

ORSAY  
N° d'ORDRE :

**UNIVERSITÉ de PARIS-SUD**  
**U.F.R. Scientifique d'Orsay**

**THÈSE**  
présentée pour obtenir le grade de  
**DOCTEUR EN SCIENCES DE**  
**L'UNIVERSITÉ PARIS XI ORSAY**

**Discipline : Chimie Physique**

présentée par  
**Nathalie SEURRE**

**ÉTUDE PAR SPECTROSCOPIE DE DOUBLE RÉSONANCE IR-UV  
DE COMPLEXES À LIAISONS HYDROGÈNE FORMÉS EN JET  
SUPERSONIQUE : APPLICATION AUX INTERACTIONS  
ÉNANTIOSÉLECTIVES**

**Soutenue le 21 septembre 2004 devant la Commission d'examen :**

**M. J. DELAIRE**  
**Mme P. ROUBIN**  
**M. M. MONS**  
**M. P. MAÎTRE**  
**M. F. HACHE**  
**Mme A. ZEHACKER-RENTIEN**

---

# Sommaire

<b>Introduction</b>	<b>7</b>
La discrimination chirale . . . . .	9
Obtention d'énantiomères purs . . . . .	11
La synthèse asymétrique . . . . .	11
Séparation des énantiomères . . . . .	12
La discrimination en phase gazeuse . . . . .	12
Intérêt et contexte . . . . .	13
Les complexes diastéréoisomères en phase gazeuse . . . . .	14
Organisation du manuscrit . . . . .	19
<b>Bibliographie</b>	<b>21</b>
<b>I Techniques expérimentales et méthodes de calcul</b>	<b>25</b>
<b>1 Techniques expérimentales</b>	<b>27</b>
1.1 Le jet supersonique . . . . .	27
1.1.1 Principe . . . . .	27
1.1.2 Mise en œuvre . . . . .	28
1.2 Spectroscopie électronique . . . . .	29
1.2.1 La fluorescence induite par laser . . . . .	29
1.2.2 Source lumineuse: le laser à colorant . . . . .	31
1.2.3 La détection . . . . .	31
1.3 Spectroscopie vibrationnelle . . . . .	32
1.3.1 Spectroscopie de double résonance IR–UV . . . . .	32
1.3.2 Source lumineuse: les oscillateurs paramétriques optiques . . . . .	33
1.3.3 La détection . . . . .	41

<b>Bibliographie</b>	<b>43</b>
<b>2 Méthodes de calcul</b>	<b>45</b>
2.1 Calculs semi-empiriques . . . . .	46
2.2 Calculs de la fonctionnelle de la densité . . . . .	47
2.2.1 Fréquences harmoniques . . . . .	47
2.2.2 Calcul de l'énergie de liaison . . . . .	47
2.2.3 Energie de déformation . . . . .	49
2.2.4 Convention . . . . .	49
<b>Bibliographie</b>	<b>50</b>
<b>II Résultats</b>	<b>53</b>
<b>1 Le (R/S)-2-naphtyl-1-éthanol</b>	<b>55</b>
1.1 Spectroscopie électronique . . . . .	55
1.2 Spectroscopie de double résonance IR–UV . . . . .	56
1.3 Etude théorique . . . . .	58
<b>2 Complexes du (R/S)-2-naphtyl-1-éthanol avec le méthanol et l'eau</b>	<b>61</b>
2.1 Complexes (R/S)-2-naphtyl-1-éthanol/(CH <sub>3</sub> OH) <sub>n=1,2</sub> . . . . .	61
2.1.1 Spectroscopie électronique . . . . .	61
2.1.2 Spectroscopie de double résonance IR–UV . . . . .	63
2.1.3 Etude théorique . . . . .	66
2.2 Complexe (R/S)-2-naphtyl-1-éthanol/(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> . . . . .	75
2.2.1 Spectroscopie électronique . . . . .	75
2.2.2 Spectroscopie de double résonance IR–UV . . . . .	76
2.2.3 Etude théorique . . . . .	77
2.3 Discussion . . . . .	81
2.3.1 Effets de la complexation . . . . .	81
2.3.2 Effets de la taille du cycle et de la chaîne latérale du NapOH .	82
2.3.3 Spectroscopie vibrationnelle dans l'état électronique excité . .	85
2.4 Conclusion . . . . .	86
<b>Bibliographie</b>	<b>87</b>

<b>3</b>	<b>Complexes du (R/S)-2-naphtyl-1-éthanol avec les <math>\alpha</math>-amino-alcools</b>	<b>91</b>
3.1	Généralités sur les $\alpha$ -amino-alcools . . . . .	91
3.2	Système modèle non chiral : le 2-amino-1-éthanol . . . . .	94
3.2.1	Structure . . . . .	94
3.2.2	Complexes (R/S)-2-naphtyl-1-éthanol/2-amino-1-éthanol . . .	97
3.3	Complexes avec des amino-alcools non chiraux substitués sur l'azote .	109
3.3.1	Spectroscopie électronique . . . . .	111
3.3.2	Spectroscopie de double résonance IR–UV . . . . .	112
3.3.3	Discussion . . . . .	113
3.4	Complexes avec des amino-alcools chiraux . . . . .	116
3.4.1	Complexes (R/S)-2-naphtyl-1-éthanol/(R)-1-amino-2-propanol	118
3.4.2	Complexes (R/S)-2-naphtyl-1-éthanol/(R)-2-amino-1-butanol .	130
3.5	Discussion . . . . .	135
3.5.1	Absence de complexe d'insertion . . . . .	135
3.5.2	Complexes N-addition . . . . .	136
3.5.3	Complexes O-addition : comparaison des paires homo et hétérochirales . . . . .	137
3.5.4	Transitions vibrationnelles à l'état excité . . . . .	137
3.6	Conclusion . . . . .	138
	<b>Bibliographie</b>	<b>140</b>
<b>4</b>	<b>Complexes du (R/S)-2-naphtyl-1-éthanol avec des <math>\alpha</math>-hydroxy-esters</b>	<b>145</b>
4.1	Structure et présentation des systèmes . . . . .	145
4.1.1	Molécules chirales . . . . .	147
4.1.2	Molécules non chirales . . . . .	148
4.2	Complexes (R/S)-2-naphtyl-1-éthanol/(S)-lactate de méthyle . . . . .	150
4.2.1	Complexes hétérochiraux . . . . .	150
4.2.2	Complexes homochiraux . . . . .	157
4.3	Complexes (R/S)-2-naphtyl-1-éthanol/(S)-lactate d'éthyle . . . . .	160
4.3.1	Complexes hétérochiraux . . . . .	160
4.3.2	Complexes homochiraux . . . . .	162
4.4	Complexes avec des $\alpha$ -hydroxy-esters non chiraux . . . . .	164
4.4.1	Spectroscopie électronique . . . . .	164

4.4.2	Spectroscopie de double résonance IR–UV . . . . .	165
4.5	Discussion . . . . .	166
4.5.1	Complexes 1:1 . . . . .	168
4.5.2	Enantiosélectivité . . . . .	171
4.5.3	Complexes 1:2 . . . . .	173
4.6	Conclusion . . . . .	174
<b>Bibliographie</b>		<b>175</b>
<b>Conclusions et perspectives</b>		<b>181</b>
	Conclusions . . . . .	181
	Perspectives . . . . .	183
<b>Bibliographie</b>		<b>185</b>
<b>A Articles</b>		<b>187</b>

# Introduction



Le terme de chiralité tire son origine du mot grec  $\chi\epsilon\iota\rho$  Kheir, qui signifie la main. La main gauche et la main droite sont images l'une de l'autre dans un miroir et ne sont pas superposables; cette propriété est ce qu'on appelle la chiralité. La chiralité est omniprésente dans la nature et se manifeste aussi bien au niveau macroscopique que moléculaire. Les coquilles d'escargot peuvent exister sous deux formes images non superposables: l'une suit une spirale allant dans le sens des aiguilles d'une montre et l'autre suit le sens trigonométrique. La nature a cependant choisi une forme majoritaire par rapport à l'autre: la plupart des escargots portent sur leur dos une coquille qui s'enroule dans le sens trigonométrique... Il est tout autant surprenant de constater qu'au niveau moléculaire ce phénomène n'est pas rare, surtout dans la chimie du vivant où de nombreuses molécules n'existent que sous une seule des deux formes images.

La chiralité moléculaire, qui fut découverte par Pasteur [1], peut avoir des origines diverses: bien souvent, elle est due à la présence d'un carbone asymétrique noté  $C^*$ , c'est-à-dire un carbone lié à quatre substituants différents. Les successeurs de Pasteur, notamment Joseph Le Bel<sup>1</sup> et Jacobus Van't Hoff<sup>2</sup>, permirent d'établir un lien entre les propriétés des molécules chirales et la présence du **carbone asymétrique**. Mais c'est, de manière plus générale, l'absence d'axe de symétrie  $S_n$  qui donne lieu à la chiralité. En dehors de la chiralité centrale due au carbone asymétrique, il existe la chiralité axiale que l'on rencontre par exemple dans les hélicènes (molécule d'ADN par exemple) (figure 1).

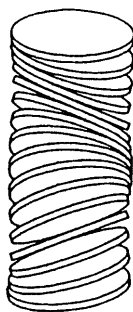


FIG. 1 – Exemple de chiralité axiale rencontrée dans les hélicènes.

---

1. Chimiste français (Pechelbronn, 1847 – Paris, 1930)

2. Chimiste hollandais (Rotterdam, 30 août 1852 – Berlin, 1<sup>er</sup> mars 1911)



De même, une rotation empêchée peut donner lieu à une chiralité dite conformationnelle (atropoisomérisation); cela peut être le cas de certains biaryles où la rotation des deux cycles benzéniques l'un par rapport à l'autre est bloquée (voir figure 2).

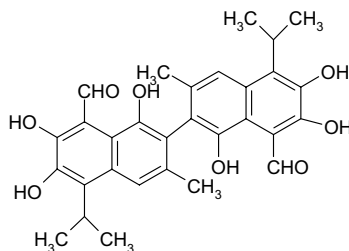


FIG. 2 – Exemple de chiralité due à la rotation empêchée (atropoisomérisation) : le Gossypol est présent dans les graines de coton ; l'énantiomère (R) est un puissant contraceptif masculin.

Deux formes images l'une de l'autre dans un miroir sont des **énantiomères**. Dans ce qui suit, on se limitera à la chiralité due au carbone asymétrique et on utilisera la nomenclature (R,S) (voir figure 3), introduite par Cahn, Ingold et Prelog en 1966 [2]. Les atomes liés au centre chiral sont classés par ordre de numéro atomique. Si deux atomes sont équivalents, il faut alors prendre en compte les atomes voisins. On place ensuite l'atome de plus petit numéro atomique (**d**) en arrière et on regarde la molécule selon l'axe carbone  $\rightarrow$  atome **d** : si la séquence **a**  $\rightarrow$  **b**  $\rightarrow$  **c** se présente dans le sens des aiguilles d'une montre, il s'agit d'un composé R (Rectus, *droit*). Dans le cas opposé, il s'agit d'un composé S (Sinister, *gauche*).

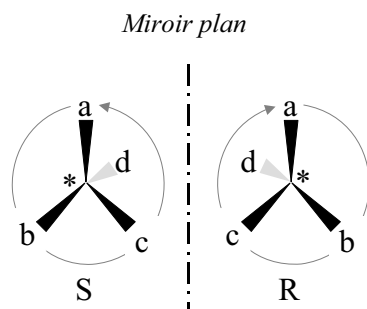


FIG. 3 – Nomenclature R et S.

Chaque carbone asymétrique d'une molécule peut ainsi conduire à deux formes énantiomères. Si une molécule possède  $n$  carbones asymétriques  $C^*$ , il en résultera

2n stéréoisomères, et au maximum n paires d'énantiomères. Les stéréoisomères qui ne sont pas énantiomères sont des **diastéréoisomères**. Un mélange équimolaire de deux énantiomères est un mélange **racémique**.

## La discrimination chirale

Deux énantiomères ont les mêmes propriétés physiques et chimiques dans un environnement symétrique, sauf vis-à-vis de la lumière polarisée rectilignement sur laquelle ils ont un effet opposé : l'énantiomère qui fait tourner le plan de polarisation dans le sens des aiguilles d'une montre est dextrogyre (+) et la forme lévogyre (-) fait dévier le plan dans le sens opposé. Cette déviation  $\alpha$  est mesurée par le pouvoir rotatoire :

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda}^T \cdot l \cdot c \quad (\text{Loi de Biot})$$

où

- $\alpha$  : angle de rotation mesuré, en degré
- $[\alpha]_{\lambda}^T$  : pouvoir rotatoire spécifique mesuré pour une longueur d'onde  $\lambda$  donnée et à la température T en  $\text{g}^{-1} \cdot \text{ml} \cdot \text{dm}^{-1}$  (pour un solvant donné)
- l : longueur de la cuve, en dm
- c : concentration de la solution, en  $\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$

Un mélange racémique ne présente pas d'activité optique par annulation des deux pouvoirs rotatoires.

Si on introduit un facteur externe **dissymétrique**, le comportement diffère également d'un énantiomère à l'autre. Cet élément dissymétrique peut être de nature physique ou chimique.

Une lumière polarisée circulairement qui traverse un milieu optiquement actif se trouve en sortie d'échantillon polarisée elliptiquement à cause de la différence d'absorption entre les composantes droite et gauche. Le dichroïsme circulaire [3] mesure la différence entre les coefficients d'extinction molaires :

$$\Delta\epsilon(\lambda) = \epsilon_L(\lambda) - \epsilon_R(\lambda)$$

où  $\epsilon_L(\lambda)$  et  $\epsilon_R(\lambda)$  sont les coefficients d'extinction molaires ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) pour une lumière polarisée circulairement gauche et droite respectivement.

Les énantiomères n'ont pas les **mêmes propriétés chimiques** vis-à-vis de partenaires de réaction chiraux, ce qui est le cas dans de nombreux mécanismes biologiques. Par exemple, de nombreux récepteurs du corps humain sont chiraux : les mécanismes de reconnaissance passent par la formation de paires de contact diastéréoisomères (illustrées sur la figure 4) qui ne possèdent pas les mêmes propriétés.

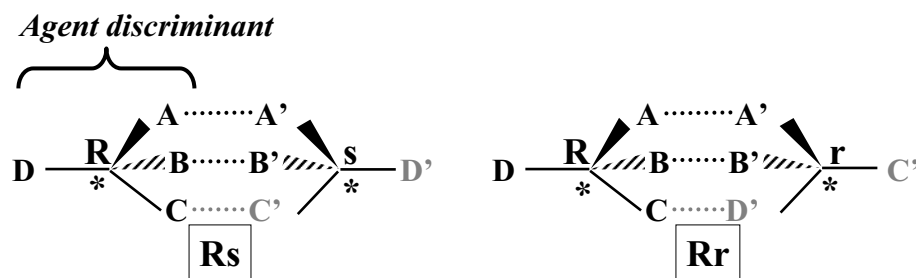


FIG. 4 – Les paires diastéréoisomères *Rs* et *Rr* n'impliquent pas les mêmes interactions.

La forme R-(+) du limonène est présente dans l'orange, alors que dans le citron, on le trouve sous sa forme S(-). Le récepteur de l'odorat est une protéine chirale capable de "reconnaître" la structure chirale de la molécule qui vient interagir. C'est pour cette raison que l'homme peut faire la différence entre l'odeur de l'orange et celle du citron.

En ce qui concerne les médicaments, un exemple tristement célèbre est celui de la Thalidomide, un anti-nauséeux utilisé dans les années 60 par les femmes enceintes. Une formulation contenant un mélange racémique du principe actif avait été commercialisée. On a longtemps cru par la suite que l'énantiomère (S) était tératogène et la cause de nombreuses malformations chez le nouveau-né et qu'il eût été préférable de commercialiser ce médicament sous sa forme énantiomériquement pure (R). Or, on s'est rendu compte que l'utilisation de l'énantiomère (R) n'aurait pas permis d'éviter cette tragédie, car il se racémise rapidement dans le corps humain [4]. Ce drame a néanmoins fait prendre conscience aux organismes responsables de la mise sur le marché des médicaments que l'activité biologique de chaque énantiomère devait être testée. La commercialisation d'un seul des énantiomères est ainsi de plus en plus fréquente : c'est le cas du naproxène, dont seul l'isomère S-(+) est utilisé pour ses propriétés d'anti-inflammatoire non stéroïdien.

L'énantiomère inactif vis-à-vis de l'effet recherché peut également inhiber un effet secondaire nocif de l'isomère actif. C'est le cas de certains diurétiques de la famille de l'indacrinone. L'énantiomère (+) de ce principe actif est diurétique mais entraîne une rétention d'acide urique. L'isomère (-), lui, favorise l'élimination de cet acide urique. Dans ce cas, l'administration du produit sous forme racémique peut sembler préférable.

On peut également citer le cas où les deux énantiomères ont chacun un effet utile et différent. C'est par exemple le cas du couple (2R,3R)-(+)-dextropropoxyphène et de son énantiomère (2S,3S)-(-)-lévopropoxyphène. Le premier isomère est un analgésique commercialisé sous le nom de Darvon. Le second, qui est commercialisé sous le nom de Novrad est un antitussif<sup>3</sup>.

On comprend mieux alors l'intérêt porté à la synthèse directe d'énantiomères purs et à leur séparation.

## Obtention d'énantiomères purs

### La synthèse asymétrique

Il est possible de fabriquer une substance chirale avec un excès énantiomérique (au mieux énantiomériquement pure) par synthèse asymétrique. Henry Kagan fut un des pionniers [5] pour ses travaux sur les catalyses asymétriques : le réactif est achiral, la chiralité est introduite par le biais d'un catalyseur chiral [6]. Des réactions de catalyse asymétrique d'hydrogénation et d'oxydation ont été développées par les lauréats du Prix Nobel de Chimie de l'année 2001 (William S. Knowles, Ryoji Noyori, K. Barry Sharpless) [7]. William S. Knowles et Ryoji Noyori [8] ont exploité les métaux de transition (Rhodium) pour réaliser des catalyseurs chiraux et les ont utilisés dans des réactions d'hydrogénation. Le catalyseur permet de ne produire que l'un des deux isomères optiques et accélère la réaction. Grâce à ce procédé, la L-Dopa, antiparkinsonien, est à présent produite de manière industrielle. K. Barry Sharpless a également développé des catalyseurs chiraux pour des réactions d'oxydation.

---

3. les deux médicaments ont été commercialisés sous des noms "énantiomères"

## Séparation des énantiomères

Il est aussi possible de séparer les énantiomères d'un mélange racémique. Une des toutes premières séparations fut réalisée par Pasteur qui tria "à la main" les cristaux de paratartrate à l'aide d'une pincette. . .

Les autres méthodes de séparation sont basées sur la formation de diastéréoisomères.

**La dérivation** consiste à associer le racémique à dédoubler ( $\pm$ )-A à une substance auxiliaire elle-même énantiomériquement pure, (+)-B. Les deux espèces se combinent par le biais d'une liaison covalente. On obtient ainsi un mélange de deux composés diastéréoisomères [(+)-A,(+)-B] et [(-)-A,(+)-B]. Ces diastéréoisomères sont des espèces différentes et peuvent donc être séparés par cristallisation ou par chromatographie. La séparation est suivie du clivage et de la récupération de l'auxiliaire (+)-B : on obtient ainsi séparément les deux énantiomères de A optiquement purs.

**Les méthodes chromatographiques** [9, 10, 11] sont utilisées pour la séparation d'une large variété de composés chiraux. Ces techniques reposent sur la formation de complexes diastéréoisomères transitoires entre le mélange à séparer et la phase stationnaire chirale. Ces complexes sont formés de manière réversible ce qui permet une séparation complète. L'utilisation d'une colonne à phase stationnaire chirale ou d'éluants chiraux dans la phase mobile sont deux voies possibles pour la séparation des énantiomères [12].

## La discrimination en phase gazeuse

La discrimination chirale repose sur les interactions spécifiques qui peuvent s'établir entre plusieurs molécules chirales. Etudier la discrimination chirale nous permet ainsi de mieux les comprendre. Dans un premier temps, on rappelle quelles sont ces interactions, puis les méthodes employées pour les analyser dans le cas de la discrimination chirale.

## Intérêt et contexte

Un avantage certain de la phase gazeuse est qu'elle permet d'étudier les interactions intrinsèques du système sans influence de l'environnement sur leurs propriétés, ce qui n'est pas toujours le cas en phase condensée. Les complexes faiblement liés en phase gazeuse impliquent les mêmes interactions que celles qui existent en phase condensée et leur étude contribue à la compréhension de la structure moléculaire ainsi que des mécanismes tels que la solvatation ou la reconnaissance moléculaire par exemple. On peut schématiquement classer les interactions entre les différentes molécules d'un complexe ou d'un agrégat (plus d'une dizaine de molécules) en différentes composantes que sont la répulsion, l'interaction électrostatique, la polarisation et la dispersion.

**La répulsion** résulte de la non pénétrabilité des nuages électroniques. C'est une force à courte portée qui décroît avec la distance intermoléculaire de manière exponentielle.

**Les interactions électrostatiques** ont pour origine les interactions entre les différents moments permanents (charges, dipôles, quadrupôles, etc) des différents partenaires. Elles varient avec la distance intermoléculaire  $R$  en  $1/R^n$  selon les cas.

**La polarisation** est due aux interactions entre moments dipolaires permanents et induits. Elle est attractive et agit à plus courte portée que l'interaction électrostatique en  $1/R^6$ .

**La dispersion** est une force attractive qui résulte de la polarisation réciproque des nuages électroniques des constituants et varie avec la distance intermoléculaire  $R$  en  $1/R^6$ .

Selon les systèmes, les interactions dominantes seront plutôt de type électrostatique (complexes à liaison hydrogène par exemple) ou de dispersion (complexes de van der Waals).

Les complexes à liaison hydrogène auxquels nous nous sommes intéressés impliquent en général l'interaction entre un groupe donneur de liaison hydrogène X–H et un groupe accepteur de liaison hydrogène (un atome électronégatif Y ou un cycle aromatique). La liaison hydrogène est schématisée sur la figure 5. Elle joue un rôle important en biochimie. L'existence de réseaux de liaisons hydrogène peuvent dicter

les préférences conformationnelles d'édifices macromoléculaires comme le repliement des protéines : ils assurent par exemple la cohésion de la double hélice de l'ADN. Ils peuvent également entraîner des modifications notables des propriétés macroscopiques, comme l'augmentation des températures de changement d'état. La liaison hydrogène joue aussi un rôle important dans des phénomènes de discrimination chirale car elle permet d'établir des points de contact entre les différentes entités. C'est pourquoi nous avons dans ce travail étudié le rôle des liaisons hydrogène pour la reconnaissance chirale au sein de complexes faiblement liés.

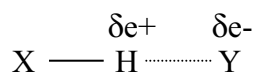


FIG. 5 – Schéma d'une liaison hydrogène : interaction de type électrostatique par l'intermédiaire de l'atome H.

## Les complexes diastéréoisomères en phase gazeuse

L'étude au niveau moléculaire des interactions impliquées dans la reconnaissance chirale repose sur la formation et la stabilisation de paires diastéréoisomères en phase gazeuse. Comme le montre la figure 6, il est possible de former des complexes énantiomères et diastéréoisomères à partir de deux molécules chirales A et B (chacune pouvant être de chiralité R ou S) et donc d'étudier les interactions décrites précédemment dans une paire moléculaire isolée. On peut former la paire homochirale  $A_R \bullet B_R$  ou sa forme énantiomère  $A_S \bullet B_S$  ainsi que la paire hétérochirale  $A_R \bullet B_S$  ou sa forme énantiomère  $A_S \bullet B_R$ .

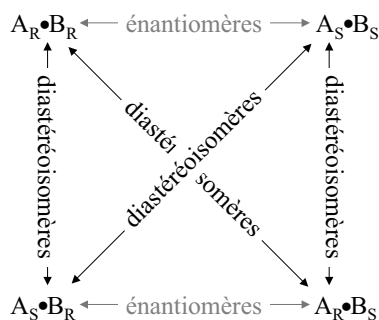


FIG. 6 – Différents isomères d'un complexe composé de deux molécules chirales A et B.

Les paires homochirales et les paires hétérochirales sont diastéréoisomères et possèdent donc des propriétés physico-chimiques différentes.

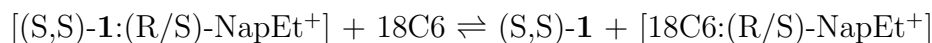
La phase gazeuse est particulièrement adaptée à l'étude des paires diastéréoisomères car elle permet de s'affranchir de l'influence de l'environnement. Deux orientations pour l'étude de ces systèmes sont la spectrométrie de masse et les spectroscopies optiques.

### La spectrométrie de masse

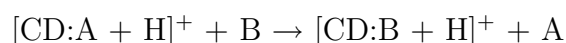
La spectrométrie de masse a permis d'étudier le rôle de la chiralité d'un point de vue cinétique et thermodynamique. L'influence de la chiralité se manifeste lors de la formation des paires de contact diastéréoisomères, de leur dissociation, ainsi que sur les constantes d'équilibre et sur les vitesses de réaction comme l'illustrent les exemples cités ci-dessous.

Une méthode de reconnaissance chirale en spectrométrie de masse a été développée par Cooks [13] et appliquée à la résolution d'acides aminés D et L. Elle est basée sur la cinétique de fragmentation de complexes métalliques ( $\text{Cu}^{\text{II}}$ ) formés par électrospray dans un piège à ions quadrupolaire. La présence d'un centre métallique permet d'amplifier les interactions et donc d'accentuer la discrimination chirale.

Les systèmes du type "hôte-invité" mettant en jeu des éthers couronnes ou des cyclodextrines sont également très utilisés en phase gazeuse. Il est possible de déterminer les **constantes d'équilibre** pour des réactions de transfert d'une amine chirale (R) ou (S)-NapEt<sup>+</sup> au sein d'un éther couronne chiral (S,S)-**1** vers un éther couronne achiral 18C6 [14, 15]:



Pour ce faire, la technique FT-ICR/MS (Fourier Transform–Ion Cyclotron Resonance/Mass Spectrometry) est utilisée pour le piégeage des ions et leur détection en fonction du temps. La constante d'équilibre de la réaction d'échange dépend de la chiralité (L ou D) de l'amine. Les cyclodextrines (CD) sont aussi employées comme hôtes dans des réactions d'échange d'acides aminés (A) et d'amines (B) [16] par exemple :





On observe également dans les systèmes du type “hôte-invité” des mécanismes de reconnaissance chirale qui influencent les **vitesse de réaction**.

### Les spectroscopies optiques

Les complexes que l’on désire étudier sont des diastéréoisomères : on utilise comme agent complexant un chromophore chirale R auquel est associée une (parfois plus) molécule de solvant r ou s. Lors de la complexation, il y a stabilisation des niveaux d’énergie (représentés figure 7 dans le cas de transitions électroniques) due aux forces intermoléculaires, et donc, stabilisation des paires diastéréoisomères formées entre les deux entités.

