry and X-ray crystallography studies of divalent metal ion complexes of tris(2-pyridylmethyl) amine.*  
Inorganica Chimica Acta, 1995. **239**(1-2): p. 29-37  
C.S. Allen, C.L. Chuang, M. Cornebise, and J.W. Canary
14. *Isolation and X-ray structure of the platinum(II)-amidate complex cis-[PtCl{N(CO<sub>2</sub>Et)C(O)CH<sub>2</sub>CN}(PPh<sub>3</sub>)(2)], an intermediate in the silver(I) oxide-mediated synthesis of a platinalactam complex.*  
Inorganica Chimica Acta, 2000. **298**(1): p. 84-89  
W. Henderson, A.G. Oliver, and B.K. Nicholson
15. *Detection of transient radical cations in electron transfer-initiated Diels-Alder reactions by electrospray ionization mass spectrometry.*  
Journal of the American Chemical Society, 2004. **126**(44): p. 14485-14492  
S. Furmeier and J.O. Metzger
16. *Esi-MS Detection of Ionic Intermediates in Phosphine-Mediated Reactions.*  
Journal of the American Chemical Society, 1993. **115**(5): p. 1994-1997  
S.R. Wilson, J. Perez, and A. Pasternak
17. *Direct observation by electrospray ionization mass spectrometry of [Cp\*RhMo<sub>3</sub>O<sub>8</sub>(OMe)(5)](-), a key intermediate in the formation of the double-bookshelf-type oxide cluster [(Cp\*Rh)(2)Mo<sub>6</sub>O<sub>20</sub>(OMe)(2)](2-).*  
Angewandte Chemie-International Edition, 1999. **38**(20): p. 3051-3053  
S. Takara, S. Ogo, Y. Watanabe, K. Nishikawa, I. Kinoshita, and K. Isobe
18. *Observation of Catalytic Intermediates in the Suzuki Reaction by Electrospray Mass-Spectrometry.*  
Journal of the American Chemical Society, 1994. **116**(15): p. 6985-6986  
A.O. Aliprantis and J.W. Canary
19. *Direct proof for O=Mn-V(salen) complexes.*  
Angewandte Chemie-International Edition in English, 1997. **36**(16): p. 1718-1719  
D. Feichtinger and D.A. Plattner
20. *Oxygen transfer to manganese-salen complexes: an electrospray tandem mass spectrometric study.*

- Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2, 2000. **5**: p. 1023-1028  
D. Feichtinger and D.A. Plattner
21. *Controlled synthesis of transition-metal ion complex solvent clusters by electrospray.*  
Journal of Physical Chemistry A, 1997. **101**(2): p. 139-144  
T.G. Spence, T.D. Burns, and L.A. Posey
22. *Mass spectrometric approaches for the investigation of dynamic processes in condensed phase.*  
Mass Spectrometry Reviews, 2005. **24**(1): p. 30-54  
D. Fabris
23. *Characterization of intermediates in the oxidation of zinc fingers in human immunodeficiency virus type 1 nucleocapsid protein P7.*  
Drug Metabolism and Disposition, 1996. **24**(12): p. 1395-1400  
Y. Hathout, D. Fabris, M.S. Han, R.C. Sowder, L.E. Henderson, and C. Fenselau
24. *Electrospray ionization of divalent transition metal ion bipyridine complexes: Spectroscopic evidence for preparation of solution analogs in the gas phase.*  
Chemical Physics Letters, 1996. **258**(5-6): p. 669-679  
T.D. Burns, T.G. Spence, M.A. Mooney, and L.A. Posey
25. *Wavelength-dependent photodissociation of  $[Fe(bpy)_3]^{2+} \cdot (CH_3OH)_n$  clusters,  $n=2-6$ , triggered by excitation of the metal-to-ligand charge-transfer transition.*  
Journal of Physical Chemistry A, 1997. **101**(6): p. 1081-1092  
T.G. Spence, T.D. Burns, G.B. Guckenberger, and L.A. Posey
26. *Metal-to-ligand charge transfer in the gas-phase cluster limit.*  
Journal of Physical Chemistry A, 1998. **102**(30): p. 6101-6106  
T.G. Spence, B.T. Trotter, T.D. Burns, and L.A. Posey
27. *Gas-phase ion-molecule reactions of divalent metal complex ions: Toward coordination structure analysis by mass spectrometry and some intrinsic coordination chemistry along the way.*  
International Journal of Mass Spectrometry, 2005. **244**(2-3): p. 109-124  
M.Y. Combariza, A.M. Fahey, A. Milshteyn, and R.W. Vachet
28. *Ion-molecule reactions in a quadrupole ion trap as a probe of the gas-phase structure of metal complexes.*  
Journal of Mass Spectrometry, 1998. **33**(12): p. 1209-1225  
R.W. Vachet, J.A.R. Hartman, and J.H. Callahan
29. *Electrospray ionization tandem mass spectrometry in high-throughput screening of homogeneous catalysts.*  
Angewandte Chemie-International Edition, 2003. **42**(25): p. 2832-2847  
P. Chen
30. *Ziegler-Natta-like olefin oligomerization by alkylzirconocene cations in an electrospray ionization tandem mass spectrometer.*

- Journal of the American Chemical Society, 1998. **120**(28): p. 7125-7126  
D. Feichtinger, D.A. Plattner, and P. Chen
31. *Gas-phase reactions of an iridium(I) complex with dioxygen - Comparison to solution-phase reactivity.*  
International Journal of Mass Spectrometry, 2006. **249**: p. 446-450  
S. Thewissen, D.A. Plattner, and B. de Bruin
32. *Allylic substitution mediated by water and palladium: Unusual role of a palladium(II) catalyst and ESI-MS analysis.*  
Organometallics, 2004. **23**(20): p. 4796-4799  
C. Chevrin, J. Le Bras, F. Henin, J. Muzart, A. Pla-Quintana, A. Roglans, and R. Pleixats
33. *Electrospray ionization mass spectrometry detection of intermediates in the palladium-catalyzed oxidative self-coupling of areneboronic acids.*  
Journal of Organic Chemistry, 1999. **64**(10): p. 3592-3594  
M.A. Aramendia, F. Lafont, M. Moreno-Manas, R. Pleixats, and A. Roglans
34. *Probing the reactivity of oxomanganese-salen complexes: An electrospray tandem mass spectrometric study of highly reactive intermediates.*  
Chemistry-a European Journal, 2001. **7**(3): p. 591-599  
D. Feichtinger and D.A. Plattner
35. *Coordination chemistry of manganese-salen complexes studied by electrospray tandem mass spectrometry: the significance of axial ligands.*  
International Journal of Mass Spectrometry, 2000. **196**: p. 351-362  
D.A. Plattner, D. Feichtinger, J. El-Bahraoui, and O. Wiest
36. *C-H activation by platinum(II): What do gas-phase studies tell us about the solution-phase mechanism?*  
Organometallics, 2006. **25**(4): p. 805-808  
J.A. Labinger, J.E. Bercaw, and M. Tilset
37. *Response to: "C-H activation by platinum(II): What do gas-phase studies tell us about the solution-phase mechanism?"*  
Organometallics, 2006. **25**(4): p. 809-811  
G. Gerdes and P. Chen
38. *A combined gas-phase, solution-phase, and computational study of C-H activation by cationic iridium(III) complexes.*  
Journal of the American Chemical Society, 1997. **119**(44): p. 10793-10804  
C. Hinderling, D. Feichtinger, D.A. Plattner, and P. Chen
39. *Synthesis and C-H activation reactions of cyclometalated complexes of Ir(III): Cp\*(PMe<sub>3</sub>)Ir(CH<sub>3</sub>)(+) does not undergo intermolecular C-H activation in solution via a cyclometalated intermediate.*  
Journal of the American Chemical Society, 1997. **119**(47): p. 11538-11539  
H.F. Luecke and R.G. Bergman

40. *Ruthenium-catalyzed reactions - A treasure trove of atom-economic transformations.*  
Angewandte Chemie-International Edition, 2005. **44**(41): p. 6630-6666  
B.M. Trost, M.U. Frederiksen, and M.T. Rudd
41. *N-heterocyclic carbenes as ligands in palladium-catalyzed Tsuji-Trost allylic substitution.*  
Journal of Organometallic Chemistry, 2005. **690**(24-25): p. 5753-5758  
Y. Sato, T. Yoshino, and M. Mori
42. *Synthesis of 1-phosphabarrelene phosphine sulfide substituted palladium(II) complexes: Application in the catalyzed Suzuki cross-coupling process and in the allylation of secondary amines.*  
Organometallics, 2005. **24**(6): p. 1204-1213  
O. Piechaczyk, M. Doux, L. Ricard, and P. le Floch
43. *Palladium-catalyzed allylation of acidic and less nucleophilic anilines using allylic alcohols directly.*  
Chemical & Pharmaceutical Bulletin, 2005. **53**(10): p. 1266-1269  
Y.C. Hsu, K.H. Gan, and S.C. Yang
44. *Catalytic C-O bond cleavage of allylic alcohols using diphosphinidene-cyclobutene-coordinated palladium complexes. A mechanistic study.*  
Organometallics, 2004. **23**(8): p. 1698-1707  
F. Ozawa, T. Ishiyama, S. Yamamoto, S. Kawagishi, and H. Murakami
45. *When is a proton not a proton?*  
Chemistry-a European Journal, 1998. **4**(12): p. 2405-2412  
B.M. Trost
46. *Organic syntheses by means of noble metal compounds XVII. Reaction of [pi]-allylpalladium chloride with nucleophiles.*  
Tetrahedron Letters, 1965. **6**(49): p. 4387-4388  
J. Tsuji, H. Takahashi, and M. Morikawa
47. *Recollections of organopalladium chemistry.*  
Pure and Applied Chemistry, 1999. **71**(8): p. 1539-1547  
J. Tsuji
48. *New General Synthetic Methods Involving Pi-Allylpalladium Complexes as Intermediates and Neutral Reaction Conditions.*  
Tetrahedron, 1986. **42**(16): p. 4361-4401  
J. Tsuji
49. *Organopalladium intermediates in organic synthesis.*  
Tetrahedron, 1977. **33**(20): p. 2615-2649  
B.M. Trost
50. *Transition Metal Templates for Selectivity in Organic Synthesis.*  
Pure and Applied Chemistry, 1981. **53**(12): p. 2357-2370  
B.M. Trost

51. *New Rules of Selectivity: Allylic Alkylations Catalyzed by Palladium* Accounts of Chemical Research, 1980. **13**: p. 385  
B.M. Trost
52. *Organopalladium Compounds in Organic Synthesis and in Catalysis.* Comprehensive Organometallic Chemistry, 1982. **8**: p. 799  
B.M. Trost and T.R. Verhoeven
53. *Phosphoramidite Ligands in iridium-catalyzed allylic substitution.* Chemistry-a European Journal, 2006. **12**(13): p. 3596-3609  
D. Polet, A. Alexakis, K. Tissot-Croset, C. Corminboeuf, and K. Ditrich
54. *Palladium-catalyzed asymmetric allylic alpha-alkylation of acyclic ketones.* Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(49): p. 17180-17181  
B.M. Trost and J.Y. Xu
55. *Selective allylation of arenethiols using water-soluble palladium complex catalyst in recyclable water/flexane biphasic media.* Chemistry Letters, 2005. **34**(2): p. 246-247  
N. Komine, A. Sako, S.Y. Hirahara, M. Hirano, and S. Komiya
56. *Principles and Applications of OrganoTransition Metal Chemistry,* 1987: University Science Books, Mill Valley, California.  
J.P. Collman, L.S. Hegeudus, N.J. R., and R.G. Finke
57. *Selectivities in Organic-Reactions Via Pi-Allylpalladium Complexes.* Pure and Applied Chemistry, 1989. **61**(10): p. 1673-1680  
J. Tsuji
58. *Controlling stereochemical outcomes of asymmetric processes by catalyst remote molecular functionalizations: Chiral diamino-oligothiophenes (DATs) as ligands in asymmetric catalysis.* Chemistry-a European Journal, 2006. **12**(3): p. 667-675  
V.G. Albano, M. Bandini, G. Barbarella, M. Melucci, M. Monari, F. Piccinelli, S. Tommasi, and A. Umani-Ronchi
59. *Asymmetric catalysis: An enabling science.* Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2004. **101**(15): p. 5348-5355  
B.M. Trost
60. *A Model for Metal-Templated Catalytic Asymmetric Induction Via Pi-Allyl Fragments.* Organometallics, 1985. **4**(6): p. 1143-1145  
B.M. Trost and D.J. Murphy
61. *(pi-allyl)palladium complexes bearing diphosphinidenecyclobutene ligands (DPCB): Highly active catalysts for direct conversion of allylic alcohols.* Journal of the American Chemical Society, 2002. **124**(37): p. 10968-10969  
F. Ozawa, H. Okamoto, S. Kawagishi, S. Yamamoto, T. Minami, and M. Yoshifuji