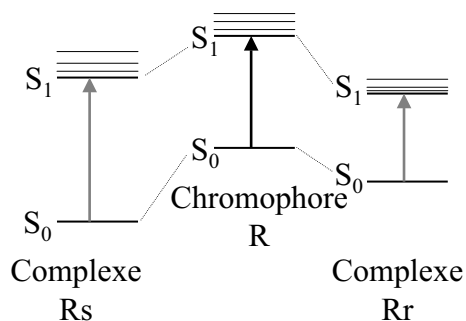


FIG. 7 – *Stabilisation des niveaux électroniques lors de la complexation.*

La stabilisation des niveaux varie selon le diastéréoisomère Rr ou Rs, les interactions mises en jeu étant différentes d’un diastéréoisomère à l’autre. La spectroscopie permet alors d’observer l’effet de ces interactions dans divers domaines de longueurs d’onde. Il se manifeste au niveau :

▷ Des rotations observées **en micro-ondes** : l’équipe de Howard a par exemple étudié le dimère hétérochiral du butan-2-ol [17].

▷ Des vibrations (dans le domaine de l’infrarouge) : l’équipe de M. Suhm a utilisé la **spectroscopie infrarouge** à transformée de Fourier pour observer les vibrations d’élongation OH et CO des clusters formés en jet à fente. Ils ont enregistré les spectres d’absorption des clusters énantiopurs ou mixtes (du dimère au quadrimère) d’une molécule de petite taille comme le glycidol [18, 19] ou les dérivés d’acides lactiques [20].

▷ Des transitions électroniques (dans le domaine de l’ultraviolet) : dans ces études, les complexes contiennent nécessairement une molécule aromatique (chromophore) dont la signature spectrale sert de sonde aux espèces présentes dans le jet. Lorsque le chromophore et le solvant sont chiraux, les énergies de transition électronique sont déplacées par rapport à celles du chromophore isolé (figure 7) et ce déplacement varie selon la chiralité du solvant impliqué.

- La **Fluorescence Induite par Laser** (FIL) permet d’obtenir les spectres électroniques de systèmes fluorescents. Cette technique est employée au sein de notre équipe [23, 24, 25] de manière à discriminer les diastéréoisomères homo- et hétérochiraux.
- On peut aussi accéder aux spectres électroniques par **Ionisation MultiPhotonique** (à une ou deux couleurs) **par l’intermédiaire d’un état Résonnant** (REMPI). Cette méthode, couplée à un jet supersonique et à la spectrométrie de masse à temps de vol, permet également d’obtenir des informations sur les énergies de liaison et la stabilité relative des différents isomères des complexes formés (voir l’article de revue [28]). Le (R)-1-phényl-éthanol a servi de chromophore dans des complexes avec le (R/S)-butan-2-ol [29] ainsi que dans les complexes avec des amines et des alcools [30] dans l’équipe de A. Giardini-Guidoni.
- Enfin, on notera que la technique de **double résonance IR–UV** qui permet d’étudier les vibrations C–H, O–H et N–H de manière sélective repose également sur le fait que l’on peut discerner les différents isomères par leurs transitions électroniques. C’est cette technique que nous avons utilisée dans cette thèse pour accéder à la structure de complexes formés entre molécules chirales.

## La liaison hydrogène

Dans les systèmes qui nous intéressent, le groupement OH est généralement donneur ou accepteur de liaison hydrogène : la fréquence du mode d’élongation  $\nu(\text{OH})$  et son intensité, sensibles à l’environnement, permettent d’obtenir des informations sur la nature des liaisons hydrogène dans lesquelles le groupement OH est impliqué [31]. La figure 8 représente une échelle qualitative des déplacements de la fréquence

d'élongation du groupement O–H en fonction de son interaction avec un accepteur. Pour un alcool aliphatique, un –OH libre possède une fréquence d'élongation de 3660  $\text{cm}^{-1}$  environ. Dans le cas d'interactions OH $\cdots\pi$  (faible interaction avec un nuage électronique de type  $\pi$ ), la fréquence de vibration est légèrement déplacée vers les basses énergies, dans la région [3550  $\text{cm}^{-1}$ ; 3630  $\text{cm}^{-1}$ ]. Les interactions plus fortes OH $\cdots\text{O}$  intermoléculaire ou OH $\cdots\text{N}$  intramoléculaire induisent un déplacement dans le domaine [3400  $\text{cm}^{-1}$ ; 3550  $\text{cm}^{-1}$ ]. Enfin, de fortes interactions de type OH $\cdots\text{N}$  ont pour effet de perturber fortement l'élongation O–H dont la fréquence peut être abaissée à 3200  $\text{cm}^{-1}$ . Pour faciliter la discussion, nous utiliserons par la suite les notations O–H( $\cdots\pi$ ), O–H( $\cdots\text{O}$ ) et O–H( $\cdots\text{N}$ ) pour désigner les élongations O–H des groupes hydroxyle impliqués dans des liaisons hydrogène OH $\cdots\pi$ , OH $\cdots\text{O}$  et OH $\cdots\text{N}$ . Le déplacement des fréquences de vibration s'accompagne également d'une augmentation de l'intensité et d'un élargissement des bandes.

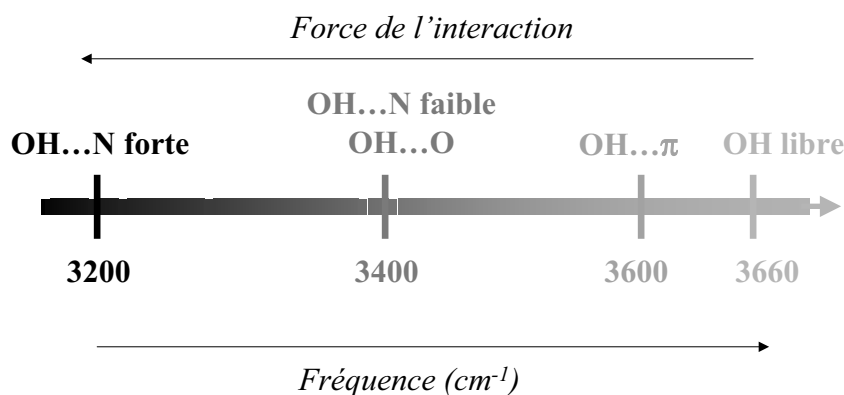


FIG. 8 – *Effet de l'interaction d'un groupement O–H avec l'environnement : échelle qualitative des déplacements de sa fréquence d'élongation.*

Au cours du travail exposé dans ce manuscrit, nous nous sommes concentrés sur des études de structures des complexes mettant en jeu des molécules chirales en phase gazeuse. Les techniques de pompe-sonde IR–UV que nous avons utilisées sont particulièrement bien adaptées à l'étude des systèmes à liaisons hydrogène. Ces méthodes, maintenant largement développées, ont été initiées d'abord dans l'équipe de Y. T. Lee en 1988 [21], puis appliquées à de nombreux complexes aromatiques dans les groupes de Mikami (phénol/eau [32]), Brutschy (dérivés du benzène/eau [33]) ou Zwier (benzène/eau [34]). Un des domaines d'utilisation des techniques IR-UV particulièrement d'actualité porte sur l'exploration des conformations de

molécules d'intérêt biologique en phase gazeuse [35, 36, 37]. Notre objectif vise plus précisément à appliquer ces méthodes à l'étude des interactions responsables de l'énantiosélectivité à l'échelle moléculaire.

## Organisation du manuscrit

Ce manuscrit s'articule autour de quatre parties.

La première partie expose les techniques expérimentales et les méthodes de calcul. Les techniques de fluorescence induite par laser et de spectroscopie de dépopulation infrarouge couplées à l'utilisation du jet supersonique nous ont permis d'étudier les interactions faibles au sein de complexes à liaisons hydrogène. Les résultats expérimentaux et l'approche théorique sont complémentaires : leur confrontation permet de proposer des structures pour les complexes présents en jet.

Les résultats font l'objet de trois chapitres correspondant à la nature chimique des systèmes étudiés. Le (R/S)-2-naphtyl-1-éthanol nous sert de chromophore. Il a été utilisé dans les études précédentes de reconnaissance chirale en jet supersonique comme agent discriminant vis-à-vis de différentes molécules chirales.

Nous nous sommes d'abord intéressés à des systèmes modèles constitués du (R/S)-2-naphtyl-1-éthanol complexé avec le méthanol qui contient un seul groupement –OH susceptible d'être impliqué dans une liaison hydrogène intermoléculaire. Les agrégats constitués d'une ou deux molécules de solvant ont été mis en évidence et caractérisés. Pour compléter cette étude, les complexes avec l'eau ont été également étudiés.

Les complexes impliquant des molécules bifonctionnelles telles que les  $\alpha$ -amino-alcools sont examinés dans le deuxième chapitre. On s'attend à ce que la présence des groupements OH et NH<sub>2</sub>, qui peuvent jouer le rôle à la fois d'accepteur et de donneur de liaison hydrogène, induise une compétition entre interactions intra- et intermoléculaires et favorise la formation de structures en réseau. Tout d'abord, la structure des complexes avec le 2-amino-1-éthanol non chiral a été caractérisée, puis les effets de chiralité ont été explorés dans les complexes mettant en jeu des  $\alpha$ -amino-alcools chiraux comme le (R/S)-1-amino-2-propanol et le (R/S)-2-amino-1-butanol. Enfin, on a abordé dans le dernier chapitre l'étude des complexes entre le chromophore et des molécules présentant trois sites susceptibles d'être impliqués dans des liaisons hydrogène (OH, C=O, O–R) : les lactates et leurs analogues non chiraux.

Ces études nous ont permis de mettre en évidence la diversité des structures en

jeu dans ces agrégats : structures d'insertion, d'addition, pontées où interviennent non seulement les liaisons hydrogène du type  $\text{OH}\cdots\text{O}$  ou  $\text{OH}\cdots\text{N}$  mais aussi des interactions de type  $\text{OH}\cdots\pi$  s'appuyant sur le cycle aromatique du chromophore. Nous verrons que la reconnaissance chirale se manifeste dans ces complexes par la formation ou non de paires faisant intervenir des liaisons hydrogène intermoléculaires.

Ont été ajoutés en annexe deux articles concernant des travaux auxquels j'ai participé. Le premier [38] concerne l'application de la technique des jets supersoniques à l'étude des conformations et des complexes d'un médicament chiral : le Naproxène®. Ce médicament présente une structure proche de celle de l'agent discriminant que nous avons utilisé dans les études précédentes. C'est un dérivé du naphthalène substitué par un groupement  $\text{O}-\text{CH}_3$  en position 6 et une chaîne chirale comportant un groupement carboxylique acide. Le second travail a pour objet l'étude spectroscopique d'un dimère à double pont hydrogène [39], le dimère du *m*-cyanophénol, qui m'a permis de me familiariser avec la spectroscopie de double résonance IR-UV.

# Bibliographie

- [1] L. Pasteur, C.R. Acad. Sci. Paris **26** , p. 535, 1848.
- [2] R. S. Cahn, C. K. Ingold and V. Prelog, Angew. Chem. **78**, 413–447, 1966.
- [3] “*Stereochemistry of Organic Compounds*” E. L. Eliel and S. A. Wilen  
John Wiley and Sons, Inc., 1994.
- [4] “*Chirality at work. Drug-developers can learn much from recent successful and failed chiral switches*” A. M. Rouhi  
C&EN **81**(18), 56–61, 2003.
- [5] “*The asymmetric synthesis of hydratropic acid and amino-acids by homogeneous catalytic hydrogenation*” H. Kagan, J. P. Dang  
Chem. Commun. 481, 1971.
- [6] “*La synthèse asymétrique de composés biologiquement actifs*” H. Kagan  
L’act. chim. n° 11–12, 10–14, 2003.
- [7] <http://www.nobel.se/chemistry/laureates/2001/chemadv.pdf>
- [8] “*Asymmetric hydrogenations*” (Nobel lecture 2001) W. S. Knowles  
Adv. Synth. Catal. **345**, (1-2), 2003.
- [9] “*Consideration of Chiral Recognition Relevant to the Liquid Chromatographic Separation of Enantiomers*” W. H. Pirkle and T. C. Pochapsky and M. H. Hyun  
Chem. Rev. **89**, 347–362, 1989.
- [10] “*Determination of enantiomeric excess using a chiral selective separation mode and polarimetric detection*” R. G. Lodevico, D. R. Bobbitt and T. J. Edkins  
Talanta **44** , p. 1353, 1997.
- [11] “*Recent advances in chiral detection for high performance liquid chromatography*” D. R. Bobbitt and S. W. Linder  
TrAC **20** (3), 111–123, 2001.

- [12] “*Some thoughts on the coupling of dissimilar chiral columns or the mixing of chiral stationary phases for the separation of enantiomers*” W. H. Pirkle, C. J. Welch  
J. Chromatogr. A **731**, 332–326, 1996.
- [13] “*Kinetic Resolution of D,L-Amino Acids Based on Gas-Phase Dissociation of Copper(II) Complexes*” W. A. Tao, D. Zhang, F. Wang, P. D. Thomas, and R. G. Cooks  
Anal. Chem. **71**, 4427–4429, 1999.
- [14] “*Chiral Host Recognition in an Ion–Molecule Reaction*” I. H. Chu, D. V. Dearden, J. S. Bradshaw, P. Huszthy, and R. M. Izatt  
J. Am. Chem. Soc. **115**, 4318–4320, 1993.
- [15] “*Intrinsic Contributions to Chiral Recognition: Discrimination between Enantiomeric Amines by Dimethyldiketopyridino-18-crown-6 in the gas Phase*” D. V. Dearden, C. Dejsupa, Y. Liang, J. S. Bradshaw, and R. M. Izatt  
J. Am. Chem. Soc. **119**, 353–359, 1997.
- [16] “*Chiral Recognition in Gas-Phase Cyclodextrin: Amino Acid Complexes—Is the Three Points Interaction Still Valid in the Gas Phase?*” S. Ahn, J. Ramirez, G. Grigorean, and C. B. Lebrilla  
J. Am. Soc. Mass Spectrom. **12**, 278–287, 2001.
- [17] “*A microwave study of the hetero-chiral dimer of butan-2-ol*” A. K. King, B. J. Howard  
Chem. Phys. Lett. **348**, 343–349, 2001.
- [18] “*Chiral self-recognition in the gas phase: the case of glycidol dimer*” N. Borho, T. Häber and M. Suhm  
Phys. Chem. Chem. Phys. **3**, 1945–1948, 2001.
- [19] “*Glycidol dimer: anatomy of a molecular handshake*” N. Borho and M. Suhm  
Phys. Chem. Chem. Phys. **4**, 2721–2732, 2002.
- [20] “*Self-organization of lactates in the gas phase*” N. Borho and M. Suhm  
Org. Biomol. Chem. **23**, 4351–4358, 2003.
- [21] “*Infrared-ultraviolet double resonance studies of benzene molecules in a supersonic beam*” H. Page, Y. R. Shen, and Y. T. Lee  
J. Chem. Phys. **88**, 5362–5376, 1988.

- [22] “*Tautomers and electronic states of jet-cooled adenine investigated by double resonance spectroscopy*” C. Plützer and K. Kleinermanns  
Phys. Chem. Chem. Phys. **4**, 4877–4882, 2002.
- [23] “*Enantiodifferentiation in jet-cooled van der Waals complexes of chiral molecules*” A. R. Al-Rabaa, A. Bréheret, F. Lahmani, A. Zehnacker-Rentien  
Chem. Phys. Lett. **237**, 480–484, 1995.
- [24] “*Photophysical Studies on Molecular Chirality: Ground and Excited State Enantioselective Interactions between 2-Naphthyl-1-ethanol and Natural Bicyclic Compounds*” F. Lahmani, K. Le Barbu, A. Zehnacker-Rentien  
J. Phys. Chem. A **103**, 1991–1996, 1999.
- [25] “*Formation of Hydrogen-bonded structures in jet-cooled complexes of a chiral chromophore as studied by IR/UV double resonance spectroscopy: Diastereoisomeric complexes of ( $\pm$ ) 2-naphthyl-1-ethanol with ( $\pm$ ) 2-amino-1-propanol*”  
K. Le Barbu, F. Lahmani, A. Zehnacker-Rentien  
J. Phys. Chem. A **106** (26), 6271–6278, 2002.
- [26] “*Reconnaissance chirale et énantiosélectivité dans les complexes de van der Waals*” K. Le Barbu  
Thèse de Doctorat de l’Université Paris XI n° d’ordre 5654, 1999.
- [27] “*An Experimental and Theoretical Study of Jet-cooled Complexes of Chiral Molecules: The role of Dispersive Forces in Chiral Discrimination*” K. Le Barbu, V. Brenner, P. Millié, F. Lahmani, A. Zehnacker-Rentien  
J. Phys. Chem. A **102**, 128–137, 1998.
- [28] “*Gas-phase enantioselectivity*” A. Filippi, A. Giardini, S. Piccirillo, M. Speranza  
Int. J. Mass Spectrom. **198**, 137–163, 2000.
- [29] “*Chirality and intermolecular forces: studies using R2PI experiments in supersonic beams*” A. Giardini Guidoni, S. Piccirillo, D. Scuderi, M. Satta, T. M. Di Palma and M. Speranza  
Phys. Chem. Chem. Phys. **2**, 4139–4142, 2000.
- [30] “*Chiral discrimination of monofunctional alcohols and amines in the phase gas*”  
A. Filippi, A. Giardini, A. Latini, S. Piccirillo, D. Scuderi, M. Speranza  
Int. J. Mass Spectrom. **210–211**, 483–488, 2001.



- [31] “*The hydrogen bond*” G. C. Pimentel and A. L. McClellan  
Freeman, San Francisco, 1960.
- [32] “*Structures of size-selected hydrogen-bonded phenol-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> clusters in S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub> and ion*” T. Ebata, A. Fujii, N. Mikami  
Mass Spectrom. and Ion Processes **159**, 111–124, 1996.
- [33] “*Hydrogen bonding in (substituted benzene)·(water)<sub>n</sub> clusters with n ≤ 4*”  
H. D. Barth, K. Buchhold, S. Djafari, B. Reimann, U. Lommatzsch and B. Brutschy  
Chem. Phys. **239**, 49–64, 1998.
- [34] “*Size-Specific Infrared Spectra of Benzene-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> Clusters (n = 1 through 7): Evidence for Noncyclic (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> Structures*” R. N. Pribble, and T. S. Zwier  
Science **265**, 75–79, 1994.
- [35] “*Intra- and Intermolecular π-Type Hydrogen Bonding in Aryl Alcohols: UV and IR-UV Ion Dip Spectroscopy*” M. Mons, E. G. Robertson, and J. P. Simons  
J. Phys. Chem. A **104**, 1430–1437, 2000.
- [36] “*REMPI spectroscopy of cytosine*” E. Nir, M. Müller, L. I. Grace and M. S. de Vries  
Chem. Phys. Lett. **355**, 59–64, 2002.
- [37] “*Getting into shape? The interaction of molecules of biological interest with molecules of water: from simplicity to complexity*” J. P. Simons  
C. R. Chimie **6**, 17–31, 2003.
- [38] “*Laser spectroscopy of a chiral drug in a supersonic beam: conformation and complexation of S-(+)-Naproxen*” F. Lahmani, K. Le Barbu-Debus, N. Seurre, A. Zehnacker-Rentien  
Chem. Phys. Lett. **375**, 636–644, 2003.
- [39] “*Electronic and vibrational spectroscopy of jet-cooled m-cyanophenol and its dimer: laser-induced fluorescence and fluorescence-dip IR spectra in the S<sub>0</sub> and S<sub>1</sub> states*” N. Seurre, K. Le Barbu-Debus, F. Lahmani, A. Zehnacker-Rentien, J. Sepiol  
Chem. Phys. **295**, 21–33, 2003.

# Partie I

## Techniques expérimentales et méthodes de calcul



---

# Chapitre 1

## Techniques expérimentales

### 1.1 Le jet supersonique

Le jet supersonique est une technique largement répandue pour l'étude en phase gazeuse de molécules froides et de complexes faiblement liés qui seraient détruits par l'agitation thermique à température ambiante.

#### 1.1.1 Principe

Le jet supersonique est obtenu par détente adiabatique d'un mélange gazeux contenant les molécules à étudier en faible concentration dans un gaz porteur (dans notre cas l'hélium) à une pression de quelques bars. Le mélange se détend dans une enceinte maintenue sous vide (de l'ordre de  $10^{-5}$  à  $10^{-2}$  mbars) à travers une tuyère de  $300 \mu\text{m}$  de diamètre. Le gaz se propage selon un axe (axe du jet) : la détente réduit les distributions des vitesses perpendiculaires à cet axe.

La zone de collisions se situe à la sortie de la tuyère. C'est là qu'ont lieu le refroidissement des molécules et la formation de complexes. Lors des collisions, le gaz vecteur emporte l'énergie interne et l'excès d'énergie dû à la formation du complexe sous forme d'énergie cinétique.

Après collision, les molécules sont "froides", c'est-à-dire que leur énergie interne ne dépasse pas quelques Kelvin : seul le niveau vibrationnel le plus bas ( $v''=0$ ) et quelques niveaux rotationnels sont peuplés. Dans la zone dite "de silence" ou "zone froide", les molécules ont toutes la même vitesse, se déplacent dans la même direction et se trouvent isolées les unes des autres. Des ondes de choc entourent la zone de

silence : elles sont dues à la rencontre des molécules froides du jet avec les molécules du gaz résiduel de l'enceinte. Plus on s'éloigne d'une distance  $z$  de l'orifice, plus la densité (qui varie en  $1/z^2$  pour un jet à trou) diminue jusqu'à former le disque de Mach où la pression du jet atteint la pression résiduelle de l'enceinte. L'ensemble formé par le disque de Mach et les ondes de choc se nomme la bouteille de Mach.

L'utilisation du jet supersonique présente un certain nombre d'avantages. Tout d'abord, il permet de s'affranchir des **effets d'environnement**, donnant ainsi accès aux caractéristiques **intrinsèques** des molécules ou des complexes. L'analyse des spectres est par ailleurs plus aisée, car seuls le niveau  $v''=0$  et quelques niveaux rotationnels de **l'état fondamental** sont peuplés : les spectres sont plus simples et donc plus faciles à exploiter qu'en phase condensée ou en cellule à des températures où les niveaux rotationnels et vibrationnels de l'état fondamental sont peuplés selon la loi de distribution de Maxwell-Boltzmann.

### 1.1.2 Mise en œuvre

Le gaz porteur utilisé est l'hélium, gaz rare peu coûteux qui présente l'avantage de ne pas former d'agrégats dans ces conditions expérimentales. Les produits solides sous forme de poudre sont placés dans un godet poreux (pores de 15 ou 60  $\mu\text{m}$  de diamètre) en amont de la tuyère : ils sont chauffés à l'aide d'une résistance chauffante afin d'augmenter la pression de vapeur (figure 1.1). Pour les solvants sous forme liquide, on utilise un réservoir à travers lequel passe tout ou partie du flux, selon la concentration désirée.

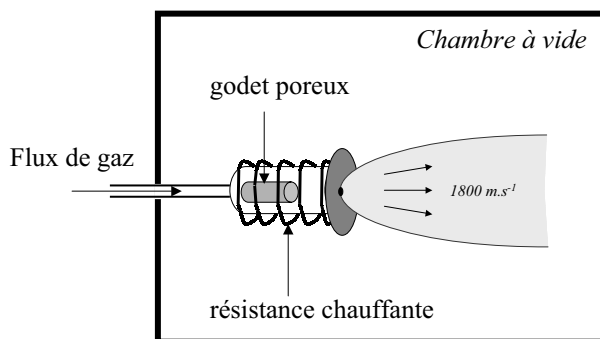


FIG. 1.1 – Schéma du jet supersonique.

Au cours de ce travail, nous avons utilisé des jets continus et pulsés selon le dispositif expérimental.

## 1.2 Spectroscopie électronique

La méthode que nous utilisons pour avoir accès à la spectroscopie électronique [1] repose sur la fluorescence induite par laser. Les systèmes étudiés contiennent un chromophore fluorescent dérivé d'un noyau aromatique comme le benzène ou le naphthalène.

### 1.2.1 La fluorescence induite par laser

#### Spectroscopie d'excitation de la fluorescence

Cette méthode est couramment utilisée pour enregistrer les spectres d'absorption  $S_0(v''=0) \rightarrow S_1(v')$ . On fait varier de manière continue la longueur d'onde d'excitation du laser et on détecte la fluorescence totale émise lors de la désexcitation radiative de l'état  $S_1$  vers l'état fondamental (figure 1.2). Pour un chromophore donné, on obtient ainsi les fréquences de vibrations actives dans l'état  $S_1$ . Cependant, cette technique n'étant pas sélective d'une seule espèce, les spectres obtenus sont issus de l'ensemble des entités fluorescentes présentes dans le jet. Les spectres obtenus sont identiques à des spectres d'absorption convolués par le rendement quantique de fluorescence.

#### Durées de vie

On peut connaître la durée de vie d'un état excité en mesurant le temps de déclin de sa fluorescence après une impulsion laser suffisamment courte. La courbe de déclin est ajustée par une fonction exponentielle de laquelle on déduit la durée de vie de l'état excité (figure 1.2).

#### Spectroscopie de fluorescence dispersée

En fixant la longueur d'onde du laser, on peut exciter de manière sélective une transition  $S_0(v''=0) \rightarrow S_1(v'=n)$  donnée (figure 1.3); la fluorescence émise à partir de  $S_1(v'=n)$  est dispersée par un monochromateur afin d'accéder aux énergies des transitions vers l'état fondamental. Cette méthode permet ainsi de connaître les fréquences de vibration de l'état fondamental  $S_0$  de l'espèce excitée.

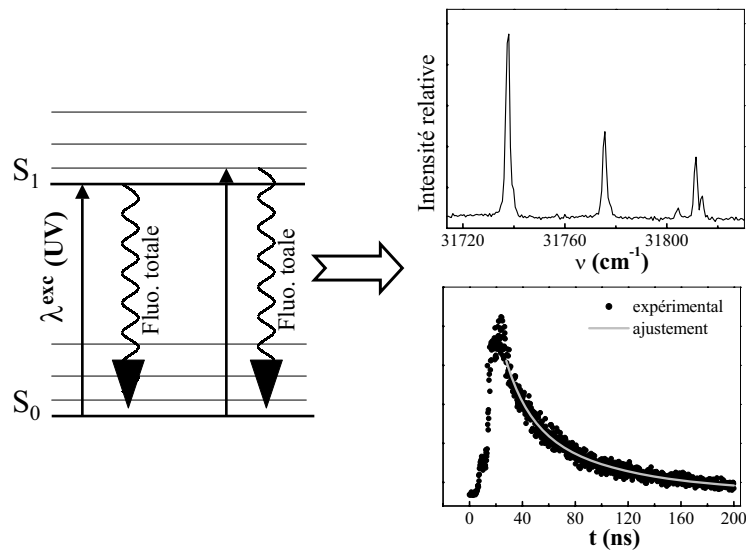


FIG. 1.2 – Représentation schématique des transitions excitées en fonction de la longueur d'onde du laser (figure de gauche) : la fluorescence globale non dispersée est enregistrée en fonction de la longueur d'onde d'excitation (spectre d'excitation de la fluorescence en haut, à droite). Le déclin de fluorescence de l'état  $S_1$  excité peut également être mesuré pour le laser fixé sur une transition électronique (en bas, à droite).