62. *Palladium-catalyzed etherification of allyl alcohols using phenols in the presence of titanium(IV) isopropoxide.*  
Journal of Organic Chemistry, 1997. **62**(14): p. 4877-4879  
T. Satoh, M. Ikeda, M. Miura, and M. Nomura
63. *Palladium-catalyzed carbonylation of allyl alcohols in the presence of phenols.*  
Journal of Organic Chemistry, 1997. **62**(8): p. 2662-2664  
T. Satoh, M. Ikeda, Y. Kushino, M. Miura, and M. Nomura
64. *Water enables direct use of allyl alcohol for Tsuji-Trost reaction without activators.*  
Organic Letters, 2004. **6**(22): p. 4085-4088  
H. Kinoshita, H. Shinokubo, and K. Oshima
65. *Regio- and stereoselectivity in palladium(0)-catalyzed allylation of anilines using allylic alcohols directly.*  
Organometallics, 2001. **20**(4): p. 763-770  
S.C. Yang and Y.C. Tsai
66. *Palladium-catalysed reactions of alcohols. Part B: Formation of C-C and C-N bonds from unsaturated alcohols.*  
Tetrahedron, 2005. **61**(17): p. 4179-4212  
J. Muzart
67. *Synthesis and catalytic properties of diphosphinidene-cyclobutene-coordinated palladium and platinum complexes.*  
Comptes Rendus Chimie, 2004. **7**(8-9): p. 747-754  
F. Ozawa and M. Yoshifuji
68. *A Molecular-Orbital Analysis of the Regioselectivity of Nucleophilic-Addition to Eta-3-Allyl Complexes and the Conformation of the Eta-3-Allyl Ligand in L3(Co)2(Eta-3-C3h5)MoII Complexes.*  
Organometallics, 1984. **3**(6): p. 887-895  
M.D. Curtis and O. Eisenstein
69. *Stereochemically Rigid D(8) (Diene) M13 Complexes.*  
New Journal of Chemistry, 1992. **16**(7): p. 781-787  
C. Chardon, O. Eisenstein, T. Johnson, and K.G. Caulton
70. *Interaction of Molecular-Hydrogen with D10-M13 Metal Fragments - a Mo Analysis.*  
New Journal of Chemistry, 1987. **11**(8-9): p. 651-656  
F. Volatron, Y. Jean, and A. Lledos
71. *Phosphorus heterocycles: From laboratory curiosities to ligands in highly efficient catalysts.*  
Angewandte Chemie-International Edition, 2002. **41**(4): p. 563-572  
L. Weber
72. *Transition metals in phosphinine chemistry.*  
Coordination Chemistry Reviews, 1998. **180**: p. 771-791

- P. Le Floch and F. Mathey
73. *The chemistry of phosphinines: Syntheses, coordination chemistry and catalysis.* Current Organic Chemistry, 2006. **10**(1): p. 3-25  
N. Mezailles and P. Le Floch
74. *Electrophilic terminal-phosphinidene complexes: Versatile phosphorus analogues of singlet carbenes.* Helvetica Chimica Acta, 2001. **84**(10): p. 2938-2957  
F. Mathey, N.H.T. Huy, and A. Marinetti
75. *DFT Study on the Palladium-Catalyzed Allylation of Primary Amines by Allylic Alcohol.* Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(44): p. 14306-14317  
O. Piechaczyk, C. Thoumazet, Y. Jean, and P. leFloch
76. *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69* ed. P.J. Linstrom and W. Mallard. June 2005: National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899.  
<http://webbook.nist.gov>
77. *Infrared fingerprint of protonated benzene in the gas phase.* angewandte Chemie, International Edition in English, 2003. **42**(18): p. 2057-2059  
W. Jones, P. Boissel, B. Chiavarino, M.E. Crestoni, S. Fornarini, J. Lemaire, and P. Maitre
78. *Quadrupole ion trap studies of fundamental organic reactions.* Mass Spectrometry Reviews, 2005. **24**(1): p. 100-120  
S. Gronert
79. *Gas phase ion-molecule reactions in a modified ion trap: H/D exchange of non-covalent complexes and coordinatively unsaturated platinum complexes.* Rapid Communications in Mass Spectrometry, 1998. **12**(22): p. 1701-1708  
G.E. Reid, R.A.J. O'Hair, M.L. Styles, W.D. McFadyen, and R.J. Simpson
80. *Quadrupole ion trap studies of the structure and reactivity of transition metal ion pair complexes.* Journal of Mass Spectrometry, 2000. **35**(3): p. 311-320  
R.W. Vachet and J.H. Callahan

## General Conclusion

This manuscript summarizes the work accomplished during the three years of my PhD preparation, a great part of which was dedicated to using and improving the experimental set-ups based at the Centre Laser Infrarouge d'Orsay (CLIO). Two mass spectrometers can now be used to perform infrared spectroscopy of molecular ions. A large variety of ionisation schemes is available, among which soft ionisation sources like MALDI or Electrospray.

Two types of ion traps used in this work have been presented in chapter II. IRMPD spectra obtained in both instruments allow the determination of the structure of molecular ions trapped, which corresponds to the structure of the most stable isomers. Despite the complexity of the multiple photon absorption process, IRMPD spectra is in excellent agreement with the calculated infrared spectra of the most stable isomers. Spectral resolution is a little better with the Paul type quadrupole ion trap than with the FT-ICR ion trap. The analysis of this difference suggests that it might be useful to cool down ions in the FT-ICR set-up, in a similar way as in the Paul trap, by collisions with a rare gas. It should also be interesting to improve the overlap between the laser train of pulses and the ion cloud in the ICR cell. Those two points should be improved with the new FT-ICR mass spectrometer, based on a 7 T superconducting magnet, recently installed at CLIO. It would have been of great interest to use OPO lasers in order to extend the spectral region explored, and probe for instance the N-H, O-H and C-H stretches. It is important to remark that those lasers represent an essential complement to the FELs for infrared spectroscopy of molecular ions.

Understanding IRMPD spectra is possible with standard quantum chemical calculations in the harmonic approximation. During this work, hybrid DFT method B3LYP was used in combination with valence double- $\zeta$  polarised or higher quality basis sets. In chapter III, three examples were presented for which this kind of calculations is not enough to reproduce well the IRMPD spectra. Indeed, some IRMPD features could be assigned to combination bands. This kind of phenomenon was observed for two systems presenting the same structure where two sub-units are connected and bonded via a proton:  $(\text{H}_2\text{O})(\text{H}^+)(\text{H}_2\text{O})$  and  $(\text{Cl}^-)(\text{H}^+)(\text{Cl}^-)$ . It seems like combination bands involve in both case vibrational modes corresponding to the motion of the proton between the two sub-units. Recent *ab initio* quantum dynamic calculations confirmed that strong absorption cross sections are associated to such normal mode combinations. Car-Parrinello molecular dynamics calculations also present interesting perspectives to model infrared spectra for such systems, and our research

group is initiating a collaboration in this direction with M. P. Gageot from the Université d'Evry.

The main purpose of this thesis was to show the interest of infrared spectroscopy coupled to mass spectrometry for the analysis of reactive mixtures, in particular associated to homogeneous catalysis. Chapter IV illustrates the performances of infrared spectroscopy on model organometallic complexes. Despite the relatively modest spectral resolution under those experimental conditions, it was shown that phenomena associated to the spin change of the metal, and the change in coordination mode of polydentate ligands, could be characterized by IRMPD spectroscopy.

The first IRMPD spectra of reactive intermediates associated to homogeneous catalysis conditions are presented in chapter V. Those results represent an important step towards our initial goal. We could benefit from the opportunity that condensed phase organometallic chemistry colleagues got involved in our project and suggested that we could contribute to the characterisation of a catalytic cycle currently under debate. Indeed, mass spectrometry techniques have sufficient background to be used for “real-world” chemistry systems. Despite the size of the polyfunctional ligands used with the organometallic complexes studied, infrared spectra show a good spectral resolution and could be used in order to characterize the structure of two possible reactive intermediates of the proposed catalytic cycle for the allylation of an amine by allylic alcohol catalysed by a palladium complex.

The main perspective for this work will be to couple our infrared spectroscopy approach to the approach of P. Chen or D. A. Plattner consisting in performing stepwise catalytic reactions in the gas phase, in order to probe the proposed elemental reactions of catalytic cycles.

---

## Conclusion générale

Ce manuscrit résume les travaux effectués durant mes trois années de recherche doctorale, au cours desquelles j'ai contribué à l'amélioration des montages expérimentaux basés au Centre Laser Infrarouge d'Orsay. Deux spectromètres de masse peuvent maintenant être utilisés pour effectuer la spectroscopie infrarouge d'ions moléculaires. Nous disposons d'une grande variété de modes d'ionisation, et notamment des méthodes d'ionisation douces comme MALDI ou Electrospray.

Les deux types de piège à ions sont présentés au chapitre II. Dans les deux cas, avons vu que les spectres IRMPD obtenus permettent d'attribuer la structure de l'ion moléculaire et, pour tous les ions étudiés jusqu'à présent, le spectre observé correspond à celui de l'isomère le plus bas en énergie. Malgré la complexité du processus d'absorption de multiples photons infrarouge, le spectre IRMPD est en excellent accord avec le spectre d'absorption infrarouge calculé pour l'isomère le plus stable. La résolution spectrale est un peu meilleure avec le piège quadripolaire de Paul qu'avec le piège FT-ICR. L'analyse de cette différence suggère qu'il pourrait être utile de refroidir les ions sur notre dispositif FTICR, comme cela est fait avec le piège quadripolaire de Paul, via des collisions avec un gaz rare. Il serait aussi souhaitable d'améliorer le recouvrement, spatial mais aussi temporel, entre les trains d'impulsions laser et le paquet d'ions au sein de la cellule ICR. Ces deux aspects devraient être améliorés dans le cadre du nouveau montage basé sur un spectromètre de masse FT-ICR à aimant de 7 teslas. Nous n'avons pas eu l'occasion d'exploiter des lasers OPO pour explorer d'autres régions spectrales, notamment pour sonder les modes d'élongation des liaisons N-H, O-H et C-H. Il est cependant important de souligner que ces lasers sont des compléments indispensables aux lasers à électrons libres pour la spectroscopie infrarouge des ions moléculaires.

L'exploitation des spectres IRMPD peut se faire sur la base de calculs de spectres d'absorption avec des méthodes de chimie quantique standard en utilisant l'approximation harmonique. Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé la fonctionnelle hybride de la densité B3LYP en conjonction avec des bases de qualité double- $\zeta$  polarisée ou supérieure. Dans le chapitre III, nous présentons trois exemples pour lesquels ce type de modélisation des spectres infrarouges n'était pas suffisant. Il semble en effet que des signaux IRMPD correspondent à des bandes de combinaison. Nous avons observé ce type de

phénomène pour deux systèmes, dans lesquels deux sous-unités sont liées via un proton,  $(\text{H}_2\text{O})(\text{H}^+)(\text{H}_2\text{O})$  et  $(\text{Cl})(\text{H}^+)(\text{HO}^-)$ , et il semblerait que les bandes de combinaison impliquent dans les deux cas le mode de vibration correspondant au déplacement du proton entre les deux unités. Des calculs de dynamique quantique *ab initio* récents ont permis de confirmer que de fortes sections efficaces infrarouges sont associées à ce type de combinaison de modes normaux. Nous mentionnons également la perspective de calculs de type Car-Parrinello pour modéliser les spectres infrarouges de ce type de systèmes. Dans cette optique, le groupe s'engage dans une collaboration avec M. P. Gageot de l'Université d'Evry.

L'objectif de cette thèse était de montrer l'intérêt de la spectroscopie infrarouge couplée à la spectrométrie de masse pour l'analyse de solutions réactionnelles, en particulier associées à la catalyse homogène. Le chapitre IV illustre les performances de la spectroscopie infrarouge sur quelques complexes organométalliques modèles. Malgré la relativement modeste résolution de la spectroscopie infrarouge dans nos conditions expérimentales, nous montrons que des phénomènes associés au changement de spin du métal ou au changement de mode de coordination d'un ligand polydentate peuvent être caractérisés.