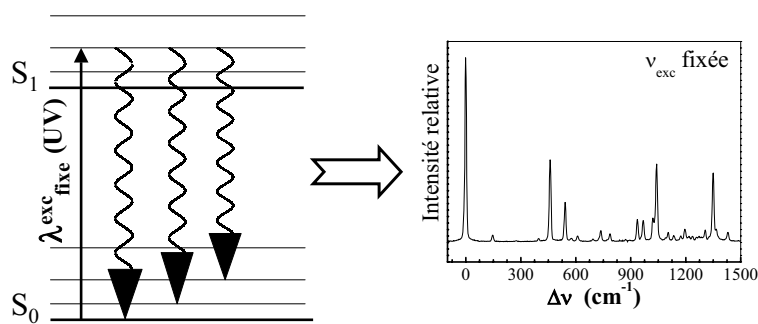


FIG. 1.3 – Spectroscopie de fluorescence dispersée : le laser est fixé sur une transition vibronique et la fluorescence est dispersée par un monochromateur (figure de gauche). Pour une longueur d'onde d'excitation, on obtient un spectre d'émission (exemple sur la figure de droite).

### 1.2.2 Source lumineuse : le laser à colorant

Pour les spectres d'excitation de la fluorescence et de fluorescence dispersée, on utilise un laser à colorant commercial (Sirah) pompé par un laser à  $\text{Nd}^{3+}$  : YAG pulsé à 10 Hz (Spectra Physics) dont le Q-switch est assuré par une cellule de Pockels. Le colorant est choisi en fonction du domaine de longueurs d'onde d'absorption de la molécule à étudier (le colorant utilisé est le DCM dont le domaine d'émission est compris entre 604 nm et 658 nm) : on utilise la seconde harmonique (532 nm) du YAG pour le pomper. Le laser visible obtenu a une durée d'impulsion de 10 ns et possède une résolution spectrale de  $0,06 \text{ cm}^{-1}$  à 570 nm. On n'utilise pas d'amplificateur afin de limiter la puissance moyenne à 250 mW. La fréquence est doublée par un cristal non linéaire de KDP (Phosphate de Potassium Dihydrogéné  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) relié à un système d'asservissement afin d'obtenir une lumière accordable dans le proche ultraviolet, domaine dans lequel se situent les transitions électroniques des molécules que nous étudions. Le temps d'impulsion laser limite les mesures de déclin de fluorescence aux durées de vie supérieures à 10 ns.

### 1.2.3 La détection

L'effet Doppler, qui se traduit par un élargissement des bandes, peut être évité en disposant l'axe de propagation des molécules perpendiculaire à l'axe du laser et de la détection. De plus, pour éviter un maximum de lumière diffusée, l'axe de détection est perpendiculaire à l'axe du laser. Les axes du laser, du jet et de la détection sont ainsi perpendiculaires deux à deux (figure 1.4).

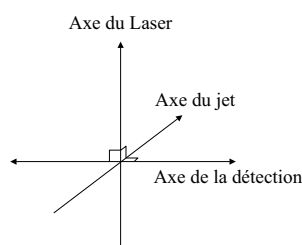


FIG. 1.4 – Les axes du jet, du laser et de la détection sont perpendiculaires deux à deux.

Pour les spectres d'excitation de la fluorescence, un photomultiplicateur (PM) Hamamatsu R2059 associé à un monochromateur Jobin-Yvon de 25 cm utilisé en large bande recueille la fluorescence (la bande passante du monochromateur est



de 30 nm environ). La détection est déclenchée par les tirs laser au moyen d'une photodiode rapide qui reçoit une réflexion du laser : on définit une porte temporelle synchronisée avec le laser à l'intérieur de laquelle le signal est accumulé à l'aide d'un oscilloscope Lecroy 9400 relié au PM et à un micro ordinateur.

Pour obtenir les spectres de fluorescence dispersée, on utilise une caméra ICCD amplifiée (Intensified Charge Coupled Device) Andor Technology (1024×256 pixels de 26  $\mu\text{m}^2$ ). Elle est couplée à un monochromateur Jobin-Yvon de 60 cm (réseau UV de 2400 traits par millimètre). La résolution est de l'ordre de 10  $\text{cm}^{-1}$  pour une fente d'entrée de 100  $\mu\text{m}$  à 300 nm.

## 1.3 Spectroscopie vibrationnelle

### 1.3.1 Spectroscopie de double résonance IR–UV

La technique de double résonance IR–UV repose sur le même principe que la technique UV–UV [2] dite de “hole burning”. Elle consiste à faire varier la longueur d'onde d'un laser “pompe” dans le domaine des transitions étudiées et à sonder la population de l'état dont sont issues ces transitions par un second laser “sonde”. Cette technique est particulièrement bien adaptée à la spectroscopie vibrationnelle en jet supersonique car elle est suffisamment sensible pour étudier des transitions peu intenses dans un milieu peu dense, ce qui n'est pas le cas de l'absorption directe. De plus, c'est une méthode sélective qui permet d'obtenir séparément le spectre vibrationnel de l'espèce sélectionnée par la sonde et non la superposition de toutes les espèces. Les complexes contenant des molécules aromatiques ont été beaucoup étudiés par spectroscopie de double résonance, comme par exemple le complexe benzène/eau dans l'équipe de Zwier [3] ou le phénol complexé à des solvants accepteurs de liaisons hydrogène dans l'équipe de Mikami [4].

On utilise deux lasers :

- Le laser pompe balaie en longueurs d'onde le domaine du proche infrarouge dans la région des 3  $\mu\text{m}$  (domaine des vibrations O–H, C–H et N–H) de manière continue.
- Le laser sonde, dans l'ultraviolet, est fixé sur une transition électronique  $S_0 \rightarrow S_1$  (en général la transition 0–0) d'une espèce donnée. L'intensité de fluorescence qui résulte de l'excitation électronique permet de mesurer la population de

l'espèce sondée.

Lorsque la fréquence du laser infrarouge  $h\nu_{IR}$  n'est pas en résonance avec une transition vibrationnelle, la population de l'état sondé reste inchangée et l'émission de fluorescence induite par la sonde est constante. Par contre, si l'excitation par le laser pompe correspond à une transition vibrationnelle, elle entraîne une baisse de la population et donc du signal de fluorescence.

### 1.3.2 Source lumineuse : les oscillateurs paramétriques optiques

La source lumineuse utilisée pour les expériences de dépopulation est un prototype élaboré par A. Peremans [5, 6] (faculté de Namur) tout d'abord développé au Centre Laser Infrarouge d'Orsay (CLIO). Il consiste en deux OPO picosecondes pompés de manière synchrone par un laser à  $\text{Nd}^{3+}$  : YAG pulsé à 20 Hz, et qui possèdent une structure temporelle particulière en trains de microimpulsions de 10 ps séparées de 10 ns. Le dispositif se compose de deux parties (voir figure 1.5) : le laser à  $\text{Nd}^{3+}$  : YAG et les deux cavités OPO (infrarouge et visible) élaborées sur le même principe.

#### Le laser à $\text{Nd}^{3+}$ : YAG

Le milieu actif est un cristal de Grenat d'Yttrium et d'Aluminium (YAG  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) dopé aux ions  $\text{Nd}^{3+}$ , pompé optiquement par des lampes flash (BM Industrie). La longueur d'onde fondamentale (1064 nm) provient de l'émission de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$ .

La cavité est représentée dans la partie basse de la figure 1.5. Elle est fermée par deux miroirs (éléments (1) et (6)) et sa longueur (environ 1,45 m) est ajustable avec précision : un aller-retour dans la cavité correspond au chemin optique parcouru par la lumière pendant le temps qui sépare 2 microimpulsions (soit 10 ns). L'association d'un **cristal acousto-optique** [5] (C.A.O.), d'un **colorant absorbant saturable** (élément (2)) et de la **lame d'AsGa** (élément (4)) permet la formation et une première mise en forme du train d'impulsions.

Une onde acoustique générée au sein du C.A.O. engendre une modulation de l'indice de réfraction du milieu. Le cristal est coupé de manière que l'onde acoustique soit stationnaire. Celui-ci agit alors comme un réseau de Bragg. La puissance de diffraction s'annule périodiquement sur les ventres de l'onde stationnaire. Ce C.A.O. agit

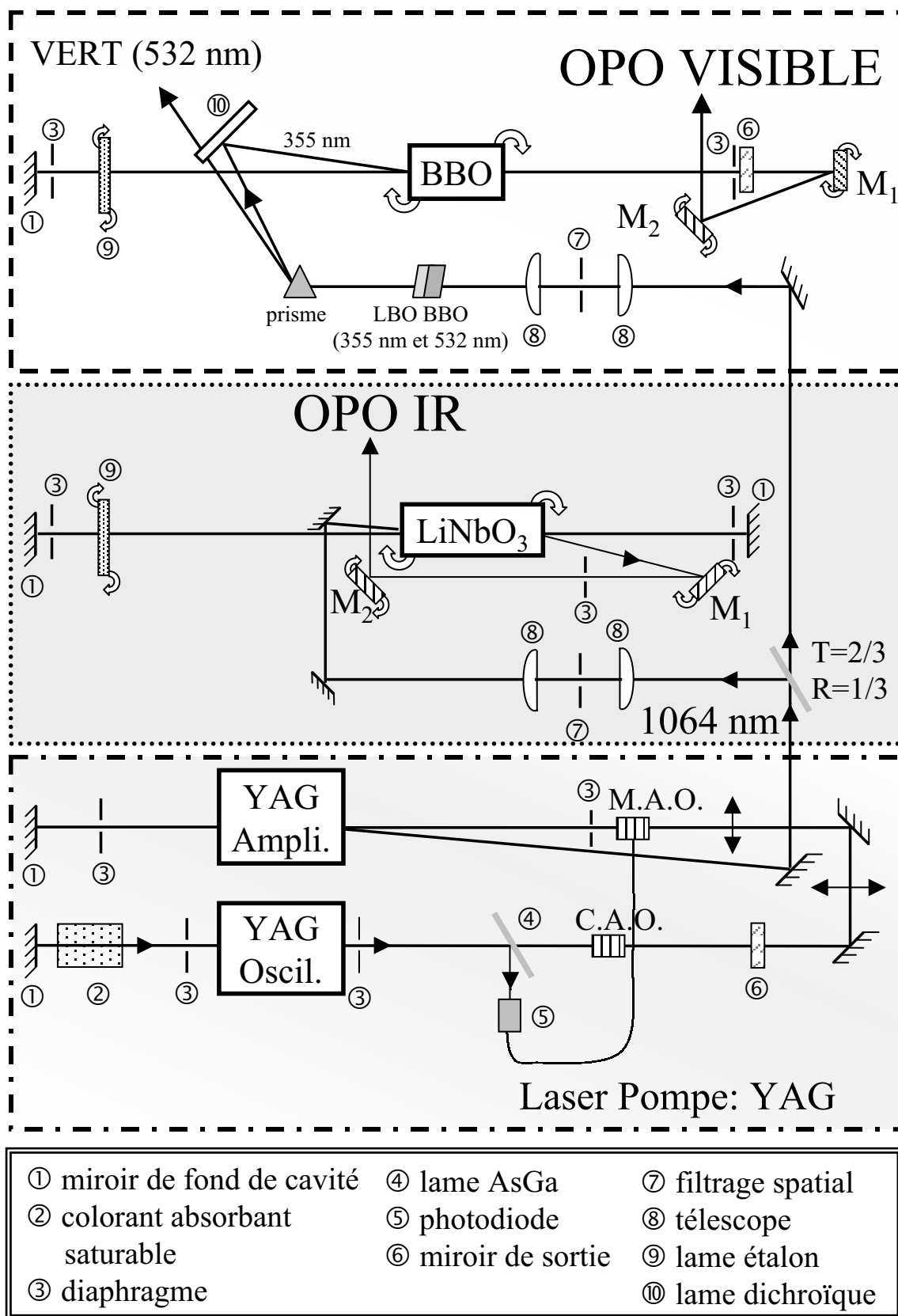


FIG. 1.5 – Schéma du montage de l'OPO.

donc comme un “obturateur” rapide fonctionnant à la fréquence double (100 MHz) de la fréquence de l’onde acoustique (50 MHz). Ce modulateur permet la mise en forme initiale des microimpulsions picoseconde oscillant dans la cavité. Les transitions du colorant absorbant saturable (élément (2)) peuvent être schématisées par un système à deux niveaux. Il peut absorber jusqu’à ce que l’inversion de population soit atteinte ; le colorant devient alors “transparent”. Absorbant les intensités faibles et transparent aux fortes intensités, le colorant provoque le raccourcissement de l’impulsion. Son rôle dans la cavité de l’oscillateur est essentiellement la génération de microimpulsions régulières, par élimination d’oscillations parasites éventuelles. Sa concentration est donc un point important qu’il faut contrôler régulièrement. Par un phénomène d’optique non-linéaire d’absorption à deux photons, la **lame d’AsGa** (élément (4)) introduit également des pertes dans la cavité : la compétition entre l’absorption saturable et l’absorption non-linéaire de la lame d’AsGa permet l’établissement d’un régime stationnaire et évite les oscillations de relaxation.

Avant l’amplification, le faisceau généré par l’oscillateur traverse un deuxième modulateur acousto-optique (M.A.O.). Ce dernier est muni d’un cristal coupé de manière que l’onde acoustique soit progressive, de sorte que la puissance de diffraction du modulateur soit constante pendant le maintien de l’onde acoustique. Une diode représentée par l’élément (5) du schéma 1.5 reçoit une réflexion de la lame d’AsGa et permet de déclencher ce modulateur dont la fonction est de couper le début du train d’impulsions généré par l’oscillateur (c’est-à-dire la partie du train d’impulsions contenant de fortes fluctuations d’énergie et de durées d’impulsion, avant l’établissement du régime stationnaire).

Le faisceau est ensuite amplifié lors du passage dans le deuxième cristal de  $\text{Nd}^{3+} : \text{YAG}$ .

La particularité du laser pompe réside dans sa structure temporelle : il génère des trains d’impulsions à une fréquence de 20 Hz : chacun se compose d’une cinquantaine de microimpulsions de 10 ps séparées de 10 ns (figure 1.5). La puissance moyenne obtenue à la sortie de l’amplificateur est de 1,5 W.

Un tiers de la puissance du laser à  $\text{Nd}^{3+} : \text{YAG}$  (0,5 W) est réfléchi par une lame séparatrice vers la cavité de l’OPO infrarouge. Les deux tiers restants (1,0 W), après le doublage (532 nm) en fréquence de la raie à 1064 nm par un cristal de BBO, suivi du “mélange” (355 nm) réalisé par un cristal de LBO (triborate de lithium  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ ), sont transmis vers la cavité visible. Le faisceau vert résiduel est rejeté hors de la

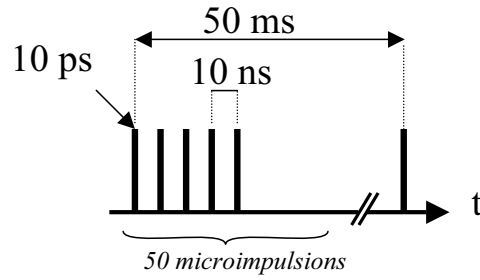


FIG. 1.6 – Structure temporelle du laser  $Nd^{B+} : YAG$ .

cavité grâce à un prisme et une lame dichroïque (élément (10)).

### Rappels

L'oscillateur paramétrique optique (OPO) est basé sur l'interaction d'un faisceau pompe intense et d'un cristal anisotrope dont le principe est décrit sur la figure 1.7 [1]. Il s'agit d'un phénomène optique non linéaire. Un cristal génère, à partir d'une onde incidente monochromatique  $(\vec{k}_p; \omega_p)$  (appelée pompe) caractérisée par son vecteur d'onde  $\vec{k}_p$  et sa fréquence  $\omega_p$ , deux ondes distinctes : le signal  $(\vec{k}_s; \omega_s)$  et l'idler  $(\vec{k}_i; \omega_i)$  (complémentaire) telles que les conditions d'accord de phase et de conservation de l'énergie soient respectées :

$$\vec{k}_p = \vec{k}_i + \vec{k}_s$$

$$\omega_p = \omega_i + \omega_s$$

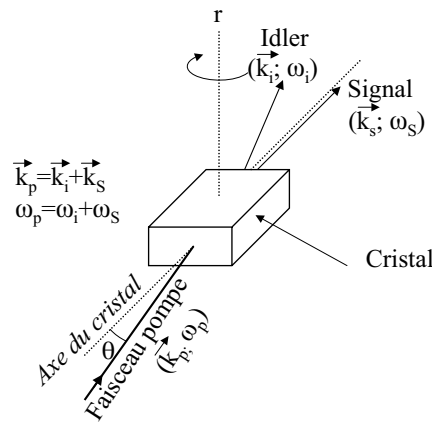


FIG. 1.7 – Principe de l'OPO.

On modifie la longueur d'onde pour laquelle l'accord de phase est obtenu en changeant l'angle  $\theta$  entre l'onde incidente et l'axe du cristal, ce qui permet d'avoir une source accordable dans un large domaine de longueurs d'onde.

## Particularités du prototype

Dans ce dispositif, la cavité est fermée uniquement pour l'une des deux ondes générées, signal ou idler. Les conditions d'accord de phase ne sont pas très sévères ; en l'absence d'autre élément dans la cavité, la résolution est donc faible. Pour l'améliorer, on peut ajouter un élément dispersif comme un réseau. La solution retenue ici a été de placer, dans chacune des cavités OPO, une lame étalon (élément (9) figure 1.5). Cette lame joue un rôle analogue à celui d'un interféromètre de Fabry-Pérot (distance interfrange d'environ  $33 \text{ cm}^{-1}$  pour l'infrarouge et le visible). Elle possède une bande passante plus fine ( $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$ ) que la courbe d'efficacité du cristal ; cela permet d'augmenter la résolution spectrale de l'OPO, qui est alors la convolution de la bande passante de la lame avec la courbe d'efficacité du cristal (voir schéma 1.8). Une lame étalon présente plusieurs avantages par rapport à un réseau. Tout d'abord, pour un dispositif équipé d'un réseau, un balayage sur la gamme 410 nm–800 nm (soit  $11890 \text{ cm}^{-1}$ ) correspond à une rotation d'environ  $45^\circ$ . Or, si on admet une très bonne précision mécanique de  $0,01^\circ$  (soit 0,02 %) sur la position angulaire de l'élément dispersif, on obtient une précision absolue sur la fréquence de  $2,6 \text{ cm}^{-1}$ . Dans le cas d'un dispositif équipé d'une lame étalon, la trajectoire suivie par l'élément est en "dents de scie" : après une rotation de  $5^\circ$  la lame étalon revient dans sa position initiale. Au cours d'une rotation de  $5^\circ$ , la largeur spectrale balayée est d'environ  $30 \text{ cm}^{-1}$  ; en considérant une précision mécanique de  $0,01^\circ$  (soit 0,2 %), on atteint une précision sur la fréquence de  $0,06 \text{ cm}^{-1}$ . Pour une lame étalon "basse résolution", c'est-à-dire présentant une largeur spectrale de  $1 \text{ cm}^{-1}$ , on peut donc atteindre une précision quinze fois meilleure que la largeur spectrale de la lame, alors que pour un réseau, l'imprécision est au mieux égale à la largeur de raie d'émission du laser. Un autre avantage des lames étalon est qu'elles peuvent facilement être escamotées de la cavité, permettant l'alignement de la cavité OPO sans élément dispersif. Enfin, une lame étalon possède une transmission proche de 100 %, ce qui réduit le seuil de fluence permettant à l'OPO de laser, limitant ainsi les risques de dommages sur les cristaux.

Un des réglages consiste à ajuster le maximum de la courbe d'efficacité du cristal avec le maximum d'une frange de la lame étalon, et ce, pour chaque longueur d'onde. On note également la présence, dans chaque cavité, de deux miroirs  $M_1$  et  $M_2$  dont

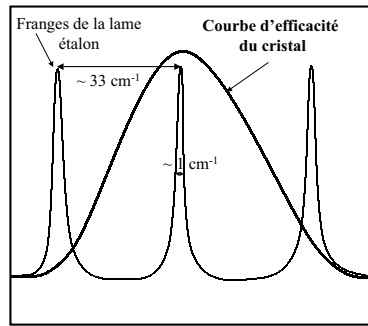


FIG. 1.8 – Courbe de gain du cristal et franges de la lame étalon.

la position est calibrée de manière à corriger la déviation du faisceau (due au passage de l'onde à travers un milieu biréfringent) en fonction de la longueur d'onde. Les rotations du cristal, de la lame étalon et des deux miroirs sont contrôlées par ordinateur.

### La cavité OPO infrarouge

Un cristal non linéaire de  $\text{LiNbO}_3$  de type I [6] permet de couvrir un domaine spectral allant de  $2500 \text{ cm}^{-1}$  à  $4000 \text{ cm}^{-1}$  (soit de  $4,0 \mu\text{m}$  à  $2,5 \mu\text{m}$ ) avec une puissance de  $30 \text{ mW}$  environ et une résolution de  $3 \text{ cm}^{-1}$  à  $\tilde{\nu} \simeq 3000 \text{ cm}^{-1}$ . La cavité est fermée pour le signal et l'idler est extrait de la cavité grâce aux deux miroirs  $M_1$  et  $M_2$ .

### La cavité OPO visible

Un cristal de BBO de type II [6] placé dans une cavité similaire à celle de l'OPO infrarouge permet de couvrir une large partie du domaine visible de  $450 \text{ nm}$  à  $710 \text{ nm}$ . La puissance de sortie est de  $25 \text{ mW}$  environ à  $630 \text{ nm}$  avec une résolution spectrale de  $3 \text{ cm}^{-1}$ . La cavité est fermée pour le signal qui est extrait de la cavité à travers le miroir de fond de cavité (éléments (6) figure 1.5) et par deux miroirs  $M_1$  et  $M_2$ .

On peut noter que les OPO ont une polarisation linéaire verticale.

Les longueurs des deux cavités OPO sont ajustables avec précision et possèdent les mêmes dimensions que celle du laser à  $\text{Nd}^{3+} : \text{YAG}$ , ce qui assure un pompage synchrone des deux cristaux. Le pompage se fait ainsi à basse intensité, ce qui permet

de préserver l'intégrité des cristaux. Un télescope (éléments (8) figure 1.5) placé en amont des deux cavités OPO permet de réduire la taille de la tache du faisceau dirigé vers les cristaux et de le rendre parallèle. Chaque télescope contient un filtrage spatial (lame de Cuivre : élément (7)) placé au foyer ce qui permet d'épurer le faisceau afin d'avoir une répartition spatiale de l'énergie la plus homogène possible. Les deux OPO infrarouge et visible possèdent la même structure temporelle car ils sont issus du même laser de pompe (voir le schéma de la figure 1.9).

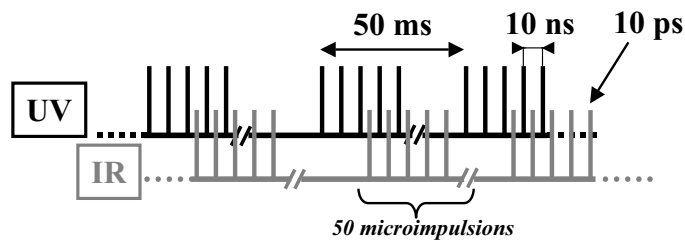


FIG. 1.9 – Structures temporelles des faisceaux IR et UV.

Selon le schéma spatial temporel utilisé pour les faisceaux IR et UV, il est possible d'observer les vibrations de l'état  $S_0$  ou  $S_1$ . Pour la spectroscopie de l'état fondamental, on applique d'abord l'infrarouge qui excite une transition vibrationnelle de  $S_0$  qui est ensuite sondé par l'UV décalé de quelques dizaines de ns (figure 1.10 (a) et (b)). Pour la spectroscopie de l'état  $S_1$ , l'UV prépare d'abord l'état excité  $S_1$  dans un état vibrationnel donné (en général  $v'=0$ ) (figure 1.10 (c) et (d)). L'IR en résonance avec une vibration de  $S_1$  porte ensuite le système dans un état vibrationnel supérieur de l'état excité, en général peu ou pas fluorescent (relaxations non radiatives).

Si les deux faisceaux IR et UV sont superposés, la structure en trains de microimpulsions des OPO fait qu'il y a toujours une microimpulsion UV avant et après chaque microimpulsion IR. Le retard entre deux microimpulsions IR et UV varie entre -5 ns et +5 ns (10 ns séparent deux microimpulsions d'un même train d'impulsions) et dépend de l'arrangement géométrique de l'expérience. Les spectres contiennent donc à la fois les vibrations de l'état fondamental et de l'état excité si celui-ci perdure suffisamment longtemps pour pouvoir absorber un photon infrarouge. Le fait que les deux OPO sont issus du même laser de pompe ne permet pas de décaler temporellement deux impulsions par un moyen électronique.



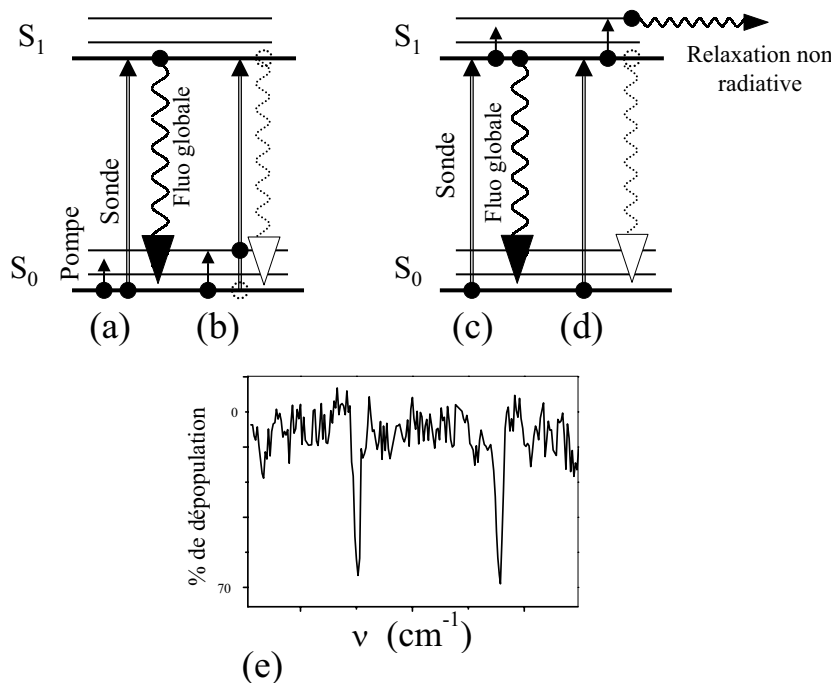


FIG. 1.10 – Représentation schématique des techniques pompe-sonde : spectroscopie vibrationnelle de l'état :

- $S_0$  (a) :  $h\nu_{IR}$  n'est pas en résonance avec une vibration de l'état  $S_0$  (b) l'IR excite une vibration, dépeuple l'état fondamental et entraîne une baisse de fluorescence.
- $S_1$  : (c) l'IR n'excite pas de vibration de  $S_1$  (d)  $h\nu_{IR}$  est en résonance avec une vibration de  $S_1$  et entraîne une baisse de fluorescence.
- (e) exemple d'un spectre de dépopulation.