Les premiers spectres d'intermédiaires réactionnels associés à une réaction effectuée dans des conditions de catalyse homogène sont présentés au chapitre V, et ces résultats constituent une étape importante vers l'objectif que nous nous étions fixé. Nous avons eu la chance que des collègues de la phase condensée, spécialistes en chimie organométallique, s'intéressent à notre projet et nous suggèrent de contribuer à la caractérisation d'un cycle catalytique qui fait l'objet d'un débat actuel. Les techniques de spectrométrie de masse sont en effet suffisamment mûres pour pouvoir être exploitées sur des systèmes réels (« real-world chemistry »). Malgré la taille des ligands polyfonctionnels des complexes étudiés, les spectres infrarouges présentent une bonne résolution et ont pu être exploités pour caractériser la structure de deux intermédiaires réactionnels supposés du cycle catalytique associé à l'allylation d'une amine, via la réaction entre une amine et un alcool allylique catalysée par un complexe du palladium.

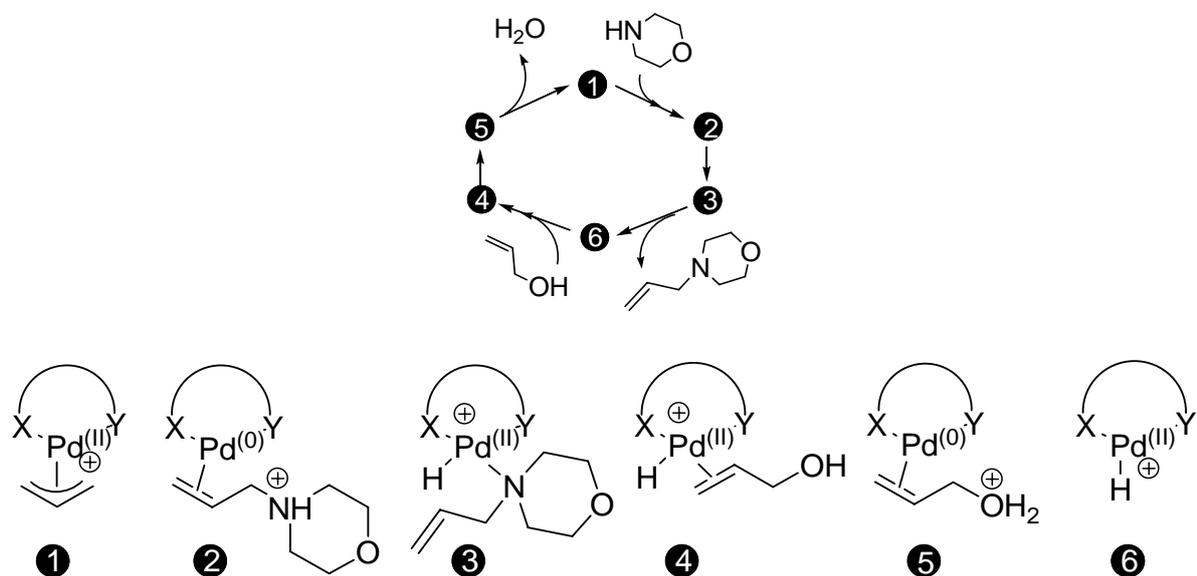
La principale perspective de ce travail consistera à coupler notre approche à celle développée par P. Chen ou D. A. Plattner et qui consiste à reconstituer en phase gazeuse les étapes élémentaires hypothétiques du cycle catalytique.

# ANNEXES



## Annexes

### I. Table des masses des différents intermédiaires réactionnels envisagés.



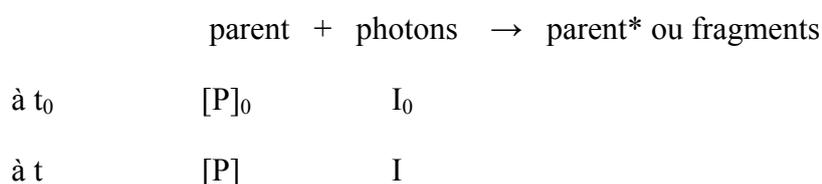
	A	B	C	D	E	F
1	767	545	523	671	767	771
2	854	632	610	758	854	858
3	-	-	-	-	-	-
4	785	563	541	689	785	789
5	-	-	-	-	-	-
6	727	505	483	631	727	731

*(masses monoisotopiques en Dalton)*

## II. IRMPD : mécanisme, recouvrement laser et efficacité de fragmentation.

### II-1. Efficacité ou taux de fragmentation : différence entre spectroscopie d'absorption et spectroscopie de photodissociation.

Les spectres IRMPD des ions correspondent à l'évolution de l'efficacité de fragmentation avec l'énergie des photons. Pour comprendre la raison pour laquelle nous utilisons l'efficacité et non le taux de fragmentation, nous pouvons comparer la technique de mesure de l'absorption infrarouge, qui obéit à la loi de Beer-Lambert, et la technique de mesure de la dissociation. Considérons la cinétique associée à l'interaction d'une espèce parent ([P]) avec un faisceau de photons d'intensité incidente  $I_0$ , qui conduit à des parents d'énergie interne élevée (parents\*) ou à des fragments.



#### II-1-a. Spectroscopie « classique » d'absorption

La mesure de l'absorption consiste à faire passer un faisceau infrarouge d'intensité  $I_0$  dans une cuve contenant une solution de parent à la concentration initiale  $[P]_0$ . Les parents sont en excès par rapport aux photons, la quantité d'espèce excitée est très négligeable, et la grandeur dont on peut mesurer la variation est l'intensité transmise  $I$ . Compte tenu de l'excès d'un des « réactifs » (en l'occurrence les parents), l'évolution du nombre de photons suit une loi cinétique du pseudo-premier ordre, où la concentration des parents est un paramètre et  $k$  une constante :

$$\frac{dI}{dt} = -(k \cdot [P]) \cdot I = -k_{\text{apparente}} \cdot I$$

En intégrant cette expression, on trouve pour  $[P] \sim [P]_0 = c$

$$I = I_0 e^{-k \cdot c \cdot t}$$

A comparer à l'expression de l'intensité dans la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 e^{-\varepsilon \cdot l \cdot c}$$

où  $c$  est la concentration d'ions parents en interaction avec le faisceau lumineux,  $k$  une constante de vitesse,  $t$  le temps,  $\varepsilon$  le coefficient d'extinction molaire du parent et  $l$  la longueur de la cuve. Les produits  $k \cdot t$  et  $\varepsilon \cdot l$  correspondent tous deux à la probabilité qu'une réaction

entre un parent et un photon ait lieu. Ces équations traduisent le fait que plus le nombre d'ions parents et plus la probabilité d'absorption sont grands, moins il y a de photons transmis.

Le coefficient d'extinction molaire  $\varepsilon$ , relié à la section efficace d'absorption du parent à la longueur d'onde des photons incidents, est la grandeur qui caractérise le parent, mais on considère aussi l'absorbance  $A$ , à une concentration de parent donnée, directement proportionnelle à  $\varepsilon$  :

$$A = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

### II-1-b. Spectroscopie de photodissociation

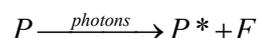
Lors de nos expériences sur des ions en phase gazeuse, le nombre de parents est très réduit : on a moins d'un million d'ions, soit de l'ordre de  $10^{-17}$  moles, et ceux-ci sont répartis dans un volume de quelques  $\text{mm}^3$ , soit une concentration de l'ordre du picomolaire. De plus, le laser utilisé étant très puissant, ce sont les photons qui sont en excès par rapport aux ions parents. La grandeur dont nous mesurons la variation n'est plus la quantité de photons, qui ne change pas significativement, mais la quantité d'ions parents. La loi cinétique du premier ordre équivalent de la loi de Beer-Lambert devient alors pour  $I \sim I_0$  :

$$[P] = [P]_0 e^{-\sigma \cdot I \cdot t}$$

où le produit  $I \cdot t$  (intensité du faisceau infrarouge par temps d'irradiation) correspond au nombre de photons par unité de surface du faisceau irradiant les parents, et  $\sigma$  la section efficace d'absorption du parent, soit la probabilité qu'une réaction entre un ion parent et un photon ait lieu. Cette équation traduit le fait que plus le nombre de photons et plus la probabilité d'absorption du parent sont grands, plus il y a de parents photo-excités. On peut poursuivre l'analogie entre les deux régimes d'absorption et définir, une absorbance  $A'$  en fonction de la section efficace d'absorption  $\sigma$ .

$$A' = -\ln\left(\frac{[P]}{[P]_0}\right) = \sigma \cdot I \cdot t$$

Cependant, la photo-excitation des parents (P) conduit soit à des fragments (F) soit à des parents de haute énergie interne (P\*) :



Or, dans nos conditions expérimentales, les quantités mesurées sont, d'une part, le nombre d'ions ayant fragmenté ( $[F]$ ) et, d'autre part, indistinctement, l'ensemble des ions parents qui n'ont pas fragmenté :  $[P]+[P^*]$ . Ainsi au lieu de l'absorbance  $A'$  on considère l'efficacité de fragmentation  $R$  :

- absorbance  $A' = -\ln\left(\frac{[P]}{[P]_0}\right) = \sigma \cdot I \cdot t$
- efficacité de fragmentation  $R = -\ln\left(\frac{[P]+[P^*]}{[P]_0}\right) \approx \sigma \cdot I \cdot t$

La différence entre ces deux grandeurs vaut :

$$\begin{aligned} R - A' &= \ln\left(\frac{[P]}{[P]_0}\right) - \ln\left(\frac{[P]+[P^*]}{[P]_0}\right) \\ &= \ln\left(\frac{[P]}{[P]+[P^*]}\right) < 0 \end{aligned}$$

La différence étant toujours négative, on sous-estime systématiquement  $\sigma$ , et si quand  $[P^*] \ll [P]$  la différence tend vers zéro et l'approximation  $R=A'$  est bonne, quand  $[P^*]$  devient grand cette différence tend vers l'infini et l'on risque de sous-estimer considérablement la section efficace d'absorption  $\sigma$ . Malgré ce risque, l'efficacité de fragmentation présente l'avantage de prendre en compte la décroissance du nombre d'ions parents au cours de l'irradiation, et c'est donc la grandeur choisie par un certain nombre de groupes en spectroscopie infrarouge par photodissociation (*CLIO, MacLafferty, ...*).

Il est intéressant de remarquer que d'autres groupes choisissent de présenter leurs résultats en considérant le taux de fragmentation  $T$  des ions parents pour rendre compte de leur absorption infrarouge (*FELIX, Duncan, Stace ...*). Effectivement, pour de très faibles fragmentations, l'efficacité de fragmentation  $R$  peut être approximée par le taux de fragmentation  $T$  :

$$\begin{aligned} \text{pour } [F] \ll [P]_0 &= [F] + [P] \\ R &= -\ln\left(\frac{[P]}{[P]_0}\right) = -\ln\left(1 - \frac{[F]}{[P]_0}\right) \\ &= \frac{[F]}{[P]_0} + \left(\frac{[F]}{[P]_0}\right)^2 + \dots \quad (\text{développement limité}) \\ &\approx \frac{[F]}{[P]_0} = T \end{aligned}$$

Cependant, lors de nos expériences le taux de fragmentation peut être très élevé, et l'on observe même souvent la saturation (100%). Par conséquent, cette approximation n'est pas valide et donne lieu à une sous-estimation supplémentaire de  $\sigma$  puisque :

$$R - T = \left(\frac{[F]}{[P]_0}\right)^2 > 0$$

En conclusion, l'efficacité de fragmentation  $R$  n'est sans doute pas idéale pour rendre compte de la section efficace d'absorption des ions mais, comme on le verra dans une section suivante, nous avons observé que  $R$  est fonction linéaire de l'intensité  $I$  du laser, donc l'erreur ne doit pas être très grande, et dans la suite on considèrera systématiquement cette grandeur.

## II-2. Évolution linéaire de l'efficacité de fragmentation avec le nombre de macro-impulsions : chaque impulsion joue le même rôle

Nous avons mesuré à plusieurs reprises et sur différents systèmes l'évolution de l'efficacité de fragmentation d'ions piégés au sein du spectromètre de masse FT-ICR en fonction du nombre de macro-impulsions laser. Cette évolution est linéaire, ce qui laisse penser que chaque impulsion a le même rôle et le même effet sur les ions.