Nous avons alors utilisé deux approches différentes selon la durée de vie de l'état sondé :

- Pour les espèces  $S_0$  et  $S_1$  à durée de vie longue ( $>100$  ns) :

On utilise deux lasers décalés **spatialement** et se propageant dans le même sens, et on utilise le déplacement des molécules ( $v = 1800 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) dans le jet. Dans le cas où le faisceau infrarouge se trouve en amont du faisceau ultraviolet, les espèces à l'état fondamental rencontrent d'abord le faisceau infrarouge et sont ensuite sondées par l'ultraviolet (figure 1.10 a et b). L'observation de la dépopulation de l'état fondamental est possible car elle persiste suffisamment longtemps pour être sondée par le faisceau UV. La configuration opposée schématisée figure 1.11 permet de peupler le niveau  $S_1$ , et, si sa durée de vie est supérieure à 100 ns, de privilégier l'observation des vibrations de cet état (figure 1.10 c et d) (en 100 ns, les molécules du jet

parcourent la distance de 0,2 mm).

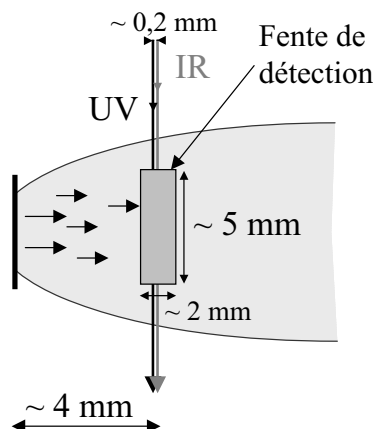


FIG. 1.11 – L'infrarouge est en amont de l'ultraviolet afin de favoriser l'observation de la dépopulation de l'état excité si celui-ci possède une durée de vie suffisamment longue ( $>100$  ns).

Cependant, les spectres vibrationnels obtenus dans ces conditions présentent en général des bandes résiduelles de  $S_0$  dont la dépopulation ne peut être totalement évitée (diamètre de la tache de l'UV :  $\sim 0,5$  mm et de l'IR :  $\sim 0,2$  mm).

- Pour les états de courte durée de vie ( $< 10$  ns) :

Si la durée de vie est plus courte ou comparable à l'écart entre deux microimpulsions (10 ns), la plupart des espèces dans l'état  $S_1$  ont le temps de se désexciter avant de rencontrer le faisceau IR. Dans le cas de systèmes à courte durée de vie, il est donc nécessaire de contrôler le retard entre les microimpulsions UV et IR. Une ligne à retard optique permet d'introduire un retard sur le trajet optique du faisceau visible et de contrôler la synchronisation des "peignes" (figure 1.9) IR et UV ; la position correspondant à un délai nul est déterminée par la génération de la somme des fréquences des deux faisceaux sur une lame de ZnS. Cette lame est placée au point de focalisation des deux faisceaux correspondant à l'intersection des lasers avec la zone froide du jet.

### 1.3.3 La détection

La détection se fait à angle droit comme nous l'avons décrit précédemment pour la spectroscopie électronique. Les axes du laser, du jet et de la détection sont perpendiculaires deux à deux. La fluorescence totale est détectée par un photomultiplicateur

(PM) Hamamatsu R2059 muni d'un filtre passe-bas et la détection est déclenchée par une photodiode rapide. Le signal est accumulé et moyenné sur l'ensemble de la macroimpulsion de l'OPO, à l'aide d'un oscilloscope Lecroy 9310 relié au PM et à un micro ordinateur. La même photodiode déclenche également l'ouverture de la vanne (General Valve). A cause de l'inertie mécanique (et du temps de propagation des espèces dans le jet), le signal d'ouverture de la vanne doit précéder le tir laser (j) d'environ 0,500 ms : un retard de 49,500 ms est fixé par rapport au tir précédent (i). Le temps d'ouverture de vanne est de l'ordre de 0,300 ms (voir le schéma 1.12).

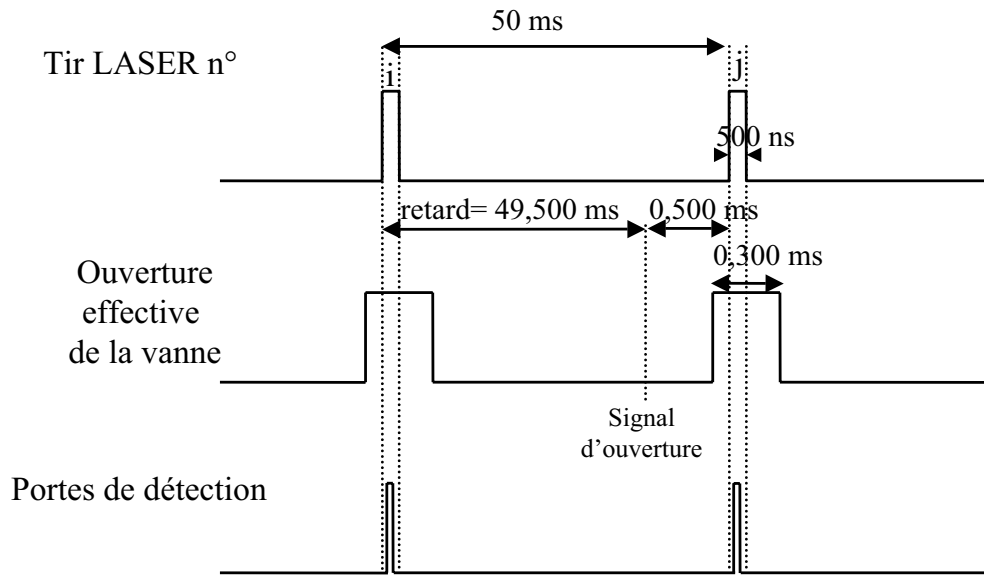


FIG. 1.12 – Signaux de déclenchements d'ouverture de la vanne et de la détection synchronisés avec l'OPO visible : un retard d'environ 49,500 ms est imposé entre le tir laser (i) et l'ouverture de la vanne (le signal d'ouverture de la vanne se fait environ 0,500 ms avant le tir laser suivant (j)). L'ouverture de vanne dure environ 0,300 ms. La détection est également déclenchée par le tir laser par une photodiode rapide.

# Bibliographie

- [1] “*Laser Spectroscopy. Basic concept and Instrumentation*” W. Demtröder  
Springer Series in Chemical Physics, **5**, Springer-Verlag, 1981.
- [2] “*Persistent Spectral Hole Burning of Molecular Clusters in a Supersonic Jet*”  
R. J. Lipert and S. D. Colson  
J. Chem. Phys. **93**, 3894–3896, 1989.
- [3] “*Size-Specific Infrared Spectra of Benzene-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> Clusters (n=1 through 7):  
Evidence for Noncyclic (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> Structures*” R. N. Pribble, and T. S. Zwier  
Science **265**, 75–79, 1994.
- [4] “*Vibrational spectroscopy of small-sized hydrogen-bonded clusters and their  
ions*”  
T. Ebata, A. Fujii and N. Mikami  
Int. Rev. Phys. Chem. **17**, 331–361, 1998.
- [5] “*Pumping picosecond optical parametric oscillators by a pulsed Nd: YAG laser  
mode locked using a nonlinear mirror*” A. A. Mani, L. Dreesen, P. Hollander,  
C. Humbert, Y. Caudano, P. A. Thiry, and A. Peremans  
Appl. Phys. Lett. **79**, 1945–1947, 2001.
- [6] “*Development of a two-color picosecond optical parametric oscillator, pumped  
by a Nd: YAG laser mode locked using a non linear mirror, for doubly-resonant  
sum frequency generation spectroscopy*” A. A. Mani, L. Dreesen, C. Humbert,  
P. Hollander, Y. Caudano, P. A. Thiry, and A. Peremans  
Surface Science **502-503**, 261–267, 2002.



---

## Chapitre 2

# Méthodes de calcul

Ces dernières années ont connu un développement important des moyens informatiques permettant d'effectuer des calculs de plus en plus "poussés". Ainsi, dans le cas de systèmes de petite taille, ces calculs sont de plus en plus précis grâce à l'emploi de bases de plus en plus grandes et de méthodes incluant le traitement de la corrélation (MP2, MP4, CCSD(T), etc.). Par ailleurs, l'étude de systèmes de taille relativement importante est à présent possible (par exemple en MP2 le système benzène/(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n = 1–3) [1] ou des biomolécules solvatées [2]). Ils permettent de définir la géométrie d'édifices moléculaires et de connaître leurs propriétés physico-chimiques. La combinaison des expériences et des calculs constitue un outil puissant pour l'étude des systèmes moléculaires. Dans notre cas, elle permet d'attribuer les espèces observées en jet à une structure en comparant les spectres vibrationnels expérimentaux et calculés. On peut distinguer deux familles de méthodes permettant de déterminer la structure et l'énergie d'un système :

- Les calculs semi-empiriques, qui nécessitent des données initiales (tels que dipôles, multipôles, polarisabilités).
- Les calculs *ab initio* ou de la fonctionnelle de la densité, qui ne demandent aucune donnée préalable (à part les coordonnées).

Dans ce qui suit, nous faisons une brève description du principe des calculs réalisés pour l'optimisation de la géométrie des systèmes étudiés et la simulation de leur spectre vibrationnel. On procède en deux étapes : dans un premier temps, une exploration globale de l'hypersurface du potentiel est effectuée à l'aide d'une méthode de calcul semi-empirique. Dans un second temps, on effectue une optimisation totale

des minima les plus stables et on détermine les fréquences harmoniques associées aux structures par une méthode DFT.

## 2.1 Calculs semi-empiriques

L'exploration de l'hypersurface de potentiel permet d'en déterminer les différents minima. Pour décrire la surface, nous avons choisi une méthode originale développée par P. Claverie [3] puis par V. Brenner et P. Millié. Elle est décrite en détail dans la thèse de V. Brenner [4]. Cette méthode repose sur un traitement de perturbation d'échange au second ordre et permet une décomposition formelle de l'énergie d'interaction en la somme de quatre composantes : électrostatique, polarisation, dispersion et répulsion.

- Le terme électrostatique (du premier ordre) correspond à la somme d'interactions multipôle-multipôle [5].
- Le terme de polarisation (du second ordre) est la somme des énergies de polarisation de chaque molécule due au champ électrique créé par les multipôles de toutes les autres molécules. Les polarisabilités sont obtenues à partir des polarisabilités expérimentales de liaisons.
- Les termes dispersion et dispersion-échange (du second ordre) sont évalués comme une somme de contributions atome-atome (calcul poussé jusqu'en  $\frac{C_{10}}{R^{10}}$ ).
- Le terme de répulsion (du premier ordre) est également une somme des contributions atome-atome. Il tient compte de la variation de la population électronique de l'atome ainsi que de son influence sur le rayon de van der Waals.

L'exploration de l'hypersurface de potentiel et la recherche des minima se fait par une méthode globale de type "recuit simulé" en faisant varier les six degrés de liberté intermoléculaires (trois angles d'Euler et trois translations) combinée à une méthode locale de type quasi-Newton d'optimisation des bassins d'attraction.

## 2.2 Calculs de la fonctionnelle de la densité

Nous devons par la suite avoir recours à des méthodes *ab initio* pour obtenir à un même niveau de théorie une optimisation de toutes les coordonnées inter et intramoléculaires du système et également pouvoir effectuer un calcul des fréquences harmoniques associées aux géométries précédemment déterminées. La taille des systèmes que nous désirons étudier ne nous permet pas l'utilisation de méthodes *ab initio* proprement dit (de type MP2). Nous avons donc utilisé la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory) pour une optimisation de la géométrie globale (incluant les paramètres intra- et intermoléculaires). Tous les calculs effectués ont été réalisés avec la fonctionnelle hybride B3LYP et la base standard 6-31G\*\* fournies par le logiciel GAUSSIAN 98 [6]. On obtient ainsi les fréquences harmoniques et l'énergie de liaison du système.

### 2.2.1 Fréquences harmoniques

Pour une géométrie donnée, les fréquences de vibration sont calculées dans l'approximation harmonique. Le calcul des fréquences permet d'obtenir l'énergie de point zéro (Zero Point Energy) qui correspond au niveau vibrationnel  $v=0$  (figure 2.1) et qui est prise en compte dans les calculs des énergie de liaison et de déformation. La ZPE correspond à la somme :

$$ZPE = \frac{1}{2} \sum_i h\nu_i \quad (2.1)$$

où  $\nu_i$  correspond au mode  $i$ .

$$D_0 = D_e - \frac{1}{2} \sum_i h\nu_i \quad (2.2)$$

### 2.2.2 Calcul de l'énergie de liaison

L'énergie de liaison d'un complexe constitué de deux molécules A et B correspond à la différence entre l'énergie du complexe AB et la somme des énergies des molécules qui le composent, dans leur géométrie d'équilibre :

$$E = E_{\{AB\}}^{AB} - (E_{\{A\}}^A + E_{\{B\}}^B) \quad (2.3)$$



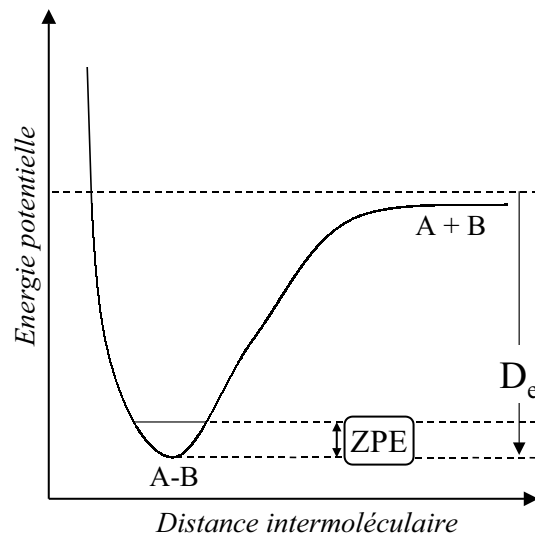


FIG. 2.1 – Schéma de la surface d'énergie potentielle.

où  $E_{\{AB\}}^{AB}$  est l'énergie du système calculée dans la base des Orbitales Atomiques (O.A.) réunies de A et B isolées,  $E_{\{A\}}^A$  et  $E_{\{B\}}^B$  les énergies de A et B dans leur géométrie d'équilibre et dans leur propre base d'O.A..

L'équation 2.3 ne peut être juste que si on travaille dans une base infinie, ce qui n'est jamais le cas. En effet, une molécule au sein d'un complexe profite d'une meilleure description du fait que chaque monomère peut "utiliser" les O.A. de son partenaire. L'énergie ainsi calculée est plus basse que si le calcul est effectué dans une base plus restreinte. Cela introduit une erreur sur le calcul de l'énergie de liaison du complexe appelée **Basis Set Superposition Error** (BSSE) et qu'il convient de corriger. Pour cela, on calcule les énergies totales respectives de A et B dans leur géométrie d'équilibre au sein du complexe :

- dans la base du complexe AB :  $E_{\{AB\}}^A$  et  $E_{\{AB\}}^B$
- dans la base de A (resp. B) :  $E_{\{A\}}^A$  (resp.  $E_{\{B\}}^B$ )

On calcule alors la valeur estimée de la BSSE (procédure de Boys et Bernardi [7]) introduite quand on passe à une base d'orbitales plus grande :

$$BSSE = (E_{\{AB\}}^A - E_{\{A\}}^A) + (E_{\{AB\}}^B - E_{\{B\}}^B) \quad (2.4)$$

On peut ainsi corriger l'énergie de liaison du complexe de la BSSE :

$$E_L = E_{\{AB\}}^{AB} - (E_{\{A\}}^A + E_{\{B\}}^B) - \mathbf{BSSE} \quad (2.5)$$

### 2.2.3 Energie de déformation

Au cours de cette thèse, nous avons été amenés à calculer l'énergie de déformation d'une molécule A lors de sa complexation. Elle est calculée de la manière suivante :

$$E_{def} = E_{\{A\}}^{A'} - E_{\{A\}}^A \quad (2.6)$$

Les énergies  $E_{\{A\}}^{A'}$  et  $E_{\{A\}}^A$  sont calculées dans la base d'O.A. de la molécule A dans la géométrie A' au sein du complexe et dans la géométrie d'équilibre quand elle est isolée. Ces calculs tiennent compte des ZPE.

### 2.2.4 Convention

Dans ce manuscrit, on parlera par défaut des énergies de liaison  $D_0$  corrigées de la BSSE. De plus, les fréquences harmoniques calculées citées dans le texte et réunies dans les tableaux ne sont pas corrigées pour l'anharmonicité ; la correction n'est prise en compte que pour les figures où sont comparés les spectres expérimentaux et calculés. On applique alors un facteur multiplicatif de l'ordre de 0,96 aux fréquences harmoniques calculées.



# Bibliographie

- [1] “*Theoretical Characterization of the Structures and Vibrational Spectra of Benzene-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n = 1–3) Clusters*” S. Y. Fredericks, K. D. Jordan, T. S. Zwier  
J. Phys. Chem. **100**, 7810–7821, 1996.
- [2] “*Theoretical Methods for the Description of the Solvent Effect in Biomolecular Systems* ” M. Orozco and F. J. Luque  
Chem. Rev. **100**, 4187–4226, 2000.
- [3] “*Intermolecular Interactions from Diatomics to Biopolymers*” P. Claverie  
B. Pullman (Ed.), Wiley, New York, 1978.
- [4] “*Modélisation des forces intermoléculaires et caractérisation des hypersurfaces d’énergie potentielle. Application à de petits agrégats de van der Waals*”  
V. Brenner  
Thèse de Doctorat de l’Université Paris XI n° d’ordre : 2849, 1993.
- [5] “*The exact multicenter multipolar part of a molecular charge distribution and its simplified representations*” F. Vigne-Mader, P. Claverie  
J. Chem. Phys. **88**, 4934, 1988.
- [6] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, W. G.; Montgomery, J. J. A.; Stratmann, E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres,

J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. Gaussian 98, Revision A. 7 Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, 1998.

- [7] “*The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors*” S. Boys, F. Bernardi Mol. Phys. **19**, 553, 1970.

## Partie II

## Résultats



# Chapitre 1

## Le (R/S)-2-naphtyl-1-éthanol

On présente dans ce chapitre les caractéristiques du chromophore (R/S)-2-naphtyl-1-éthanol (abrégé sous le nom de NapOH par la suite). Après l'avoir complexé à des molécules non chirales possédant des groupements  $-OH$ , nous l'avons ensuite utilisé comme agent discriminant pour des molécules chirales bifonctionnelles que sont les amino-alcools et des dérivés de l'acide lactique.

Le (R/S)-2-naphtyl-1-éthanol a déjà été largement employé dans notre équipe comme chromophore (le cycle aromatique naphthalène possède une transition  $S_0 \rightarrow S_1$  de type  $\pi-\pi^*$ ) et agent discriminant pour des énantiomères d'alcools, d'amino-alcools et de composés bicycliques [1, 2, 3, 4]. Il possède deux sites de complexation (figure 1.1) : un groupement  $-OH$  potentiellement donneur ou accepteur de liaison hydrogène et un cycle aromatique, faible accepteur de liaison hydrogène.

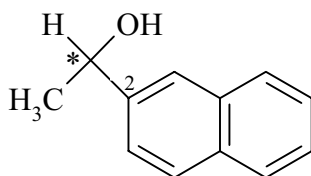


FIG. 1.1 – Formule du (R/S)-2-naphtyl-1-éthanol. Le carbone asymétrique est marqué d'un \*.

### 1.1 Spectroscopie électronique

Le spectre d'excitation de la fluorescence du chromophore dans la région de la transition origine  $S_0 \rightarrow S_1$  est présenté sur la figure 1.2. La transition  $0_0^0$  intense située



à  $31738\text{ cm}^{-1}$  (origine des énergies) est suivie de deux bandes d'intensité plus faible à  $+39\text{ cm}^{-1}$  et  $+78\text{ cm}^{-1}$ . Une quatrième bande moins intense que l'origine se trouve également à  $0_0^0 + 76\text{ cm}^{-1}$ . Des expériences de dépopulation UV–UV (hole burning) montrent que la transition  $0_0^0$  et les deux bandes à  $+39\text{ cm}^{-1}$  et  $+78\text{ cm}^{-1}$  sont issues du même état fondamental. Elles forment une progression vibrationnelle construite sur un mode de  $39\text{ cm}^{-1}$  attribué à une torsion de la chaîne. La bande à  $0_0^0 + 76\text{ cm}^{-1}$  n'apparaît pas clairement sur les spectres de hole burning ; on verra plus loin que, d'après les spectres de dépopulation IR–UV, cette bande est attribuée à la bande  $0_0^0$  d'un second isomère du (R/S)-2-naphtyl-1-éthanol.

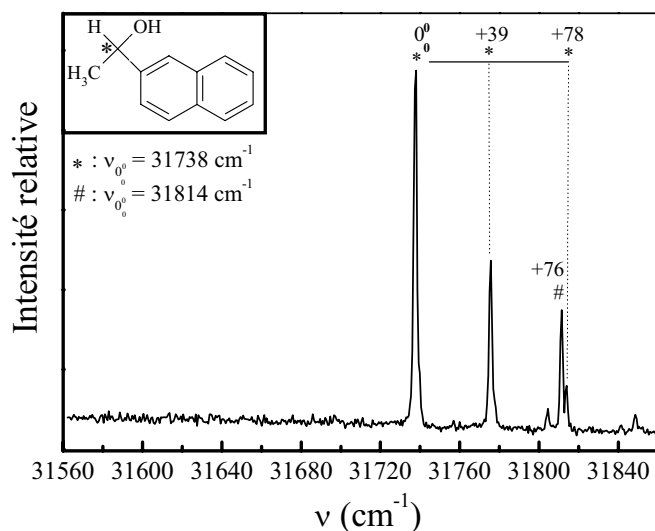


FIG. 1.2 – Spectre d'excitation de la fluorescence du NapOH en jet supersonique : les bandes marquées d'un \* sont attribuées au même isomère dont la transition  $0_0^0$  est à  $31738\text{ cm}^{-1}$ . La bande à  $31814\text{ cm}^{-1}$  marquée d'un # est attribuée à un second isomère du NapOH.

Les spectres d'excitation de fluorescence sont identiques pour un mélange racémique ou pour les énantiomères purs R ou S.

## 1.2 Spectroscopie de double résonance IR–UV

Des spectres de dépopulation IR–UV (figure 1.3) ont été enregistrés dans la région des fréquences de vibration O–H et C–H quand la sonde est fixée sur les transitions à  $31738\text{ cm}^{-1}$  et à  $31814\text{ cm}^{-1}$ . Les fréquences observées sont regroupées dans le tableau 1.1.

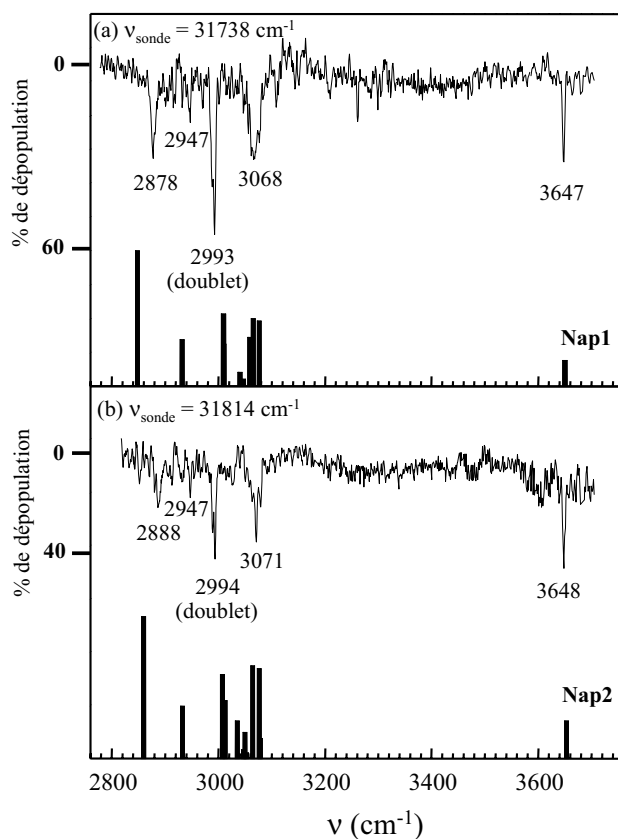


FIG. 1.3 – Spectres de double résonance IR–UV du NapOH enregistrés pour la sonde fixée sur les transitions à  $31738\text{ cm}^{-1}$  (spectre (a)) et à  $31814\text{ cm}^{-1}$  (spectre (b)). Les spectres calculés (B3LYP/6-31G\*\*) de Nap1 et Nap2 sont corrigés par le facteur multiplicatif 0,96 et sont représentés par des barres sur les spectres (a) et (b) respectivement.

Le spectre infrarouge (a) de la figure 1.3 est obtenu pour une sonde fixée sur la transition origine la plus intense. On observe dans la région des vibrations O–H une bande fine d’intensité moyenne à  $3647\text{ cm}^{-1}$ . Cette valeur est comparable à celle mesurée à  $3649\text{ cm}^{-1}$  en cellule, en phase gazeuse [25]. Elle est également très proche de la fréquence O–H du benzylalcool ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{--CH}_2\text{OH}$ ) observée à  $3650\text{ cm}^{-1}$  [6] ou encore du 1-phényléthanol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{--CHCH}_3\text{OH}$ ) observée à  $3647\text{ cm}^{-1}$  [7]. Dans la région des vibrations C–H, le spectre présente un multiplet non résolu et centré à  $3068\text{ cm}^{-1}$ . En cellule, une bande intense est observée au même endroit. Des vibrations apparaissent également à plus basse énergie sous la forme de trois bandes intenses (un doublet à  $2993\text{ cm}^{-1}$  et une bande un peu plus faible à  $2878\text{ cm}^{-1}$ ) et d’une bande faible (à  $2947\text{ cm}^{-1}$ ).

Lorsque la sonde est fixée sur la transition à  $31814\text{ cm}^{-1}$ , on obtient le spectre infrarouge (b) de la figure 1.3. On observe une forte ressemblance avec le spectre précédent : la fréquence d'élongation O–H apparaît à  $3648\text{ cm}^{-1}$ , valeur identique, dans les limites de l'incertitude, à celle de l'espèce précédente. Dans la région des vibrations C–H, on retrouve un multiplet à  $3071\text{ cm}^{-1}$  et un doublet intense à  $2994\text{ cm}^{-1}$  ainsi qu'une faible bande à  $2947\text{ cm}^{-1}$  ; ces fréquences sont identiques à celles de l'isomère décrit précédemment.