En effet, si une impulsion laser permet de dissocier une fraction «  $x$  » des ions parents du nuage, alors on peut écrire les relations suivantes :

soit  $x$  la fraction d'ions dissociés par une macro-impulsion  
 soit  $[P]_i$  le nombre d'ions parents après  $i$  macro-impulsions

alors

$$[P]_i = [P]_{i-1}(1-x)$$

donc

$$[P]_i = [P]_0(1-x)^i$$

ce qui se traduit par une efficacité de fragmentation  $R(i)$  après  $i$  macro-impulsions :

$$R(i) = -\ln\left(\frac{[P]_i}{[P]_0}\right) = -\ln((1-x)^i) = -i \cdot \ln(1-x)$$

On s'aperçoit donc que l'efficacité de fragmentation est proportionnelle au nombre de macro-impulsions laser utilisées. On peut enfin remarquer que, notamment à cause du faible recouvrement entre le laser et le nuage d'ions, la fraction «  $x$  » d'ions qui se dissocient à chaque macro-impulsion est faible, et qu'on peut alors écrire :

$$R(i) = -i \cdot \ln(1-x) = i \cdot x$$

On peut alors prévoir que la pente de  $R$  en fonction de  $i$  doit être proportionnelle à la fraction «  $x$  » d'ions parents se dissociant à la longueur d'onde utilisée. Il est satisfaisant de constater que, dans le cas des systèmes  $\text{MnBz}(\text{CO})_{3,4}^+$ , quelle que soit la bande vibrationnelle observée, l'évolution de  $R$  est linéaire et que la pente est effectivement proportionnelle à la section efficace d'absorption de ces ions (voir *chapitre 4-V-3*).

### II-3. Un schéma simple pour expliquer l'absorption multiphotonique

Jusqu'à présent, tous les raisonnements tenus sur l'efficacité de fragmentation et la comparaison des spectroscopies de photodissociation et d'absorption, mais également l'observation de la proportionnalité de la fragmentation avec la section efficace d'absorption, s'accrochent bien avec la perception de la photodissociation comme un processus monophotonique qui ne dépend que du produit  $\sigma I$ . Or, la dissociation d'ions moléculaires demande des énergies de l'ordre de 1 à 2 eV, soit typiquement dix fois plus que l'énergie portée par un photon infrarouge (0.1 eV). Le phénomène de photodissociation infrarouge que nous utilisons pour sonder l'absorption de photons est donc nécessairement multiphotonique, et il faut de l'ordre de 10 photons infrarouge pour qu'un ion se dissocie.

Or, compte tenu de l'anharmonicité des modes de vibration des ions qui correspond au rapprochement des états vibrationnels au fur et à mesure de l'augmentation de l'énergie interne de l'ion, si un photon d'énergie  $h\nu$  est résonant avec la transition  $0 \rightarrow 1$  de l'ion, il ne sera plus résonant avec la transition  $1 \rightarrow 2$  (Figure 1). Par conséquent, après l'absorption d'un, ou de quelques photons, la condition de résonance n'étant plus vérifiée l'absorption est bloquée. Il est impossible que l'ion absorbe dans le même mode vibrationnel successivement suffisamment de photons pour se dissocier.

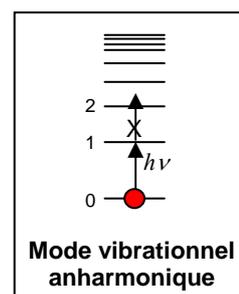


Figure 1

Un mécanisme très schématique permet de comprendre le processus d'absorption multiphotonique (Figure 2). Le phénomène de redistribution intramoléculaire de l'énergie vibrationnelle (IVR) est capital dans le processus multiphotonique. Celui-ci correspond à la redistribution de l'énergie, absorbée dans le mode vibrationnel sondé, sur l'ensemble des autres modes de vibration de l'ion. L'énergie interne de l'ion reste donc constante, mais après redistribution, l'énergie du photon est sortie du mode vibrationnel sondé, qui repasse alors dans son état fondamental. Les photons sont donc de nouveau résonants avec la transition du mode vibrationnel sondé, et l'ion peut absorber un second photon.

La répétition de ces cycles élémentaires d'absorption de photons suivie de relaxation intramoléculaire par IVR permet « d'empiler des photons » dans l'ion, dont l'énergie interne peut ainsi augmenter suffisamment pour atteindre l'énergie de dissociation (Figure 2).

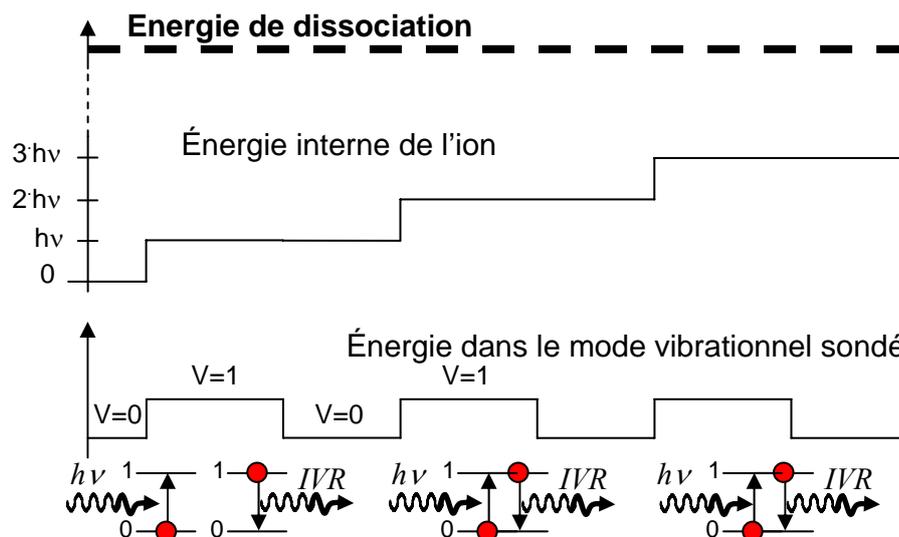


Figure 2 - La dissociation infrarouge d'ions moléculaire (IRMPD), procède par répétition de cycles élémentaires d'absorption d'un photon ( $h\nu$ ), puis de redistribution intramoléculaire de l'énergie vibrationnelle (IVR), qui permet de relaxer le mode vibrationnel sondé tout en conservant l'énergie apportée par le photon à l'intérieur de l'ion. Une fois le mode vibrationnel sondé relaxé, l'absorption d'un second photon est de nouveau possible.