On remarque néanmoins une légère différence ; la bande de plus basse fréquence apparaît à  **$2888\text{ cm}^{-1}$**  au lieu de  **$2878\text{ cm}^{-1}$**  pour le spectre précédent. Cette observation montre qu'il s'agit bien de deux isomères du NapOH. Dans la suite de la discussion, nous appelons isomères 1 et 2 les espèces dont les transitions origines sont observées à  $31738\text{ cm}^{-1}$  et à  $31814\text{ cm}^{-1}$  respectivement.

### 1.3 Etude théorique

Les deux isomères de NapOH doivent être semblables puisque leurs fréquences d'élongation O–H ne diffèrent pas d'une conformation à l'autre : des calculs de fonctionnelle de la densité (DFT/B3LYP dans la base standard 6-31G\*\*) montrent qu'il existe deux isomères (notés Nap1 et Nap2) de même énergie, qui ne diffèrent que par une rotation de  $180^\circ$  du groupe naphthalène autour de l'axe  $C_2-C^*$ . C'est précisément la position en 2 sur le cycle naphthalène qui, conjuguée à la gêne stérique occasionnée par la chaîne, donne lieu à deux conformations. La barrière à l'isomérisation est calculée à  $4,6\text{ kcal.mol}^{-1}$ . Ce type d'isomérisation a également été observée pour l'acide 6-méthoxy-2-naphtyl-propionique (Naproxène®) dont nous avons étudié la spectroscopie (article [8] en annexe).

Les fréquences calculées sont citées dans le texte et dans les tableaux sans correction pour l'anharmonicité. Le facteur correctif est en revanche appliqué pour les spectres calculés présentés avec les spectres expérimentaux afin de faciliter la comparaison. Les fréquences et les intensités (regroupées dans le tableau 1.1) sont très similaires pour Nap1 et Nap2. La différence de conformation entre ces deux isomères se manifeste au niveau de la vibration d'élongation  $C^*-H$  : la fréquence est calculée à  $2967\text{ cm}^{-1}$  pour le premier et à  $2979\text{ cm}^{-1}$  pour le second, ce qui correspond à la tendance observée expérimentalement pour l'isomère 1 ( $2878\text{ cm}^{-1}$ ) et l'isomère 2 ( $2888\text{ cm}^{-1}$ ). Dans le tableau 1.1, nous avons donc comparé l'isomère calculé Nap1

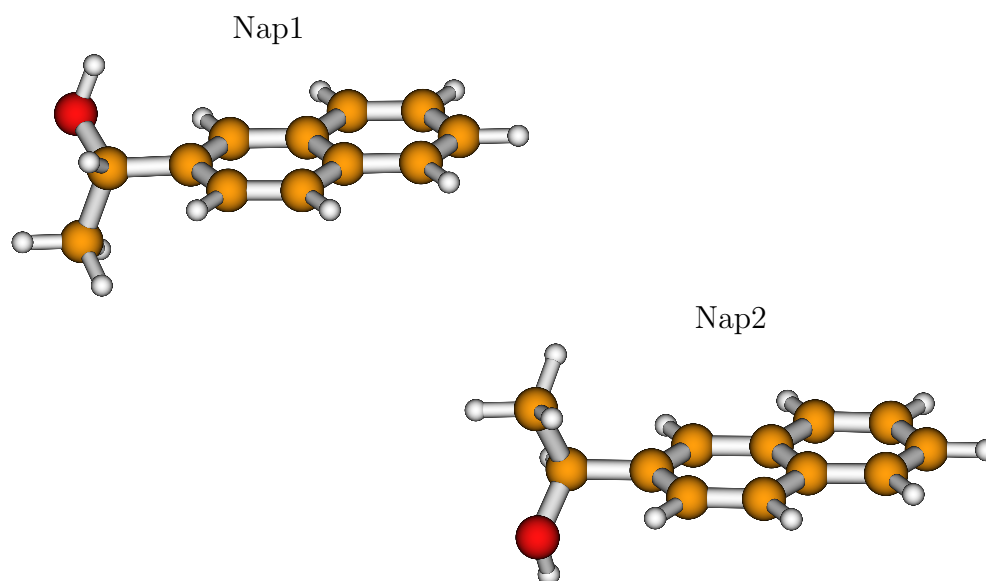


FIG. 1.4 – Les deux isomères du (*S*)-NapOH: Nap1 et Nap2. Ils diffèrent par une rotation de  $180^\circ$  du groupe naphthalène autour de l'axe  $C_2-C^*$  (où  $C_2$  est le carbone du cycle aromatique porteur du groupement  $-C^*HOH-CH_3$ ).

à l'isomère 1 observé majoritairement et Nap2 à l'isomère 2. Le NapOH existe donc sous deux formes isomères :

- La première, initialement nommée isomère 1 correspond à la transition  $0_0^0$  qui se trouve à  $31738\text{ cm}^{-1}$  et est attribuée au conformère Nap1.
- La transition  $0_0^0$  moins intense située à  $31814\text{ cm}^{-1}$  (isomère 2) est attribuée à Nap2.

Le doublet observé sur le spectre de l'isomère 1 à  $2993\text{ cm}^{-1}$  ( $2994\text{ cm}^{-1}$  pour l'isomère 2) est attribué aux modes d'élongation asymétriques  $\nu(\text{CH}_3)_a$  et  $\nu(\text{CH}_3)_{a'}$ . La bande peu intense située à  $2947\text{ cm}^{-1}$  ( $2947\text{ cm}^{-1}$  pour l'isomère 2) est attribuée au mode symétrique  $\nu(\text{CH}_3)_s$ . Enfin, la fréquence d'élongation O–H est calculée à  $3802\text{ cm}^{-1}$  et  $3805\text{ cm}^{-1}$  pour les isomères Nap1 et Nap2 respectivement. Après correction par le facteur 0,96, on obtient les valeurs  $3650\text{ cm}^{-1}$  et  $3653\text{ cm}^{-1}$  qui sont en très bon accord avec les fréquences expérimentales  $3647\text{ cm}^{-1}$  et  $3648\text{ cm}^{-1}$ . Les spectres infrarouge calculés de Nap1 et Nap2 reproduisent de manière satisfaisante les résultats expérimentaux.

La durée de vie de l'état  $S_1$  (niveau  $0^0$ ) de l'isomère 1 à été mesurée à 45 ns [9] et ne permet pas l'observation de la vibration O–H de l'état  $S_1$  dans nos conditions expérimentales.

	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{CH}_3)_a$	$\nu(\text{CH}_3)_s$	$\nu(\text{C}^*\text{H})$
<b>isomère 1</b> (exp.)	3647	2993	2947	2878
<b>Nap1</b> (calc.)	3802 (11)	3136/3135 (18/31)	3054 (20)	2967 (58)
<b>isomère 2</b> (exp.)	3648	2994	2947	2888
<b>Nap2</b> (calc.)	3805 (13)	3138/3133 (20/29)	3055 (18)	2979 (49)

Tableau 1.1 – *Fréquences harmoniques (en  $\text{cm}^{-1}$ ) et intensités des transitions vibrationnelles (entre parenthèses en  $\text{km.mol}^{-1}$ ) calculées par la méthode de la DFT (B3LYP/6-31G\*\*) des deux isomères Nap1 et Nap2. Elles sont comparées aux fréquences expérimentales (en  $\text{cm}^{-1}$ ) des isomères 1 et 2.*

---

## Chapitre 2

### Complexes du

### (R/S)-2-naphtyl-1-éthanol avec le méthanol et l'eau

Avant d'étudier la structure de complexes entre molécules chirales, nous nous sommes tout d'abord intéressés à des systèmes "modèles" mettant en jeu des molécules monofonctionnelles comme l'eau et le méthanol, de petite taille et capables d'établir des liaisons hydrogène, afin d'étudier les caractéristiques de la liaison hydrogène dans des systèmes simples.

#### 2.1 Complexes (R/S)-2-naphtyl-1-éthanol/ $(\text{CH}_3\text{OH})_{n=1,2}$

Le complexe du NapOH avec le méthanol fournit un système modèle pour les interactions du NapOH avec un alcool monofonctionnel.

##### 2.1.1 Spectroscopie électronique

Le spectre d'excitation du mélange NapOH/ $\text{CH}_3\text{OH}$  dans la région de la transition  $0_0^0$   $S_0 \rightarrow S_1$  du NapOH se trouve sur la figure 2.1. Ce spectre présente de nombreuses bandes de part et d'autre de la transition origine du chromophore la plus intense. Les bandes situées à  $-55 \text{ cm}^{-1}$  et  $-43 \text{ cm}^{-1}$  de l'origine sont très intenses. Cette intensité est due à un allongement de la durée de vie de l'état excité du complexe (environ 150 ns) par rapport à celle du niveau  $0^0$  du NapOH (45 ns). La

complexation modifie non seulement les énergies des états mais aussi leurs voies de désexcitation radiatives et non radiatives (déclins de fluorescence). Dans le cas des dérivés du naphthalène, il a été montré qu'un allongement de la durée de vie correspond à une augmentation du rendement quantique de fluorescence associé à une diminution des processus non radiatifs (passage à l'état triplet).

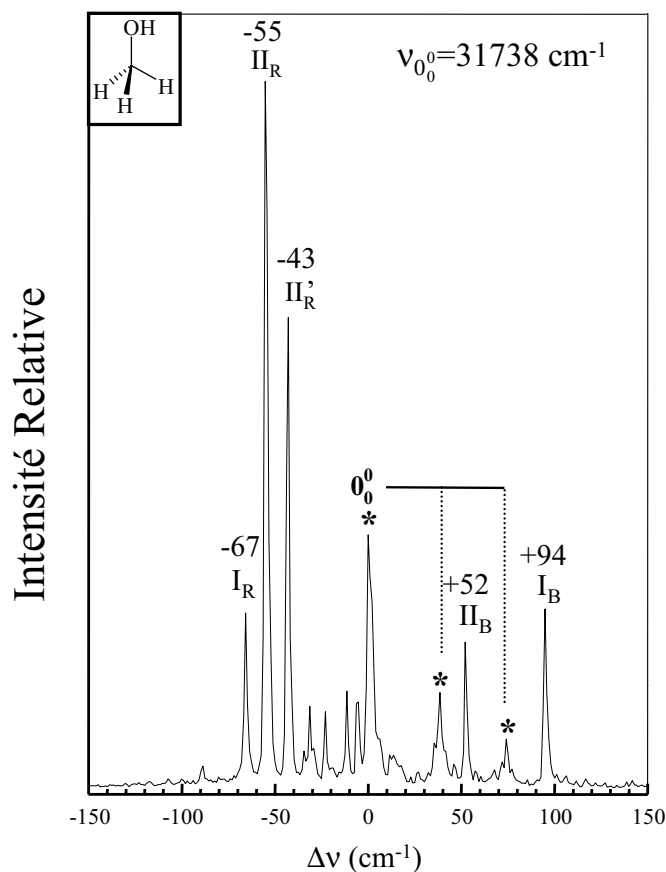


FIG. 2.1 – Spectre d'excitation de la fluorescence du mélange (R)-NapOH/CH<sub>3</sub>OH dans la région de la transition 0<sub>0</sub><sup>0</sup> du NapOH (31738 cm<sup>-1</sup>) qui est prise comme origine des énergies. Les bandes du chromophore sont marquées d'un \*. Les bandes du complexe NapOH/(CH<sub>3</sub>OH)<sub>n=1,2</sub> sont notées I<sub>R</sub>, I<sub>B</sub>, II<sub>R</sub>, II'<sub>R</sub> et II<sub>B</sub>.

La variation linéaire de l'intensité avec la pression partielle de méthanol des bandes à -67 cm<sup>-1</sup> (I<sub>R</sub>) et +94 cm<sup>-1</sup> (I<sub>B</sub>) de la transition 0<sub>0</sub><sup>0</sup> du NapOH indique qu'il s'agit de complexes **1:1**. L'évolution quadratique des bandes à -55 cm<sup>-1</sup> (II<sub>R</sub>), -43 cm<sup>-1</sup> (II'<sub>R</sub>) et +52 cm<sup>-1</sup> (II<sub>B</sub>) montre qu'elles sont dues à des complexes **1:2**. Ces observations sont confirmées plus loin par les spectres infrarouge. On note que les spectres infrarouge enregistrés en fixant la sonde sur les bandes à -43 cm<sup>-1</sup> (II'<sub>R</sub>) et à -55 cm<sup>-1</sup> (II<sub>R</sub>) sont identiques et correspondent à la même espèce (le spectre

obtenu en fixant la sonde sur la raie  $\Pi'_R$  n'est pas montré).

## 2.1.2 Spectroscopie de double résonance IR–UV

Les spectres infrarouge des complexes 1:1 et 1:2 sont reportés sur les figures 2.2 et 2.3 respectivement. Ils ont été enregistrés en superposant les faisceaux infrarouge et ultraviolet dans la région froide du jet et sont donc susceptibles de contenir les contributions de  $S_0$  et de  $S_1$ .

### Les complexes 1:1

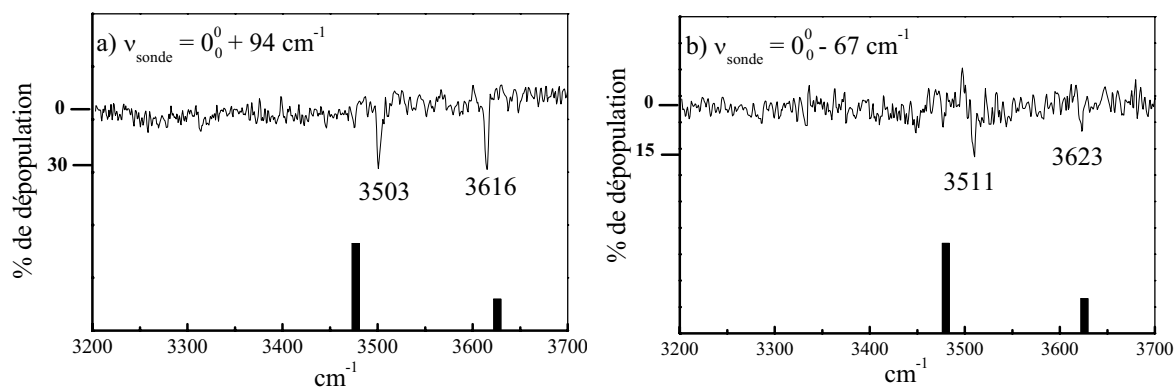


FIG. 2.2 – Spectres de double résonance IR–UV des complexes  $\text{NapOH}/(\text{CH}_3\text{OH})_{n=1}$  pour la sonde fixée sur :

(a) la bande à  $\nu_{exc} = 0_0^0 + 94 \text{ cm}^{-1}$  ( $I_B$ )

(b) la bande à  $\nu_{exc} = 0_0^0 - 67 \text{ cm}^{-1}$  ( $I_R$ )

Les spectres calculés des complexes  $\text{Nap}2_D/\text{CH}_3\text{OH}_A$  et  $\text{Nap}1_D/\text{CH}_3\text{OH}_A$  sont représentés par des barres sur les spectres (a) et (b) respectivement.

(a) Complexe  $I_B$  à  $\nu_{exc} = 0_0^0 + 94 \text{ cm}^{-1}$

Sur le spectre (a) de la figure 2.2, on peut voir deux bandes intenses à  $3503 \text{ cm}^{-1}$  et  $3616 \text{ cm}^{-1}$  dans le domaine des fréquences caractéristiques des élongations de type O–H( $\cdots$ O) et O–H( $\cdots\pi$ ) respectivement.

(b) Complexe  $I_R$  à  $\nu_{exc} = 0_0^0 - 67 \text{ cm}^{-1}$

Sur le spectre (b) de la figure 2.2, on retrouve deux bandes d'élongation O–H à  $3511 \text{ cm}^{-1}$  et  $3623 \text{ cm}^{-1}$  : le premier groupement hydroxyle est impliqué dans une liaison hydrogène de type OH $\cdots$ O et le second dans une liaison de type OH $\cdots\pi$ .



Ces complexes  $I_B$  et  $I_R$  présentent chacun deux bandes vibrationnelles O–H ce qui confirme la stœchiométrie 1:1 des complexes étudiés. Leurs spectres infrarouge sont semblables mais distincts. Ceci montre que les raies sondées appartiennent à des complexes 1:1 différents.

### Les complexes 1:2

(a) *Complexe  $II_B$  à  $\nu_{exc} = \theta_0^0 + 52 \text{ cm}^{-1}$*

Le spectre (a) de la figure 2.3 présente des bandes associées à des élongations  $\nu(\text{OH})$  de deux types : un multiplet composé de bandes à  $3376 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3407 \text{ cm}^{-1}$  (faible) et  $3425 \text{ cm}^{-1}$  qui se situe dans la région des vibrations O–H( $\cdots\text{O}$ ) et à plus haute énergie, on observe une bande à  $3588 \text{ cm}^{-1}$  dans la région des vibrations de type O–H( $\cdots\pi$ ).

(b) *Complexe  $II_R$  à  $\nu_{exc} = \theta_0^0 - 55 \text{ cm}^{-1}$*

Le spectre (b) de la figure 2.3, obtenu pour des faisceaux IR et UV superposés, présente un dédoublement de toutes les raies par rapport au spectre précédent : une structure en doublets se trouve dans le domaine des vibrations O–H( $\cdots\text{O}$ ) à  $3371/3389 \text{ cm}^{-1}$  et  $3419/3434 \text{ cm}^{-1}$ , et un doublet isolé à  $3582/3593 \text{ cm}^{-1}$  dans le domaine des vibrations O–H( $\cdots\pi$ ). Le nombre de vibreurs O–H est donc de six, alors qu'on n'en attend que trois pour un complexe 1:2. La durée de vie longue (160 ns) de ce complexe nous permet de supposer que le spectre est la superposition des vibrations O–H de l'état  $S_0$  et de  $S_1$ . Nous avons donc enregistré des spectres en décalant spatialement le laser pompe du laser sonde, comme décrit dans la partie expérimentale. Quand le faisceau ultraviolet est en amont de l'infrarouge pour favoriser la dépopulation de l'état  $S_1$ , la composante de plus haute énergie diminue pour chacun des doublets (bandes à  $3389 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3434 \text{ cm}^{-1}$  et  $3593 \text{ cm}^{-1}$ ), tandis que les composantes de plus basse énergie persistent (à  $3371 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3419 \text{ cm}^{-1}$  et  $3582 \text{ cm}^{-1}$ ). L'effet inverse est observé quand on déplace le faisceau infrarouge en amont de l'ultraviolet pour favoriser la dépopulation de l'état  $S_0$ . Ces observations nous permettent donc de conclure que les vibrations à  $3371 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3419 \text{ cm}^{-1}$  et  $3582 \text{ cm}^{-1}$  correspondent aux modes d'élongation O–H dans l'état  $S_0$  et les bandes observées à  $3389 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3434 \text{ cm}^{-1}$  et  $3593 \text{ cm}^{-1}$  à ceux de l'état  $S_1$ .

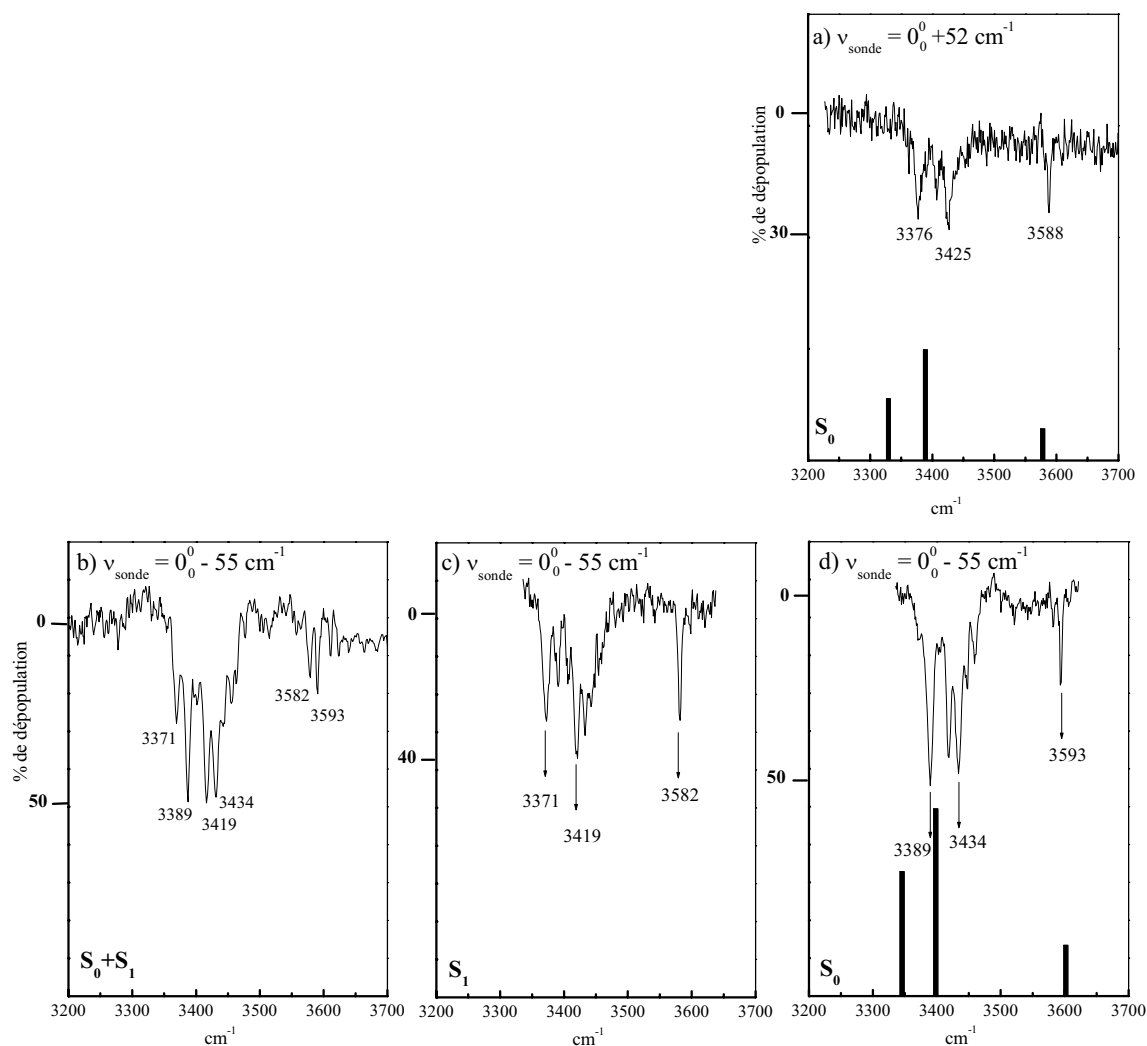


FIG. 2.3 – Spectres de double résonance des complexes  $\text{NapOH}/(\text{CH}_3\text{OH})_{n=2}$ . Le spectre (a) est enregistré pour la sonde fixée sur la bande à  $\nu_{exc} = 0_0^0 + 52 \text{ cm}^{-1}$  de  $\text{II}_B$ . Pour les spectres (b), (c) et (d), la sonde est fixée sur la bande à  $\nu_{exc} = 0_0^0 - 55 \text{ cm}^{-1}$  de  $\text{II}_R$ . Le spectre (b) est enregistré avec l'UV et l'IR superposés, le spectre (c) avec l'UV en amont de l'IR et le spectre (d) avec l'IR en amont de l'UV. Les spectres calculés (sous forme de barres) de  $\text{Nap2}/(\text{CH}_3\text{OH})_2$  (pont) et de  $\text{Nap1}/(\text{CH}_3\text{OH})_2$  (pont) figurent sur les spectres (a) et (d) respectivement.

La présence de trois vibrations O–H associées à trois groupements hydroxyle différents confirme l'attribution des bandes II à des complexes 1:2. De plus, les complexes  $\text{II}_B$  et  $\text{II}_R$  correspondent à deux isomères distincts puisque leurs fréquences d'élongation O–H sont différentes.

### 2.1.3 Etude théorique

Les calculs décrits dans cette section ont été réalisés dans notre équipe par Katia Le Barbu-Debus. Leur confrontation avec les résultats expérimentaux permet de déduire les structures des complexes observés en jet. L'existence des deux formes isomères du chromophore (Nap1 et Nap2) a été prise en compte dans les calculs. Les énergies de dissociation  $D_e$  et  $D_0$  calculées par différentes méthodes (DFT et MP2) sont regroupées dans le tableau 2.1.3. On emploie dans la discussion les valeurs  $D_0$  obtenues avec la méthode de la fonctionnelle de la densité, incluant la corrections de la BSSE (Basis Set Supperposition Error) et la ZPE (Zero Point Energy).

	DFT		MP2	
	$D_e$	$D_0$	$D_e$	$D_0$
<b>Complexes 1:1</b>				
<b>Nap1<sub>D</sub>/CH<sub>3</sub>OH<sub>A</sub>*</b>	<b>5,3</b>	<b>3,8</b>	<b>6,5</b>	<b>5,0</b>
Nap1 <sub>A</sub> /CH <sub>3</sub> OH <sub>D</sub> *	4,8	3,3	5,4	3,8
<b>Nap2<sub>D</sub>/CH<sub>3</sub>OH<sub>A</sub>*</b>	<b>5,4</b>	<b>3,8</b>	<b>6,6</b>	<b>5,1</b>
<b>Complexes 1:2</b>				
<b>Nap1/(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub> (pont)</b>	<b>14,3</b>	<b>11,2</b>	<b>16,5</b>	<b>13,4</b>
Nap1/(CH <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub> (cycle)	14,9	11,2	15,4	11,8
<b>Nap2/(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub> (pont)</b>	<b>14,7</b>	<b>11,7</b>	<b>16,3</b>	<b>13,2</b>
Nap2/(CH <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub> (cycle)	15,4	11,9	15,0	11,5

Tableau 2.1 – *Energies (en kcal.mol<sup>-1</sup>)  $D_e$  et  $D_0$  incluant la correction de la BSSE des complexes 1:1 et 1:2 les plus stables du NapOH avec le méthanol pour différentes méthodes: DFT et MP2.*

*La ZPE utilisée pour l'énergie de dissociation  $D_0$  en MP2 est celle calculée avec la méthode DFT.*

*\* Pour les complexes 1:1, l'indice D signifie "Donneur" et l'indice A "Accepteur". Les valeurs correspondant aux structures des complexes observés expérimentalement sont en gras.*

On rappelle que les fréquences calculées sont citées dans le texte et dans les tableaux sans correction par le facteur correctif (0,96). Le facteur correctif est appliqué pour les spectres calculés présentés avec les spectres expérimentaux afin de faciliter la

comparaison.

### Les complexes 1:1

Deux types de structure ont été calculés pour les complexes 1:1 selon que le donneur de liaison hydrogène est le NapOH ou le méthanol. Les complexes où le méthanol est donneur peuvent être éliminés car ils présentent une vibration O–H libre de faible intensité localisée sur le groupe OH du NapOH (non modifiée par rapport à celle du NapOH isolé, voir le tableau 2.2), ce qui n’a pas été observé expérimentalement. Dans ce qui suit, nous ne discuterons donc que des **complexes où le NapOH est donneur**.

Les géométries des complexes construits à partir de Nap1 ou Nap2 sont similaires et quasi isoénergétiques. Leur énergie relative varie selon la méthode employée. Dans ce qui suit, on décrit les structures des complexes calculées (paramètres du tableau 2.1.3) et les déplacements théoriques de leurs fréquences par rapport à celles des molécules isolées. Les fréquences calculées sont rassemblées dans le tableau 2.2. Puis on comparera les spectres infrarouge expérimentaux avec les spectres calculés.

#### *(a) Complexes avec Nap1 :*

Le complexe le plus stable ( $D_0 = 3,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) est présenté sur la figure 2.4 (a). Le chromophore (donneur) établit une liaison hydrogène  $\text{OH} \cdots \text{O}$  vers l’oxygène du méthanol (accepteur) dont le groupement OH est dirigé vers le cycle aromatique du chromophore, donnant lieu à une interaction de type  $\text{OH} \cdots \pi$ . Cette structure “pontée” est similaire à celle des complexes benzylalcool/(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> [6] et 1-phényléthanol/(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> [7]. La distance  $\text{O}_{\text{NapOH}} \cdots \text{O}$  caractéristique de la liaison hydrogène est de 2,85 Å, identique à la valeur calculée pour le 1-phényléthanol/(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> au même niveau de théorie. Les angles caractérisant la conformation de la chaîne latérale ne sont presque pas modifiés par la complexation. Les deux fréquences de vibration O–H calculées correspondent à des transitions intenses et déplacées vers les basses énergies : la fréquence d’élongation O–H de Nap1 est déplacée de 177 cm<sup>-1</sup> du fait de son interaction  $\text{OH} \cdots \text{O}$  avec l’oxygène du méthanol et celle du méthanol est abaissée de 46 cm<sup>-1</sup>. Les intensités des transitions vibrationnelles de Nap1 et du méthanol sont respectivement multipliées par 30 et 10 environ quand on passe des molécules isolées au complexe.

*(b) Complexes avec Nap2:*

Le complexe le plus stable ( $D_0 = 3,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) est présenté sur la figure 2.4 (b). Deux vibrations intenses tout a fait comparables à celles obtenues pour le complexe construit à partir de Nap1 ont été calculées ; leurs fréquences sont déplacées vers les basses énergies de  $183 \text{ cm}^{-1}$  et  $46 \text{ cm}^{-1}$  respectivement par rapport aux fréquences calculées de Nap2 et du méthanol isolés et les intensités des transitions vibrationnelles sont respectivement multipliées par 30 et 10 environ.

*(c) Attribution:*

Qu'il s'agisse de systèmes avec la forme Nap1 ou Nap2, les calculs donnent des spectres infrarouge identiques. La comparaison des spectres calculés et expérimentaux (figure 2.2) ne permet donc pas d'attribuer une structure aux complexes responsables des bandes  $I_R$  et  $I_B$  ; on propose de se baser sur le déplacement de la transition  $S_0 \rightarrow S_1$  de chacun des deux complexes. Ainsi, il semble raisonnable d'attribuer les transitions observées aux complexes avec la forme Nap1 ou Nap2 dont la transition  $0_0^0$  est la plus proche. On attribue la bande  $I_R$  située à  $-67 \text{ cm}^{-1}$  de la bande  $0_0^0$  associée à Nap1 à la structure  $\text{Nap1}_D/\text{CH}_3\text{OH}_A$ . La bande  $I_B$  à  $+18 \text{ cm}^{-1}$  de la bande  $0_0^0$  de Nap2 peut être attribuée à la structure  $\text{Nap2}_D/\text{CH}_3\text{OH}_A$ . Le déplacement vers les hautes ou basses énergies de la transition électronique  $S_0 \rightarrow S_1$  dépend de l'équilibre entre les forces électrostatiques et les forces de dispersion à l'état fondamental et à l'état excité au sein du complexe. On s'aperçoit ici que les transitions électroniques des deux complexes présentent des déplacements de signes opposés. Une diminution de l'énergie de transition par rapport au chromophore isolé indique une stabilisation plus importante de l'état  $S_1$  par rapport à l'état  $S_0$ , souvent due à l'augmentation des forces de dispersion à l'état excité. Pour des complexes où des interactions  $\text{OH} \cdots \pi$  sont en jeu, on observe souvent un déplacement de la transition  $S_0 \rightarrow S_1$  vers les hautes énergies, ce qui correspond à un affaiblissement de la liaison hydrogène à l'état excité, non compensé par l'augmentation des forces de dispersion. C'est par exemple le cas des complexes benzylalcool/ $(\text{H}_2\text{O})_1$  ( $+55 \text{ cm}^{-1}$ ) [6], 1-phényléthanol/ $(\text{H}_2\text{O})_1$  ( $+52 \text{ cm}^{-1}$ ) [7], benzène/ $(\text{CH}_3\text{OH})_1$  ( $+44 \text{ cm}^{-1}$ ) ou benzène/ $(\text{H}_2\text{O})_1$  ( $+50 \text{ cm}^{-1}$ ) [10] dont les énergies de transition  $S_0 \rightarrow S_1$  sont plus grandes que celle du chromophore isolé (déplacement indiqué entre parenthèses).

On peut comparer les déplacements expérimentaux et calculés  $\Delta\nu(\text{OH})_{\text{NapOH}} = \nu(\text{OH})_{\text{NapOHcomplexé}} - \nu(\text{OH})_{\text{NapOHlibre}}$  des fréquences d'élongation O–H du NapOH dans le complexe par rapport à la molécule isolée (et de même pour le méthanol). On note  $\Delta\nu(\text{OH})_{\text{NapOH}}$  et  $\Delta\nu(\text{OH})_{\text{CH}_3\text{OH}}$  les déplacements relatifs au NapOH et au méthanol. Pour le complexe  $\text{I}_R$ , les déplacements expérimentaux  $\Delta\nu(\text{OH})_{\text{NapOH}} = -136$  et  $\Delta\nu(\text{OH})_{\text{CH}_3\text{OH}} = -58 \text{ cm}^{-1}$  correspondent aux déplacements calculés pour  $\text{Nap1}_D/\text{CH}_3\text{OH}_A$  -177 et  $-46 \text{ cm}^{-1}$  respectivement. De même, pour le complexe  $\text{I}_B$ , on observe expérimentalement les déplacements  $\Delta\nu(\text{OH})_{\text{NapOH}} = -145$  et  $\Delta\nu(\text{OH})_{\text{CH}_3\text{OH}} = -65 \text{ cm}^{-1}$  dont les valeurs calculées pour  $\text{Nap2}_D/\text{CH}_3\text{OH}_A$  sont -183 et  $-46 \text{ cm}^{-1}$  respectivement. Les déplacements expérimentaux sont donc plus importants pour le complexe construit à partir de Nap2 et cette tendance est reproduite par les calculs, ce qui va dans le sens de notre attribution.

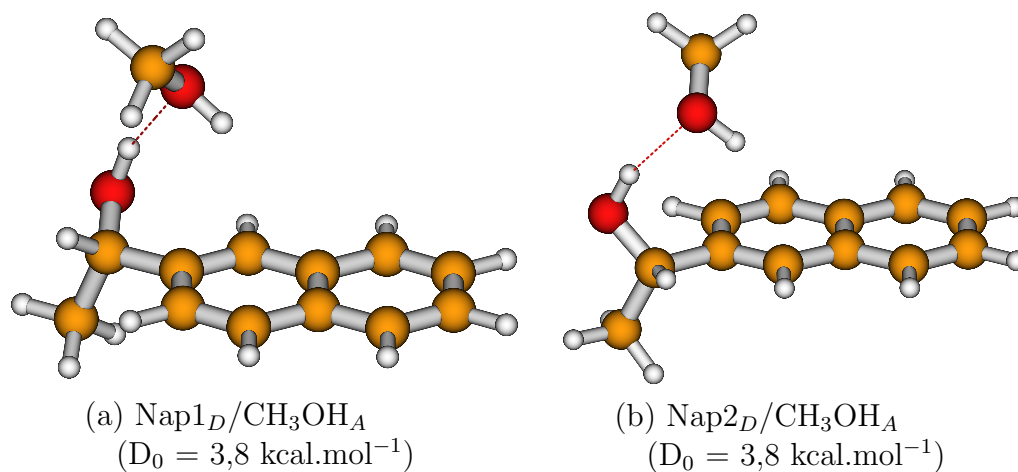


FIG. 2.4 – Structures 1:1 pontées.

### Les complexes 1:2

Les structures 1:2 les plus stables sont de deux types. Les structures pontées, où le dimère du méthanol est accepteur de liaison hydrogène et donneur vers le cycle aromatique, sont les plus stables. Il existe également des structures en cycle où chacun des trois groupements OH est à la fois accepteur et donneur de liaison hydrogène comme c'est le cas pour le trimère de méthanol [11]. Cependant, ces dernières structures ne présentent pas de vibration dans la région des élongations O–H( $\cdots\pi$ ) (voir le tableau 2.2 où le complexe  $\text{Nap1}/(\text{CH}_3\text{OH})_2$  (cycle) est donné comme exemple) comme on l'observe expérimentalement. On ne considèrera donc

que les structures pontées pour l'attribution des complexes 1:2 observés. Ce type de complexe ponté a été également observé pour les agrégats benzylalcool/(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> [6] et 1-phényléthanol/(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> [7]. Les structures calculées avec Nap1 et Nap2 sont quasi isoénergétiques, ce qui rend nécessaire la comparaison des spectres expérimentaux avec les spectres calculés pour pouvoir effectuer l'attribution.

(a) Complexes avec Nap1 :

Le complexe le plus stable ( $D_0 = 11,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) possède la structure **pontée** représentée figure 2.6 (a). Le groupe OH libre au sein du dimère de méthanol est en interaction avec le cycle aromatique et sa fréquence d'élongation est diminuée de  $65 \text{ cm}^{-1}$ . Deux modes couplés correspondent aux élongations O–H délocalisées sur les groupements OH du NapOH et du méthanol. Afin de pouvoir évaluer les déplacements de leurs fréquences, on compare la fréquence la plus haute à celle du OH lié dans le dimère isolé de méthanol (représenté figure 2.5) et la fréquence la plus basse est comparée à celle du chromophore isolé. Les fréquences sont abaissées de  $317 \text{ cm}^{-1}$  et  $134 \text{ cm}^{-1}$  par rapport à Nap1 et au dimère du méthanol isolés respectivement.

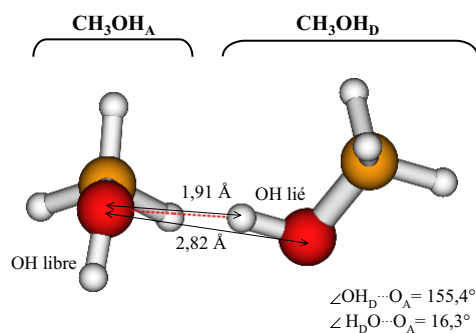


FIG. 2.5 – Dimère de méthanol (*B3LYP/6-31G\*\**).

L'insertion d'une seconde molécule de méthanol dans la structure pontée Nap1<sub>D</sub>/CH<sub>3</sub>OH<sub>A</sub> conduit à un raccourcissement de la distance  $\text{O}_{\text{NapOH}} \cdots \text{O}$  de  $0,08 \text{ \AA}$ . De même, la complexation du dimère du méthanol (représenté figure 2.5) avec le chromophore induit un raccourcissement de la distance  $\text{O} \cdots \text{O}$  intra dimère par rapport au dimère isolé de  $0,06 \text{ \AA}$  ( $2,76 \text{ \AA}$  contre  $2,82 \text{ \AA}$ ). On observe donc un **effet coopératif** qui se manifeste par un raccourcissement des liaisons hydrogène ; une

liaison hydrogène entre un donneur et un accepteur est renforcée par la formation d'une deuxième liaison hydrogène entre une des deux premières espèces et un troisième partenaire. On remarque que les intensités des transitions vibrationnelles sont globalement plus intenses que dans les molécules isolées.

(b) *Complexes avec Nap2:*

On obtient avec Nap2 le même type de structure et de vibrations ( $D_0 = 11,7$  kcal.mol $^{-1}$ ) (figure 2.6 (b)). La fréquence calculée de l'élongation O-H( $\cdots\pi$ ) du méthanol est plus basse de 90 cm $^{-1}$  que celle du groupe OH libre du dimère de méthanol isolé. Les fréquences des deux modes couplés sont abaissées de 337 cm $^{-1}$  et 144 cm $^{-1}$  par rapport à Nap2 et au dimère du méthanol isolés respectivement.

(c) *Attribution:*

Les complexes pontés avec Nap1 et Nap2 ont des fréquences assez proches et il est a priori difficile d'attribuer une structure aux complexes observés expérimentalement d'après leurs spectres infrarouge. On propose de se baser, comme pour les complexes 1:1, sur le déplacement de la transition électronique  $0_0^0$  du complexe par rapport à celle du chromophore. Ainsi, les complexes  $\text{II}_R$  et  $\text{II}_B$  sont attribués aux complexes pontés mettant en jeu Nap1 et Nap2 respectivement. Les énergies des transitions  $0_0^0$  des complexes  $\text{II}_R$  et  $\text{II}_B$  sont diminuées de 55 cm $^{-1}$  et de 24 cm $^{-1}$  par rapport à celles de Nap1 et de Nap2 respectives.

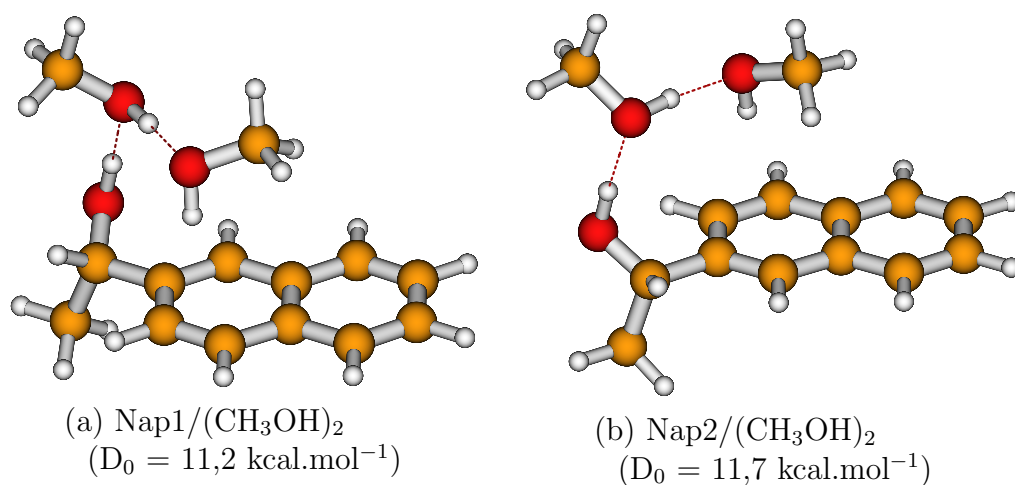


FIG. 2.6 – Structures 1:2 pontées.

Les spectres calculés sont comparés aux spectres expérimentaux sur la figure 2.3.



L'attribution qui vient d'être faite nous permet de discuter des fréquences expérimentales et de leurs déplacements dus à la complexation.

Pour le complexe  $II_B$ , la bande observée à  $3588\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à l'élongation  $O-H(\cdots\pi)$  du méthanol, ce qui représente une diminution de  $96\text{ cm}^{-1}$  par rapport à la fréquence d'élongation du groupe OH libre du dimère du méthanol [11, 12]; pour le complexe 1:1, cette diminution est de  $65\text{ cm}^{-1}$ . Une interaction  $OH\cdots\pi$  plus forte dans le complexe 1:2 peut s'expliquer par une géométrie plus favorable que dans le complexe 1:1 où le méthanol est plus éloigné du cycle. L'affaiblissement de la vibration OH est également dû à l'effet coopératif qui renforce le pouvoir donneur du groupe OH du méthanol. Les deux bandes observées à  $3376\text{ cm}^{-1}$  et  $3425\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux modes couplés  $O-H(\cdots O)$  délocalisés sur les groupes OH du NapOH et du méthanol qui lui est lié. On compare la fréquence la plus haute à celle de l'élongation du OH lié dans le dimère de méthanol et la fréquence la plus basse à celle du NapOH isolé. Les fréquences d'élongation  $O-H$  observées sont respectivement déplacées de  $272\text{ cm}^{-1}$  et de  $149\text{ cm}^{-1}$  par rapport aux valeurs des molécules isolées. Enfin, la bande de faible intensité à  $3407\text{ cm}^{-1}$  peut être due à une vibration de l'état  $S_1$  ou à une résonance de Fermi.

La bande  $II_R$  est attribuée au complexe  $Nap1/(CH_3OH)_2$ . De même que pour le complexe  $II_B$ , on a pu attribuer la bande à  $3593\text{ cm}^{-1}$  au mode d'élongation  $O-H(\cdots\pi)$ , dont la fréquence est plus basse de  $91\text{ cm}^{-1}$  que celle du groupement OH libre du dimère du méthanol. Ce déplacement est plus important que dans le complexe 1:1 dont la fréquence est diminuée de  $58\text{ cm}^{-1}$  par rapport à celle du monomère de méthanol. On en déduit que dans ce cas également, l'addition d'une molécule de solvant permet au méthanol d'interagir plus fortement avec celui-ci mais engendre aussi un effet coopératif qui accentue son caractère donneur. Ce complexe possède aussi deux fréquences observées à  $3389\text{ cm}^{-1}$  et  $3582\text{ cm}^{-1}$ . On compare la plus haute à celle du OH lié du dimère de méthanol et la plus basse à celle du chromophore isolé. Elles sont déplacées par rapport aux molécules isolées de  $258\text{ cm}^{-1}$  et  $140\text{ cm}^{-1}$ .

Enfin, on peut remarquer que dans le complexe 1:2 avec Nap2, les déplacements des fréquences expérimentales vers les basses énergies sont plus importants que pour le complexe avec Nap1. Cette tendance a été mise en évidence précédemment pour les complexes 1:1. De plus, les calculs rendent également compte de cette légère

différence qui existe entre les complexes avec Nap1 et Nap2. Ces observations apportent une confirmation supplémentaire à l'attribution des complexes impliquant l'isomère Nap1 aux bandes de plus basse énergie que la transition  $0_0^0$  de ce chromophore.

Espèces	Expérimental		Calculs DFT (B3LYP/6-31G**) Type de mode			
	$\nu_{exp}$	$\Delta\nu_{exp}$	$\nu_{théo}$	$\Delta\nu_{théo}$	Intensité	Type de mode
CH <sub>3</sub> OH	3681 [13]	—	3823	—	13	O-H
(CH <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub>	3574 [12] 3684 [12]	— —	3674 3817	— —	370 26	O-H(···O) CH <sub>3</sub> OH <sub>D</sub> O-H libre CH <sub>3</sub> OH <sub>A</sub>
Nap1 (Nap2)	3647 (3648)	—	3802 (3805)	—	11 (13)	O-H
Nap1 <sub>D</sub> /((CH <sub>3</sub> OH) <sub>A</sub> (ponté))	3511 3623	-136 -58	3625 3777	-177 -46	341 132	O-H(···O) Nap1 O-H(···π) CH <sub>3</sub> OH
Nap2 <sub>D</sub> /((CH <sub>3</sub> OH) <sub>A</sub> (ponté))	3503 3616	-145 -65	3622 3777	-183 -46	330 119	O-H(···O) Nap2 O-H(···π) CH <sub>3</sub> OH
Nap1 <sub>A</sub> /((CH <sub>3</sub> OH) <sub>D</sub> )	3511 3623	-170 -24	3665 3800	-158 -2	357 22	O-H(···O) CH <sub>3</sub> OH O-H libre Nap1
Nap1/((CH <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub> (ponté))	3389 3434	-258 -140	3485 3540	-317 -134	547 824	O-H(···O)* Nap1 O-H(···O)* CH <sub>3</sub> OH <sub>D</sub>
Nap2/((CH <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub> (ponté))	3593 3376	-91 -272	3752 3468	-65 -337	223 554	O-H(···π) CH <sub>3</sub> OH <sub>A</sub> O-H(···O)* Nap2
Nap1/((CH <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub> (cycle))	3425 3588 3389 3434 3593	-149 -96 -258 -250 +19	3530 3727 3480 3554 3590	-144 -90 -322 -263 -84	992 284 162 668 705	O-H(···O)* CH <sub>3</sub> OH <sub>D</sub> O-H(···π) CH <sub>3</sub> OH <sub>A</sub> O-H(···O)* Nap1 O-H(···O)* CH <sub>3</sub> OH <sub>A</sub> O-H(···O)* CH <sub>3</sub> OH <sub>D</sub>

Tableau 2.2 – Fréquences de vibration O–H expérimentales et harmoniques calculées (en  $\text{cm}^{-1}$ ) du méthanol, du dimère de méthanol et des complexes avec le NapOH (modes associés décrits dans la dernière colonne). Les intensités calculées sont en  $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$ .  $\Delta\nu = \nu_{\text{complexe}} - \nu_{\text{isolé}}$  représente le déplacement de la fréquence d'élongation O–H par rapport à la valeur dans la molécule isolée (en  $\text{cm}^{-1}$ ) indiquée. Les modes couplés sont indiqués par un \*. Les structures observées sont en gras.

## 2.2 Complexe (R/S)-2-naphtyl-1-éthanol/(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>

Nous avons également étudié le complexe du NapOH avec l'eau. Ces études, bien que moins complètes pour des raisons expérimentales que celles menées avec le méthanol, conduisent à des conclusions similaires.

### 2.2.1 Spectroscopie électronique

Lorsque de l'eau est ajoutée au flux d'hélium, on observe un spectre d'excitation de la fluorescence beaucoup plus simple qu'avec le méthanol; une bande intense apparaît du côté des basses énergies de la transition  $0_0^0$  du NapOH (figure 2.7). Des études en fonction de la pression ont montré que l'intensité de cette bande varie de manière quadratique avec la pression partielle d'eau, ce qui montre qu'il s'agit d'un complexe 1:2. L'étude des spectres infrarouge va permettre par la suite de confirmer cette hypothèse. Nous n'avons pas observé de bande intense correspondant à un complexe 1:1.

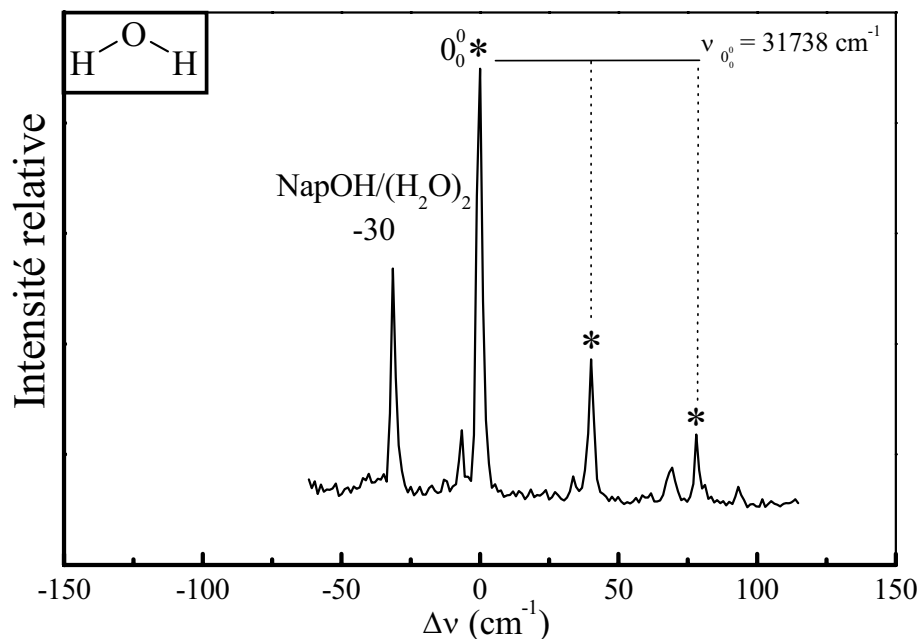


FIG. 2.7 – Spectre d'excitation de la fluorescence du mélange NapOH/H<sub>2</sub>O. Les bandes du NapOH sont marquées d'un \*, dont la transition  $0_0^0$  est prise comme origine des énergies.

## 2.2.2 Spectroscopie de double résonance IR–UV

Les trois spectres vibrationnels de la figure 2.8 ont été obtenus pour différentes configurations des faisceaux laser.

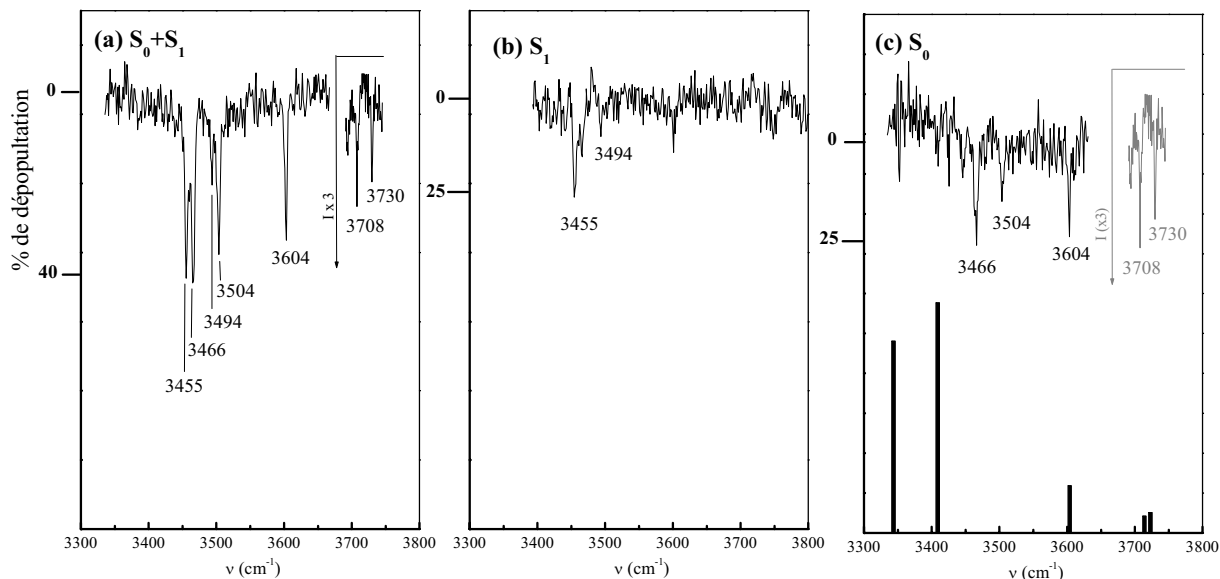


FIG. 2.8 – Spectres de dépopulation IR–UV enregistrés pour la sonde fixée sur la bande  $\text{NapOH}/(\text{H}_2\text{O})_2$  à  $-30 \text{ cm}^{-1}$  de la transition  $0_0^0$  du  $\text{NapOH}$  avec (a) l'IR et l'UV superposés, (b) l'UV en amont de l'IR et (c) l'IR en amont de l'UV. Le spectre vibrationnel calculé est représenté sous forme de barres avec le facteur correctif 0,96.