#### II-4. Évolution linéaire de l'efficacité de fragmentation avec la puissance laser.

La photodissociation que nous mesurons est multiphotonique. On peut alors se poser la question de savoir pourquoi la fragmentation induite par une macro-impulsion semble proportionnelle à la section efficace d'absorption, qui est la grandeur utilisée pour mesurer l'absorption d'un seul photon. Pour répondre à cette question, nous avons étudié l'évolution de l'efficacité de fragmentation par macro-impulsion en fonction de la puissance laser. On s'aperçoit, comme nous l'avons déjà discuté au chapitre IV, que l'efficacité de fragmentation présente un seuil d'activation en dessous duquel aucun phénomène de dissociation n'est observable. Ce seuil est suivi d'une évolution linéaire de la fragmentation avec la puissance, puis d'un phénomène de saturation à haute puissance.

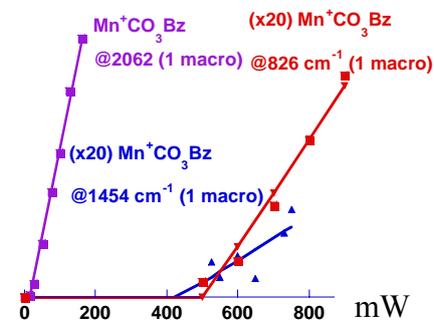


Figure 3 - Observation d'un seuil de fragmentation pour les faibles sections efficaces d'absorption.

On remarque que le « seuil d'activation » est particulièrement visible pour les bandes de faible section efficace, comme les bandes de vibration du benzène dans les complexes  $\text{MnBz}(\text{CO})_{3,4}^+$ , alors qu'au niveau des bandes d'élongation des carbonyles beaucoup plus intenses l'évolution linéaire apparaît directement (Figure 3).

Ce seuil, pouvant apparaître à des puissances laser importantes (jusqu'à 500 mW pour  $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ , *Figure 3*), reflète vraisemblablement le caractère multiphotonique de l'absorption. Il faut une certaine puissance pour établir un équilibre radiatif sur l'ensemble des étapes élémentaires (*Figure 2*) et pouvoir monter suffisamment haut en énergie pour que l'ion se dissocie.

En ce qui concerne l'évolution linéaire avec la puissance de l'efficacité de fragmentation, on peut penser qu'à partir du moment où le nombre de photons, donc la puissance est suffisante pour permettre l'absorption jusqu'à l'énergie de dissociation, le processus IRMPD est contrôlé cinétiquement par une des premières étapes qui impose donc une cinétique de fragmentation comparable à un régime monophonique. Cette hypothèse reste à confirmer.





## SPECTROSCOPIE INFRAROUGE D'INTERMÉDIAIRES RÉACTIONNELS ORGANOMETALLIQUES

Cette thèse propose une nouvelle méthode pour caractériser la structure d'intermédiaires réactionnels organométalliques, et en général d'ions moléculaires en phase gazeuse. Les techniques modernes d'ionisation en spectrométrie de masse permettent le transfert des espèces chimiques de la solution vers la phase gazeuse, et une technique spectroscopique émergente dite IRMPD (InfraRed Multiple Photon Dissociation) est utilisée pour caractériser leur structure.

Nous avons développé cette technique avec deux spectromètres de masse (un piège ICR et un piège quadripolaire de Paul) couplés au laser à électrons libres d'Orsay. Cette source infrarouge a l'intensité requise pour induire l'absorption résonante de multiples photons, et son accordabilité dans l'infrarouge (700-2200 $\text{cm}^{-1}$ ) a été exploitée pour caractériser une grande variété d'ions sélectionnés en masse, en particulier des systèmes organométalliques.

Une partie de cette thèse a été dédiée à la mise au point des deux montages expérimentaux, ainsi qu'à la modélisation des spectres IRMPD. Nous montrons que ceux-ci sont très semblables aux spectres infrarouges d'absorption calculés à l'aide de la fonctionnelle de la densité B3LYP. Nous montrons que l'IRMPD permet de caractériser le spin du métal et le mode de coordination d'un ligand polydentate dans des espèces organométalliques réactives très difficiles à caractériser en phase condensée.

La réaction d'allylation des amines par un alcool allylique, catalysée par un complexe du palladium, a été étudiée. Plusieurs cycles catalytiques sont proposés, et le spectre IRMPD des intermédiaires réactionnels observés permet, en caractérisant leur structure, de valider un cycle catalytique.

### MOTS CLEFS

Spectrométrie de masse ; spectroscopie infrarouge ; laser à électrons libres ; IRMPD ; piège à ions ; ion moléculaire ; intermédiaire réactionnel ; catalyseurs ; complexe organométallique ; chimie quantique

---

## INFRARED SPECTROSCOPY OF ORGANOMETALLIC REACTIVE INTERMEDIATES

This work is about a new methodology to structurally characterize organometallic reactive intermediates, and more generally molecular ions in the gas phase. Modern ion sources in mass spectrometry enable the transfer of chemical species from solution to the gas phase, and an emerging spectroscopic technique, IRMPD (InfraRed Multiple Photon Dissociation), is used to characterize their structure.

We developed this technique by coupling two mass spectrometers (an ICR ion trap and a Paul type quadrupole ion trap) to the free electron laser located at Orsay. This infrared source is powerful enough to induce a resonant multiple photon absorption, and its tunability in the infrared (700-2000 $\text{cm}^{-1}$ ) was exploited to characterize a large variety of mass selected ions, in particular organometallic species.

Part of this work was dedicated to the optimisation of the two experimental set-ups, as well as to the simulation of IRMPD spectra. We show that those latter are very similar to the infrared absorption spectra calculated with the hybrid density functional B3LYP. We show that IRMPD spectroscopy enables the characterization of the metal spin state and coordination mode for a polydentate ligand in reactive organometallic species that are very difficult to characterize in the condensed phase.

Amine allylation by allylic alcohols, catalysed by palladium complexes, has been investigated. Several catalytic cycles were proposed, and the IRMPD spectra of the observed reactive intermediates allow for their structural characterization and a catalytic cycle is validated.

### KEY WORDS

Mass spectrometry ; infrared spectroscopy ; free electron laser ; IRMPD ; ion trap ; molecular ion ; reactive intermediates ; catalysts ; organometallic complexes ; quantum chemistry