Le spectre (a), où les deux faisceaux sont superposés, contient à la fois les bandes de vibration de  $S_0$  et de  $S_1$ . On observe une structure en doublets à  $3455/3466 \text{ cm}^{-1}$  et  $3494/3504 \text{ cm}^{-1}$  ainsi que trois bandes isolées à  $3604 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3708 \text{ cm}^{-1}$  et  $3730 \text{ cm}^{-1}$ . Pour identifier les bandes provenant de l'état  $S_1$ , le faisceau ultraviolet est déplacé en amont de l'infrarouge (spectre (b)) : on observe alors la diminution de l'intensité des composantes de plus grande fréquence des doublets ainsi que des trois bandes isolées. On en conclut que les deux bandes restantes à  $3455 \text{ cm}^{-1}$  et  $3494 \text{ cm}^{-1}$  proviennent de l'état  $S_1$ . Afin de confirmer cette hypothèse, on place les faisceaux dans la configuration opposée : le spectre (c) ainsi obtenu présente une nette diminution des composantes des doublets de plus basse énergie confirmant leur attribution à des transitions de l'état  $S_1$ , tandis que les cinq bandes à  $3466 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3504 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3604 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3708 \text{ cm}^{-1}$  et  $3730 \text{ cm}^{-1}$  sont attribuées à des vibrations de l'état  $S_0$ . Nous n'avons pas observé les contreparties de ces trois dernières vibrations pour l'état  $S_1$  : peut-être sont-elles trop peu intenses pour être observées. La présence des

cinq bandes vibrationnelles confirme l'attribution de la bande sondée à un complexe 1:2 avec l'eau qui comporte cinq vibrateurs OH. Nous avons regroupé les valeurs expérimentales dans le tableau récapitulatif 2.3.

Pour la suite de la discussion, nous rappelons la géométrie du dimère de l'eau (sur la figure 2.9) et distinguons les deux molécules qui le composent : la première, notée  $W_D$ , est donneur de liaison hydrogène. Elle comporte un groupement OH libre dont la fréquence est mesurée à  $3735\text{ cm}^{-1}$  et un groupement OH lié impliqué dans la liaison hydrogène  $\text{OH}\cdots\text{O}$  et dont la fréquence est mesurée à  $3601\text{ cm}^{-1}$ . La seconde partie vers laquelle s'effectue la liaison hydrogène est notée  $W_A$  (A pour accepteur). Les vibrations des deux groupes OH sont couplées en un mode symétrique et anti-symétrique qui corrélient avec les modes de l'eau libre  $\nu_1(\text{s})$  et  $\nu_3(\text{as})$ . De ces deux modes, seul le mode  $\nu_3(\text{as})$  a été observé expérimentalement à  $3745\text{ cm}^{-1}$  [11, 16], le mode  $\nu_1(\text{s})$  est trop faible pour être observé en infrarouge mais est estimée d'après [16] à  $3660\text{ cm}^{-1}$ .

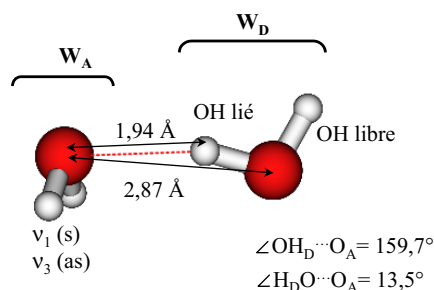


FIG. 2.9 – Représentation schématique du dimère de l'eau. Le mode  $\nu_1(\text{s})$  n'a pas été observé [11, 16].

### 2.2.3 Etude théorique

Afin d'identifier la structure du complexe observé, nous avons effectué le même type de calcul que pour les complexes avec le méthanol. La transition électronique du complexe  $\text{NapOH}/(\text{H}_2\text{O})_2$  apparaît à plus basse énergie que la transition  $0_0^0$  attribuée à Nap1, dans la région spectrale où se situe le complexe  $\text{Nap1}/(\text{CH}_3\text{OH})_2$ . Il est donc tentant d'attribuer ce complexe à un complexe avec Nap1. Les calculs ont ainsi été réalisés avec cette conformation du NapOH. Nous avons alors calculé deux sortes de structure : pontée ( $D_0 = 10,7\text{ kcal.mol}^{-1}$ ) et cyclique ( $D_0 = 9,9\text{ kcal.mol}^{-1}$ ). Nous

pouvons écarter l'hypothèse d'une structure cyclique, car les spectres infrarouge présentent une bande à  $3604\text{ cm}^{-1}$  qui, comme dans le cas du complexe avec le méthanol, indique l'existence d'une interaction de type  $\text{OH}\cdots\pi$ . Le complexe observé a donc été attribué à la structure pontée représentée sur la figure 2.10. Le spectre infrarouge calculé est comparé au spectre expérimental sur la figure 2.8 (c) et les fréquences calculées sont reportées dans le tableau 2.3.

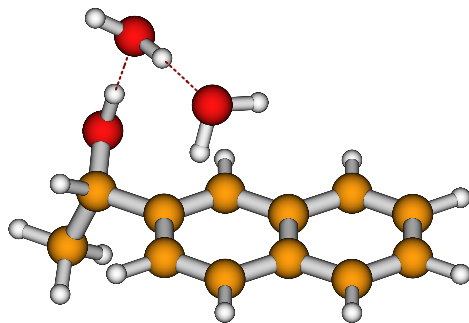


FIG. 2.10 – Structure pontée du complexe  $\text{NapOH}/(\text{H}_2\text{O})_2$ .

La structure pontée met en jeu des groupements OH libres ou impliqués dans des interactions de type  $\text{OH}\cdots\pi$  et  $\text{OH}\cdots\text{O}$ . Les vibrations  $\text{O-H}(\cdots\text{O})$  sont couplées et donnent lieu à des modes délocalisés sur le groupes OH du NapOH et de la partie  $W_D$  du dimère de l'eau. On compare la fréquence la plus haute à celle de l'élongation  $\text{O-H}$  lié du dimère de l'eau isolé et la fréquence la plus basse à celle du chromophore isolé. Les fréquences calculées de ces modes délocalisés sont plus basses de  $319\text{ cm}^{-1}$  et  $140\text{ cm}^{-1}$  que celles des molécules isolées. Expérimentalement, ces déplacements ne sont que de  $181$  et  $97\text{ cm}^{-1}$ . Les fréquences calculées des modes d'élongation localisés sur la partie  $W_A$  du dimère de l'eau sont diminuées de  $38$  et  $30\text{ cm}^{-1}$  respectivement par rapport au dimère isolé à cause des interactions de type  $\text{OH}\cdots\pi$ . Expérimentalement, la fréquence du mode antisymétrique  $\nu_3(\text{as})$  du dimère de l'eau est déplacée de  $37\text{ cm}^{-1}$  par l'interaction  $\text{OH}\cdots\pi$ . Si on considère la valeur estimée de  $3660\text{ cm}^{-1}$  [16] pour le mode  $\nu_1(\text{s})$  du dimère de l'eau, alors expérimentalement, on observe un déplacement de la fréquence d'élongation  $\text{O-H}$  de  $56\text{ cm}^{-1}$ . Enfin, la fréquence de vibration du groupe  $-\text{OH}$  libre de  $W_D$  n'est diminuée que de  $2\text{ cm}^{-1}$  et expérimentalement elle est abaissée de  $5\text{ cm}^{-1}$ .

La distance  $\text{OH}\cdots\text{O}$  intra dimère du complexe est raccourcie par rapport au dimère isolé de  $0,13\text{ \AA}$ . Un tel raccourcissement a été observé dans le cas des complexes avec le méthanol. Cela a été attribué à l'existence d'effets coopératifs au sein

du complexe.

Les intensités des vibrations O–H calculées dans le complexe sont toutes supérieures à celles des molécules isolées. Par exemple, le mode  $\nu_1$  qui, dans le dimère de l'eau isolé est très faible (10 km.mol<sup>-1</sup>), voit son intensité augmenter suffisamment sous l'effet de la complexation (d'un facteur 10) pour qu'il soit observé.

On remarque que les calculs sont en moins bon accord avec les valeurs expérimentales que dans les cas des complexes avec le méthanol. De manière générale, l'anharmonicité est souvent plus importante dans les complexes hydratés ; cela a par exemple été observé dans les systèmes hydratés du 1-phényléthanol [7], du benzyl alcool [6] ou du N-phényl formamide [17] où les calculs ne reproduisent pas correctement les fréquences observées expérimentalement.



Espèces	Expérimental		Calculs DFT (B3LYP/6-31G**)		
	$\nu_{exp}$	$\Delta\nu_{exp}$	$\nu_{théo}$	Intensité	Type de mode
H <sub>2</sub> O	3652 [15]	—	3801	1	$\nu_1(s)$ O-H
	3756 [15]	—	3915	20	$\nu_3(as)$ O-H
(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	3601 [16]	—	3691	238	O-H( $\cdots$ O) $W_D$
	3660** [16]	—	3792	10	$\nu_1(s)$ O-H libres $W_A$
	3735 [16]	—	3880	46	O-H libre $W_D$
	3745 [18]	—	3899	47	$\nu_3(as)$ O-H libres $W_A$
	3647 (3648)	—	3802 (3805)	11 (13)	O-H
Nap1/(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (ponté)	3466	-181	3483	481	O-H( $\cdots$ O)* Nap1
	3504	-97	3551	577	O-H( $\cdots$ O)* $W_D$
	3604	-56	3754	118	O-H( $\cdots\pi$ ) $W_A$
	3708	-37	3869	42	O-H( $\cdots\pi$ ) $W_A$
	3730	-5	3878	51	O-H libre $W_D$
	3466	-181	3446	202	O-H( $\cdots$ O)* Nap1
Nap1/(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (cycle)	3504	-156	3548	469	O-H( $\cdots$ O)* $W_A$
	3604	+3	3592	466	O-H( $\cdots$ O)* $W_D$
	3708	-27	3851	48	O-H libre $W_D$
	3730	-15	3870	63	O-H libre $W_A$

Tableau 2.3 – Fréquences de vibration O-H expérimentales et harmoniques calculées (en  $cm^{-1}$ ) de l'eau, du dimère de l'eau et des complexes avec le NapOH (modes associés décrits dans la dernière colonne). Les intensités calculées sont en  $km.mol^{-1}$ .  $\Delta\nu = \nu_{complexe} - \nu_{isolé}$  représente le déplacement de la fréquence d'élongation O-H par rapport à sa valeur dans la molécule isolée (en  $cm^{-1}$ ) indiquée. \*\* valeur estimée [16]. Les modes couplés sont indiqués par un \*. La structure associée au complexe observé en jet est en gras.

## 2.3 Discussion

### 2.3.1 Effets de la complexation

On vient de voir que les structures calculées des complexes préservent globalement les géométries du dimère de l'eau et du méthanol, et renforcent même la liaison hydrogène qui assure leur cohésion.

#### Renforcement de la liaison $\text{OH}_{\text{NapOH}} \cdots \text{O}$

Dans les complexes avec le méthanol, l'addition d'une seconde molécule de solvant induit un effet coopératif qui se manifeste au niveau de l'élongation O–H du NapOH. En effet, dans les complexes 1:2, les fréquences d'élongation  $\text{O–H}_{\text{NapOH}}(\cdots\text{O})$  sont plus basses en énergie que dans les complexes 1:1. On remarque également que la fréquence d'élongation  $\text{O–H}_{\text{NapOH}}(\cdots\text{O})$  est diminuée de  $258 \text{ cm}^{-1}$  quand celui-ci interagit avec le dimère du méthanol alors qu'avec le dimère de l'eau elle est déplacée de  $181 \text{ cm}^{-1}$ . On peut expliquer ces observations par le fait que le méthanol possède un caractère accepteur et donneur de proton meilleur que celui de l'eau, ce qui induit des déplacements de fréquences plus importants.

#### Renforcement de la liaison intra dimère

On a pu également observer qu'une molécule de NapOH en interaction avec le dimère du méthanol ou de l'eau renforce la liaison hydrogène intra dimère. On remarque que la diminution de la fréquence de vibration intra dimère  $\text{O–H}(\cdots\text{O})$  est plus importante dans le cas du dimère du méthanol ( $\Delta\nu = -140 \text{ cm}^{-1}$ ) que dans le cas du dimère de l'eau ( $\Delta\nu = -97 \text{ cm}^{-1}$ ). Ceci se reflète dans la structure des complexes. Les paramètres structuraux intra dimères ainsi que leurs variations par rapport aux dimères isolés sont rassemblés dans le tableau 2.4. Sous l'effet de la complexation, on observe de manière générale un raccourcissement des distances  $\text{O}_D \cdots \text{O}$  et  $\text{OH}_D \cdots \text{O}$  et ainsi qu'une ouverture de l'angle  $\angle \text{OH}_D \cdots \text{O}$ . Les liaisons hydrogène sont plus linéaires au sein des complexes et donc plus fortes que dans les dimères isolés. La différence la plus frappante entre les deux complexes ne se situe pas au niveau de la valeur absolue de l'angle  $\angle \text{OH}_D \cdots \text{O}$  intra dimère (qui est de  $175,1^\circ$  pour  $\text{Nap1}/(\text{H}_2\text{O})_2$  ou  $176,4^\circ$  pour  $\text{Nap1}/(\text{CH}_3\text{OH})_2$ ), mais concerne sa variation par rapport au dimère isolé ( $+21,3^\circ$  dans le cas du méthanol et seulement  $+15,4^\circ$  dans

le cas de l'eau). Le renforcement de la liaison intra dimère est plus important dans le cas du complexe avec le méthanol, où l'angle s'ouvre plus que dans le complexe avec l'eau, ce qui est compatible avec les déplacements des fréquences observés.

	(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	Nap1/(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub>	Nap1/(CH <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub>
O <sub>D</sub> ···O <sub>A</sub> (Å)	2,87	2,79 (-0,08)	2,82	2,77 (-0,05)
OH <sub>D</sub> ···O <sub>A</sub> (Å)	1,94	1,81 (-0,13)	1,91	1,78 (-0,13)
∠OH <sub>D</sub> ···O <sub>A</sub> (°)	159,7	175,1 (+15,4)	155,4	176,4 (+21,3)

Tableau 2.4 – Paramètres structuraux intra dimères dans les complexes pontés Nap1/(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> et Nap1/(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub> et dans les dimères isolés de l'eau et de méthanol (calculs de DFT (B3LYP/6-31G\*\*)). Les indices A et D sont relatifs à la partie Accepteur ou Donneur du dimère. Les valeurs entre parenthèses correspondent à la différence entre la valeur du paramètre  $p$  dans le complexe et la valeur dans le dimère isolé :  $\Delta p = p_{\text{complexe}} - p_{\text{dimère}}$ .

### 2.3.2 Effets de la taille du cycle et de la chaîne latérale du NapOH

#### Complexes hydratés

On propose ici d'étudier le rôle du cycle aromatique en comparant le complexe NapOH/(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> et celui impliquant le 1-phényléthanol qui a été étudié précédemment [7]. Ce chromophore possède la même chaîne latérale que le NapOH dont il ne diffère que par la taille de son cycle aromatique. Les molécules de 1-phényléthanol (PetOH) et de NapOH possèdent la même fréquence de vibration O–H (3647 cm<sup>-1</sup>). Nous avons regroupé dans le tableau 2.5 les fréquences d'élongation O–H observées dans NapOH/(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> et nous les avons comparées à celles observées dans PetOH/(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. Leurs fréquences très similaires confirment qu'ils possèdent la même structure pontée. La valeur  $\Delta(\Delta\nu) = \Delta\nu_{\text{NapOH}/(\text{H}_2\text{O})_2} - \Delta\nu_{\text{PetOH}/(\text{H}_2\text{O})_2}$  correspond à la différence de déplacement (vers les basses énergies) de la fréquence observée dans le complexe NapOH/(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> et dans le complexe PetOH/(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> pour un mode donné.

La tendance générale observée est un déplacement moins important des fréquences d'élongation O–H dans le complexe avec le NapOH par rapport aux complexes avec le PetOH ( $\Delta(\Delta\nu) > 0$ ). La partie W<sub>A</sub> du dimère de l'eau possède dans le complexe

	NapOH/(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	PetOH/(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> [7]	$\Delta(\Delta\nu)$
O–H( $\cdots$ O)*	3466	3458	$\sim+8$
	3504	3499	$\sim+5$
O–H( $\cdots\pi$ )	3604	3594	+10
	3708	3706	+2
O–H libre	3730	3724	+6

Tableau 2.5 – Fréquences expérimentales des vibrations O–H des complexes NapOH/(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> et PetOH/(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. La valeur  $\Delta(\Delta\nu)$  compare les déplacements des fréquences dans le complexe NapOH/(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> avec ceux du complexe PetOH/(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>.  $\Delta(\Delta\nu) = \Delta\nu_{\text{NapOH}/(\text{H}_2\text{O})_2} - \Delta\nu_{\text{PetOH}/(\text{H}_2\text{O})_2}$ . Les modes couplés sont indiqués par un \*.

avec le NapOH des fréquences légèrement moins déplacées que dans le complexe avec le PetOH de 10 cm<sup>-1</sup> et 2 cm<sup>-1</sup> respectivement. Les 10 cm<sup>-1</sup> d'écart ne sont pas négligeables devant le déplacement de -56 cm<sup>-1</sup> dû à l'interaction avec le cycle aromatique. L'interaction OH $\cdots\pi$  est donc plus faible dans le cas du cycle naphthalène et peut être due à une densité de charge plus diffuse que pour le cycle benzénique du PetOH. Cela souligne le caractère électrostatique de l'interaction OH $\cdots\pi$ . Ces observations sur les interactions OH $\cdots\pi$  sont compatibles avec ce qui a été décrit dans les complexes anthracène/(CH<sub>3</sub>OH)<sub>n</sub> [19] et benzène/(CH<sub>3</sub>OH)<sub>n</sub> [20].

### Complexes avec le méthanol

On peut se demander également quelle est l'influence de la taille du cycle aromatique du chromophore et de la chaîne latérale qui lui est reliée sur les forces d'interaction OH $\cdots\pi$ . Pour mieux comprendre le rôle de chacun de ces paramètres, j'ai comparé les complexes du NapOH avec ceux de l'anthracène [19] et du benzène [20] complexés à un nombre croissant de molécules de méthanol (il n'existe pas à notre connaissance de données concernant les complexes avec le naphthalène). Cette comparaison est possible car les systèmes présentent le même type de structure. Le tableau 2.6 rassemble les fréquences expérimentales des vibrations O–H observées dans les différents complexes avec le méthanol ainsi que leur déplacement par rapport aux molécules isolées. Dans tous les complexes, les déplacements se font vers les basses fréquences.

n groupes OH	Anthracène/(CH <sub>3</sub> OH) <sub>n</sub> [19]	benzène/(CH <sub>3</sub> OH) <sub>n</sub> [20]	NapOH/(CH <sub>3</sub> OH) <sub>n-1</sub>
<b>n=1 :</b>			
O–H(⋯π)	3645 (-36)	3639 (-42)	—
<b>n=2 :</b>			
O–H(⋯O)	3510 (-64)	3506 (-68)	3511 (-136)
O–H(⋯π)	3616 (-68)	3605 (-79)	3623 (-58)
<b>n=3 :</b>			
O–H(⋯O)	3386	3389	3389
O–H(⋯O)	3430	3435	3434
O–H(⋯π)	3592	3589	3593

Tableau 2.6 – *Fréquences expérimentales des vibrations O–H des complexes du méthanol avec l’anthracène, le benzène et le NapOH pour différentes valeurs de n qui représente le nombre de groupements OH dans le complexe. Les valeurs sont en cm<sup>-1</sup>. L’écart  $\Delta\nu = \nu_{\text{complexe}} - \nu_{\text{molécule isolée}}$  figure entre parenthèses.*

### *Influence de la taille du cycle du chromophore*

On constate que pour le complexe 1:1 anthracène/méthanol, le déplacement de la fréquence d’élongation O–H est de  $-36 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui est plus faible que pour complexe benzène/méthanol ( $\Delta\nu = -42 \text{ cm}^{-1}$ ). Il s’agit d’une vibration de type O–H(⋯π) qui reflète principalement l’influence du cycle aromatique. Bien que l’anthracène soit plus étendu que le benzène, il présente un nuage électronique plus diffus, ce qui expliquerait une interaction plus faible.

Pour deux molécules de méthanol, on observe que deux paramètres jouent sur l’élongation O–H(⋯π). Tout d’abord, la **taille du cycle aromatique** : en effet, si on compare le complexe anthracène/(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub> au complexe benzène/(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>, on remarque que la vibration O–H(⋯π) est moins déplacée dans le cas de l’anthracène ( $\Delta\nu = -68 \text{ cm}^{-1}$ ) que dans le cas du benzène ( $\Delta\nu = -79 \text{ cm}^{-1}$ ).

Par ailleurs, on note que la longueur de la chaîne de méthanol influe également sur l’amplitude du déplacement de la fréquence de vibration du groupe OH impliqué dans la liaison OH⋯π. En effet, le déplacement de la fréquence de vibration est environ deux fois plus grand dans le cas de l’addition du dimère de méthanol ( $-68 \text{ cm}^{-1}$  pour l’anthracène et  $-79 \text{ cm}^{-1}$  pour le benzène) que dans le cas d’une seule molécule de méthanol ( $-36 \text{ cm}^{-1}$  pour l’anthracène et  $-42 \text{ cm}^{-1}$  pour le benzène).

On peut expliquer cette observation par l'**effet coopératif** induit par l'interaction avec une deuxième molécule de méthanol.

Enfin, dans le cas du trimère de méthanol, on se rend compte que les fréquences de vibration O–H( $\cdots\pi$ ) sont toutes quasiment identiques dans les systèmes avec l'anthracène ou le benzène.

### *Influence de la chaîne latérale du NapOH*

Considérons à présent le complexe NapOH/(CH<sub>3</sub>OH)<sub>1</sub>, qui contient deux groupes OH (NapOH et méthanol) et qui présente une chaîne latérale reliée au cycle naphthalène: comparons-le avec le complexe anthracène/(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>, qui comporte également deux groupes OH (deux molécules de méthanol) dont aucun n'est relié au cycle aromatique. On observe que le déplacement de la fréquence d'élongation O–H( $\cdots\pi$ ) est moins important ( $\Delta\nu = -58 \text{ cm}^{-1}$ ) dans le cas du NapOH que dans le cas de l'anthracène ( $\Delta\nu = -68 \text{ cm}^{-1}$ ) qui possède pourtant un cycle aromatique plus étendu. Une molécule de méthanol complexée au NapOH n'interagit pas de manière aussi favorable avec le cycle aromatique que dans le cas d'un dimère "libre".

On remarque que le système NapOH/(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub> qui comporte trois groupes OH présente des fréquences de vibration O–H quasiment identiques à celles des complexes anthracène/(CH<sub>3</sub>OH)<sub>3</sub> et le benzène/(CH<sub>3</sub>OH)<sub>3</sub> (trois molécules de méthanol). La chaîne est suffisamment longue dans ce cas pour s'adapter et permettre au complexe d'adopter la géométrie qui optimise l'interaction OH $\cdots\pi$ .

### **2.3.3 Spectroscopie vibrationnelle dans l'état électronique excité**

Dans le complexe NapOH/(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>, les fréquences de vibration O–H dans l'état S<sub>1</sub> sont légèrement plus basses que dans S<sub>0</sub>. Dans l'état S<sub>1</sub>, les fréquences des vibrations O–H( $\cdots\text{O}$ ) des modes couplés délocalisés sont abaissées de 18 et 15 cm<sup>-1</sup> et celle de la vibration O–H( $\cdots\pi$ ) de 11 cm<sup>-1</sup>. Il est assez inattendu d'observer un déplacement vers les basses énergies de la vibration O–H( $\cdots\pi$ ) dans l'état S<sub>1</sub>. En effet, à l'état excité, le nuage électronique est plus diffus, la composante électrostatique de l'interaction est plus faible ce qui devrait donner lieu à une augmentation de la fréquence de vibration O–H. Le fait que le cycle naphthalène soit plus polarisable à

l'état excité qu'à l'état fondamental peut cependant induire des forces de dispersion à l'origine d'un renforcement de l'interaction  $\text{OH}\cdots\pi$  dans l'état  $S_1$ . Cette observation est également compatible avec le déplacement de la transition électronique  $S_0\rightarrow S_1$  vers les basses énergies par rapport à la transition  $0_0^0$  du chromophore isolé.

Dans le complexe  $\text{NapOH}/(\text{H}_2\text{O})_2$ , seuls les modes délocalisés sur le chromophore et l'eau ont pu être observés à l'état  $S_1$ ; par rapport à l'état fondamental, les fréquences sont diminuées de  $11\text{ cm}^{-1}$  et  $10\text{ cm}^{-1}$ . Les vibrations des autres modes ( $\text{O-H}$  libre et  $\text{O-H}\cdots\pi$ ) n'apparaissent pas sur les spectres de double résonance.

## 2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les complexes 1:1 et 1:2 du NapOH avec le méthanol et le complexe 1:2 du NapOH avec l'eau. Nous avons tiré différentes conclusions :

1. Tous les complexes identifiés ont des structures semblables dans lesquelles le chromophore est donneur de liaison hydrogène. Les structures des complexes 1:2 ne sont pas cycliques, comme c'est le cas pour le trimère de méthanol ou de l'eau [11], mais présentent une structure allant du groupe OH du NapOH vers son cycle aromatique par l'intermédiaire d'un réseau de liaisons hydrogène consécutives.
2. On a observé au sein des complexes 1:2 des effets coopératifs importants induits qui renforcent les liaisons hydrogène par rapport aux complexes 1:1 et aux dimères de solvant.
3. Enfin, les liaisons hydrogène sont renforcées dans l'état  $S_1$  par rapport à l'état fondamental.

# Bibliographie

- [1] “*Étude photophysique de la spécificité des interactions entre molécules chirales*”  
Abdel-Rahman Al-Rabaa  
Thèse de Doctorat de l’Université Paris XI n° d’ordre 5097, 1997.
- [2] “*Reconnaissance chirale et énantiosélectivité dans les complexes de van der Waals*” Katia Le Barbu  
Thèse de Doctorat de l’Université Paris XI n° d’ordre 5654, 1999.
- [3] “*Photophysical Studies on Molecular Chirality: Ground and Excited State Enantioselective Interactions between 2-Naphthyl-1-ethanol and Natural Bicyclic Compounds*” F. Lahmani, K. Le Barbu, A. Zehnacker-Rentien  
J. Phys. Chem. A **103**, 1991–1996, 1999.
- [4] “*Formation of Hydrogen-bonded structures in jet-cooled complexes of a chiral chromophore as studied by IR/UV double resonance spectroscopy: Diastereoisomeric complexes of ( $\pm$ )-2-naphthyl-1-ethanol with ( $\pm$ )-2-amino-1-propanol*” K. Le Barbu, F. Lahmani, A. Zehnacker-Rentien  
J. Phys. Chem. A **106** (26), 6271–6278, 2002.
- [5] <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [6] “*Structures of hydrogen-bonded clusters of benzyl alcohol with water investigated by infrared-ultraviolet double resonance spectroscopy in supersonic jet*” N. Gu-chhait, T. Ebata, and N. Mikami  
J. Chem. Phys. **111** (18), 8438–8447, 1999.
- [7] “*IR-UV investigation of the structure of the 1-phenylethanol chromophore and its hydrated complexes*” K. Le Barbu, F. Lahmani, M. Mons, M. Broquier and A. Zehnacker  
Phys. Chem. Chem. Phys. **3** (21), 4684–4688, 2001.
- [8] “*Laser spectroscopy of a chiral drug in a supersonic beam: conformation and complexation of S-(+)-Naproxen*” F. Lahmani, K. Le Barbu-Debus, N. Seurre,



- A. Zehnacker-Rentien  
Chem. Phys. Lett. **375**, 636–644, 2003.
- [9] “*Enantiodifferentiation in jet-cooled van der Waals complexes of chiral molecules*” A. R. Al-Rabaa, A. Br        , F. Lahmani, A. Zehnacker-Rentien  
Chem. Phys. Lett. **237**, 480–484, 1995.
- [10] “*Multiphoton ionization studies of  $C_6H_6-(CH_3OH)_n$  clusters .I. Comparisons with  $C_6H_6-(H_2O)_n$  clusters*” A. W. Garrett, D. L. Severance, and T. Zwier  
J. Chem. Phys. **96**, 7245–7258, 1992.
- [11] “*Infrared Spectroscopy of Size-Selected Water and Methanol Clusters*” U. Buck and F. Huisken  
Chem. Rev. **100** (11), 3863–3890, 2000.
- [12] “*Dissociation of small methanol clusters after excitation of the O-H stretch vibration at 2.7  $\mu m$* ” F. Huisken, A. Kulcke, C. Laush and J. M. Lisy  
J. Chem. Phys. **95** (6), 3924–3929, 1991.
- [13] “*A High-Resolution Study of the OH-stretch Fundamental of Methanol*” R. G. Lee, R. H. Hunt, E. K. Plyler, and D. M. Dennison  
J. Mol. Spec. **57**, 138–154, 1975.
- [14] “*Density Functional Theory Calculations of the Structures, Binding Energies, and Infrared Spectra of Methanol Clusters*” F. C. Hagenmeister, C. J. Gruenloh and T. S. Zwier  
J. Phys. Chem. A **102**, 82–94, 1998.
- [15] “*Infrared and Raman Spectra of polyatomic molecules*” G. Herzberg  
Van Nostrand Reinhold Company, 1945.
- [16] “*Infrared spectroscopy of small size-selected water clusters*” F. Huisken, M. Kalloudis, and A. Kulcke  
J. Chem. Phys. **104** (1), 17–26, 1996.
- [17] “*IR-UV ion-dip spectroscopy of N-phenyl formamide, and its hydrated clusters*” E. G. Robertson  
Chem. Phys. Lett. **325**, 299–307, 2000.
- [18] “*High resolution near-infrared spectroscopy of water dimer*” Z. S. Huang and R. E. Miller  
J. Chem. Phys. **91** (11), 6613–6631, 1989.

- [19] “*Structural differences among methanol clusters ( $n = 1-4$ ) hydrogen-bonded to Coumarin 151*” P. M. Palmer, Y. Chen, M. R. Topp  
Chem. Phys. Lett. **321**, 62–70, 2000.
- [20] “*Resonant ion-dip spectroscopy of benzene-(methanol) $_m$  clusters with  $m = 1-6$ ”*  
R. N. Pribble, F. C. Hagemeister, and T. S. Zwier  
J. Chem. Phys. **106**, 2145–2157, 1997.
- [21] “*Size-Specific Infrared Spectra of Benzene-( $H_2O$ ) $_n$  Clusters ( $n = 1$  through 7): Evidence for Noncyclic ( $H_2O$ ) $_n$  Structures*” R. N. Pribble, and T. S. Zwier  
Science **265**, 75–79, 1994.
- [22] “*Spectroscopic properties of jet-cooled methanol clusters ( $n = 1-6$ ) attached to anthracene*” P. M. Palmer, M. R. Topp  
Chem. Phys. Lett. **292**, 307–316, 1998.
- [23] “*Electronic spectroscopy of jet-cooled anthracene/( $H_2O$ ) $_n$  clusters ( $n = 1-16$ ): comparisons of inhomogeneous structure*” P. M. Palmer, M. R. Topp  
Chem. Phys. **239**, 65–81, 1998.
- [24] “*Perylene/water clusters: some different trends in hydrogen-bonded structure induced by a large aromatic template*” P. M. Palmer, Y. Chen, M. R. Topp  
Chem. Phys. Lett. **325**, 568–576, 2000.
- [25] “*Infrared predissociation spectra of water dimer in a supersonic molecular beam*”  
R. H. Page, J. G. Frey, Y. R. Shen and Y. T. Lee  
Chem. Phys. Lett. **106**, 373–376, 1984.
- [26] “*The infrared predissociation spectra of water clusters*” D. F. Coker, R. E. Miller, and R. O. Watts  
J. Chem. Phys. **82** (8), 3554–3562, 1985.



---

## Chapitre 3

# Complexes du (R/S)-2-naphtyl-1-éthanol avec les $\alpha$ -amino-alcools

### 3.1 Généralités sur les $\alpha$ -amino-alcools

Les amino-alcools sont des molécules bifonctionnelles qui font partie des éléments constitutifs de nombreuses biomolécules comme les neurotransmetteurs tels que la noradrénaline [1] (figure 3.1) ou des molécules analogues [2]. En chimie thérapeutique, le propranolol, la dénopamine et le bévantolol (figure 3.1), de la famille des  $\beta$ -bloquants, sont préconisés dans le traitement des maladies cardiaques et permettent entre autre de réduire l'hypertension artérielle. On peut également citer l'exemple de l'isoprotérénol utilisé dans le cas du traitement de l'asthme (figure 3.1). Les amino-alcools tels que le 2-amino-1-éthanol ou le 3-amino-1-propanol semblent, de plus, posséder des qualités de cryoprotection ; ils seraient susceptibles de prévenir la formation de cristaux de glace lors du refroidissement rapide d'organes destinés à la transplantation par exemple [3]. Les amino-alcools chiraux sont également très utilisés en synthèse asymétrique comme auxiliaires chiraux.

#### Présentation des systèmes

Les  $\alpha$ -amino-alcools possèdent une fonction alcool  $-OH$  et une fonction amine  $-NH_2$  en  $\alpha$ , c'est-à-dire portée par le carbone adjacent (figure 3.2). Chacune de ces

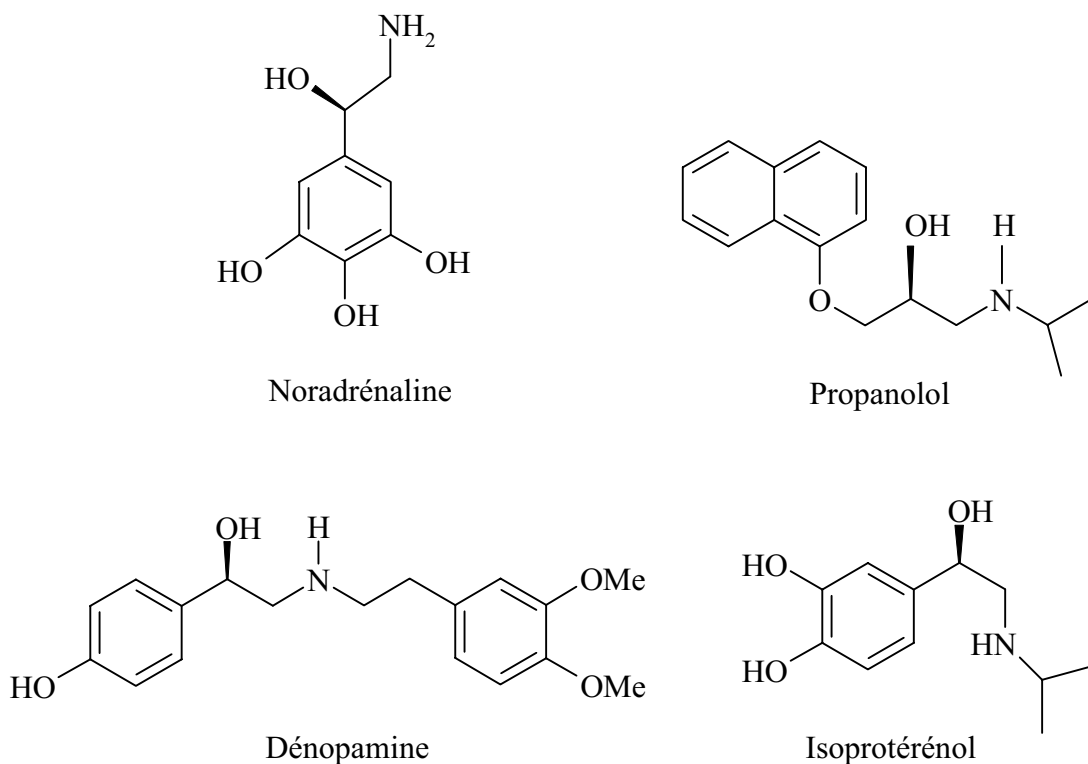


FIG. 3.1 – Quelques amino-alcools chiraux.

fonctions est potentiellement donneur et accepteur de liaison hydrogène. La position de l'amine en  $\alpha$  de la fonction alcool permet la formation d'une liaison hydrogène intramoléculaire. Lors de la formation de complexes en phase gazeuse ou en phase condensée, cette liaison intramoléculaire entre en compétition avec la formation de liaisons hydrogène intermoléculaires. De plus, une liaison intramoléculaire rigidifie la géométrie et réduit le nombre de conformations de l'amino-alcool considéré. On pense ainsi également réduire le nombre d'isomères des complexes formés en jet.

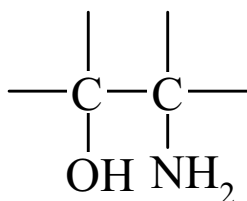


FIG. 3.2 – Formule générale d'un  $\alpha$ -amino-alcool.

## Nomenclature

Les amino-alcools sont des molécules flexibles qui peuvent exister sous diverses formes isomères qui diffèrent par la rotation autour des axes C–N, C–C et C–O. La notation généralement utilisée dans la littérature [4] consiste à désigner un conformère par trois lettres se rapportant à trois angles dièdres. La première lettre, en minuscule, désigne l'angle lp–N–C–C (lp désigne la paire d'électrons libre sur l'azote) : g, g' et t correspondent à des angles d'environ  $+60^\circ$ ,  $-60^\circ$  et  $180^\circ$  respectivement.

La lettre centrale, en capitale, repère l'angle dièdre N–C–C–O : les lettres G, G' ou T correspondent à des angles d'environ  $+60^\circ$ ,  $-60^\circ$  et  $180^\circ$  respectivement (figure 3.3).

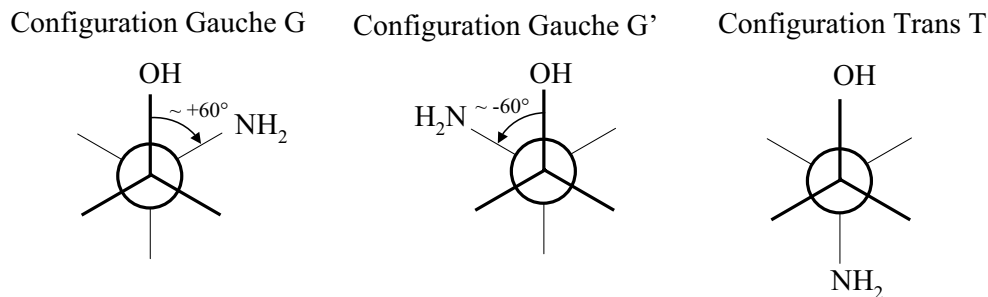


FIG. 3.3 – Nomenclature pour l'angle dièdre N–C–C–O. La molécule est observée selon l'axe C–C.

Enfin, l'angle dièdre C–C–O–H est désigné par une troisième lettre minuscule g, g' ou t pour des angles d'environ  $+60^\circ$ ,  $-60^\circ$  et  $180^\circ$  respectivement (figure 3.4).

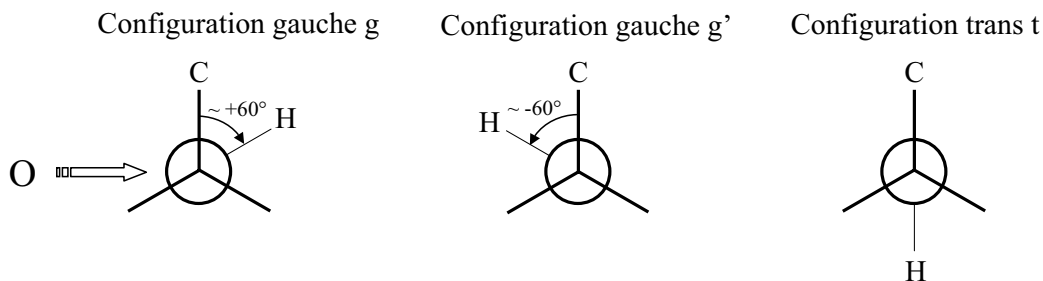


FIG. 3.4 – Nomenclature pour l'angle dièdre C–C–O–H. La molécule est observée selon l'axe C–O.

Les amino-alcools ont fait l'objet de nombreuses études. L'équipe de Fausto a

entre autre étudié les conformations du 2-amino-1-éthanol [5], du (R/S)-2-amino-1-propanol [6] et du (R/S)-1-amino-2-propanol [7] en phase liquide, en matrice et en phase gazeuse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a aussi été utilisée par le groupe de Suhm pour l'étude en jet supersonique des différentes conformations du 2-amino-1-éthanol, du 2-(N-méthylamino)éthanol et du 2-(N,N-diméthylamino)éthanol [8].

L'équipe de Simons a par ailleurs étudié en jet par spectroscopie IR–UV les conformations de la noradrénaline ou de molécules analogues en interaction avec des molécules d'eau [9, 10, 11] ou du 2-amino-1-éthanol en interaction avec des molécules aromatiques comme le phénol [12].

Dans notre approche, les amino-alcools sont utilisés comme solvant afin d'observer le rôle de leur conformation dans la complexation avec le chromophore. De plus, nous désirons étudier les interactions entre molécules chirales en utilisant comme chromophore chiral le (R/S)-2-naphtyl-1-éthanol et des  $\alpha$ -amino-alcools chiraux. Dans un premier temps, les complexes du (R/S)-2-naphtyl-1-éthanol avec un  $\alpha$ -amino-alcool simple comme le 2-amino-1-éthanol sont examinés comme modèles des interactions mises en jeu dans ces systèmes chiraux.

## 3.2 Système modèle non chiral : le 2-amino-1-éthanol

### 3.2.1 Structure

Le 2-amino-1-éthanol (AE) est schématisé sur la figure 3.5 : il est le plus simple amino-alcool possédant une fonction amine primaire en  $\alpha$  de la fonction alcool.

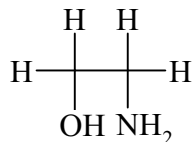


FIG. 3.5 – Formule du 2-amino-1-éthanol.

La molécule de 2-amino-1-éthanol a fait l'objet de nombreuses études spectroscopiques. En micro-ondes, Penn *et al.* [13] ont tout d'abord montré qu'en phase gazeuse, le 2-amino-1-éthanol se présente majoritairement sous sa forme g'Gg', impliquant une liaison hydrogène intramoléculaire du type OH · · · N. L'étude des vibrations

de déformation du squelette a montré que, en phase liquide, le 2-amino-1-éthanol existe sous deux conformations :  $g'Gg'$  et  $gGt$  [14]. Plus récemment, Fausto a observé en phase gazeuse à température ambiante et en matrice d'argon [15] deux types d'élongation O–H dont les fréquences sont caractéristiques des vibrations de type O–H( $\cdots$ N) et (NH $\cdots$ )O–H [5] : elles sont également attribuées aux deux conformères du 2-amino-1-éthanol  $g'Gg'$  et  $gGt$ . Il a aussi montré que la forme prédominante en phase gazeuse est la forme  $g'Gg'$  tandis qu'en phase liquide, il s'agit de la forme  $gGt$ . Enfin, le groupe de Suhm [8] n'a observé en jet que la forme  $g'Gg'$  ( $\nu(\text{OH}) = 3569 \text{ cm}^{-1}$ ). Les valeurs expérimentales des fréquences de vibration  $\nu(\text{OH})$  et  $\nu(\text{NH}_2)$  sont regroupées dans les tableaux 3.2 et 3.3.

L'équipe de Tubergen *et al.* [16] a étudié la structure adoptée par le complexe AE/H<sub>2</sub>O en phase gazeuse par spectroscopie micro-ondes. La molécule d'eau s'insère à l'intérieur de la liaison hydrogène intramoléculaire et conduit à la formation de deux liaisons intermoléculaires OH<sub>AE</sub> $\cdots$ O et OH $\cdots$ N<sub>AE</sub>.

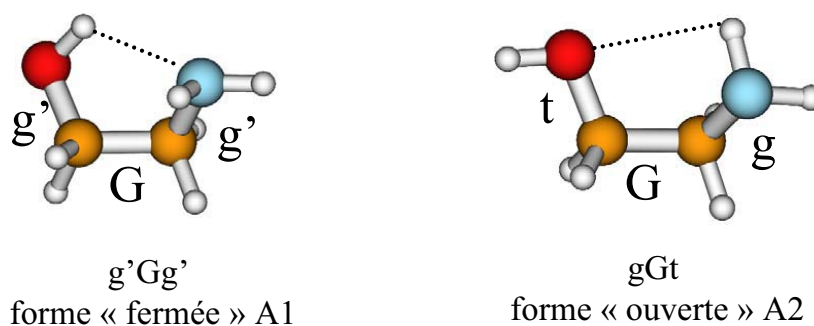


FIG. 3.6 – Structures calculées (B3LYP/6-31G\*\*) pour la forme “fermée”  $g'Gg'$  et la forme “ouverte”  $gGt$  du 2-amino-1-éthanol.

D'un point de vue théorique, le 2-amino-1-éthanol a suscité l'intérêt de nombreuses équipes. On peut citer entre autres les explorations globales de son paysage conformationnel [4, 5, 17, 18]. L'analyse de type Natural Bond Orbital (NBO) menée par Dupré [19] a également permis de caractériser la liaison hydrogène intramoléculaire en terme de migration de densité électronique de l'orbitale non liante localisée sur l'azote vers l'orbitale antiliante  $\sigma^*$  de la liaison O–H. Le fait de peupler l'orbitale antiliante affaiblit la liaison O–H et diminue sa fréquence de vibration.

Par souci d'homogénéité avec la suite du travail et notamment le calcul des complexes, nous avons recalculé (B3LYP/6-31G\*\*) les géométries les plus stables du 2-amino-1-éthanol : elles sont présentées sur la figure 3.6. Nous obtenons comme



structure la plus stable, comme dans les calculs précédemment cités, la forme  $g'Gg'$ , aussi appelée forme “fermée” (notée A1) car elle présente une liaison intramoléculaire  $\text{OH}\cdots\text{N}$ . Pour les calculs de structures des complexes, nous avons également pris en compte la forme  $gGt$  “ouverte” (notée A2) qui présente une faible interaction  $\text{NH}\cdots\text{O}$ , car cette forme est majoritaire en phase liquide. C’est également la forme “ouverte” la plus stable calculée, son énergie est supérieure de  $2,19 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  à celle de la forme “fermée”. D’un point de vue structural, la distance  $\text{O}\cdots\text{N}$  est plus grande dans l’isomère “ouvert” (A2) ( $2,85 \text{ \AA}$ ) que dans l’isomère “fermé” (A1) ( $2,77 \text{ \AA}$ ).

Les isomères A1 ( $g'Gg'$ ) et A2 ( $gGt$ ) possèdent chacun un isomère optique :  $gG'g$  et  $g'G't$ . En particulier, si on remplace par un groupement méthyle l’hydrogène en anti du groupe hydroxyle, on obtient respectivement pour les formes  $g'Gg'$  et  $gGt$ , les formes S des conformations les plus stables du 2-amino-1-propanol [20]; on utilise la notation ProS pour désigner les isomères  $g'Gg'$  et  $gGt$ , et ProR s’il s’agit des isomères  $gG'g$  et  $g'G't$ . Le caractère ProS et ProR de ces formes images a été pris en compte lors des calculs des complexes car leur interconversion n’est pas possible à la température du jet [21]. Ces deux formes associées à une molécule chirale peuvent donc former des complexes distincts.

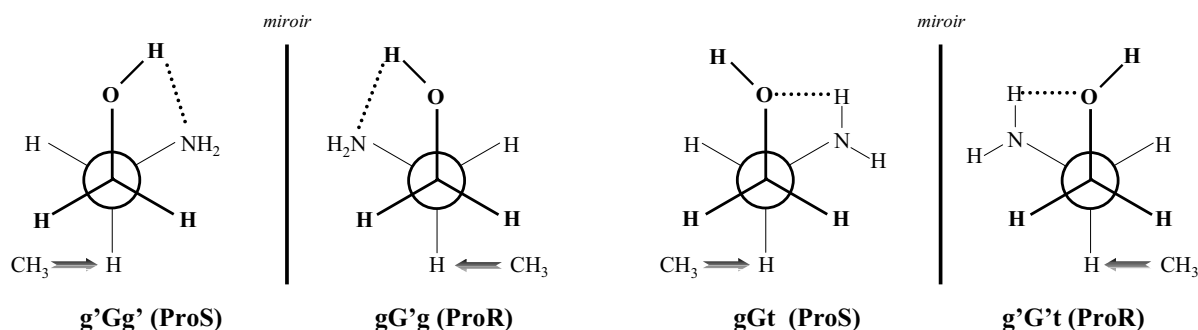


FIG. 3.7 – Projections de Newman des isomères optiques ProS et ProR de la forme “fermée”  $g'Gg'$  et de la forme “ouverte”  $gGt$ . Les molécules sont observées le long de la liaison C–C.

Les fréquences harmoniques calculées dans les formes A1 et A2 sont rassemblées dans les tableaux 3.2 et 3.3. Le calcul ne tient pas compte de l’anharmonicité du potentiel, ce qui a pour conséquence de surestimer les fréquences. Cela nous amène donc à utiliser un facteur correctif que l’on applique aux fréquences harmoniques O–H calculées afin de pouvoir les comparer aux valeurs expérimentales. Il correspond

au rapport entre la fréquence expérimentale ( $3569 \text{ cm}^{-1}$  [8]) et la fréquence calculée ( $3694 \text{ cm}^{-1}$ ) du 2-amino-1-éthanol g'Gg'; on obtient donc la valeur 0,966 qui sera employée par la suite pour les spectres calculés afin de pouvoir les comparer aux spectres expérimentaux.

### 3.2.2 Complexes (R/S)-2-naphtyl-1-éthanol/2-amino-1-éthanol

#### Spectroscopie électronique

La figure 3.8 présente le spectre d'excitation de la fluorescence obtenu dans la région de la raie  $0_0^0$  de la transition  $S_0 \rightarrow S_1$  du NapOH pour un mélange (S)-NapOH/AE. Trois bandes dues aux complexes apparaissent à plus basse énergie que l'origine. Ces trois bandes situées à  $-97 \text{ cm}^{-1}$ ,  $-77 \text{ cm}^{-1}$  et  $-28 \text{ cm}^{-1}$  sont notées A, B et C. Les durées de vie des états excités associés à ces transitions sont de 120 ns, 90 ns et 120 ns respectivement. Les spectres de double résonance UV-UV (non montrés) indiquent qu'elles sont dues à trois isomères distincts.

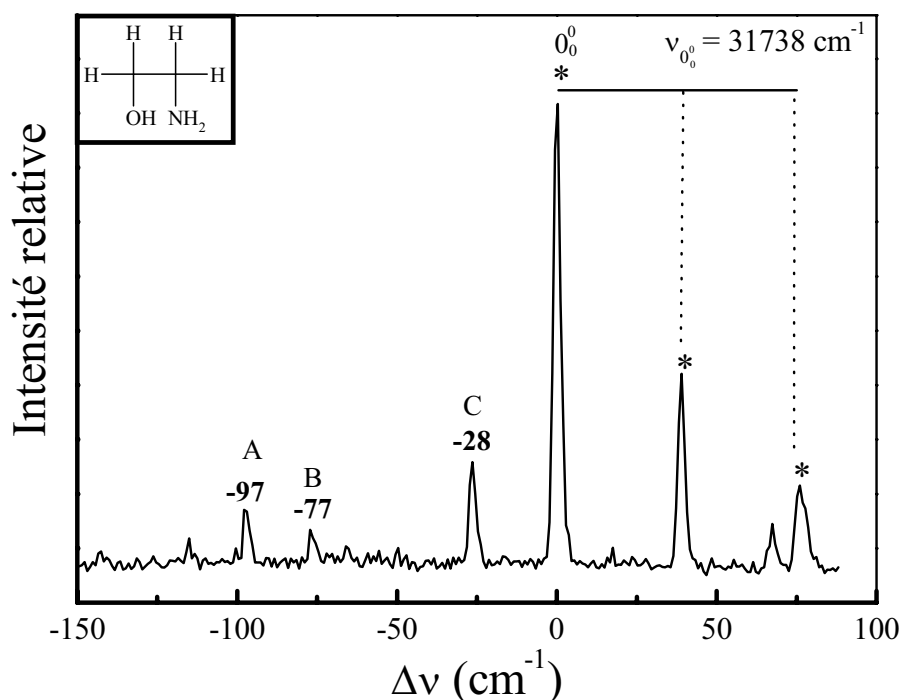


FIG. 3.8 – Spectre d'excitation de la fluorescence du mélange (S)-NapOH/AE dans la région de la transition  $0_0^0$  du (S)-NapOH ( $31738 \text{ cm}^{-1}$ ), prise comme origine des énergies. Les bandes du chromophore sont marquées d'un \*. Les bandes dues aux complexes sont notées A, B et C.

## Spectroscopie de double résonance IR–UV

Nous avons enregistré les spectres de dépopulation IR–UV pour la sonde fixée sur les bandes A et C (la bande B étant trop faible pour être étudiée). Le spectre de la figure 3.9 est obtenu quand la sonde est fixée sur la bande A ; il montre deux bandes relativement intenses dans deux régions distinctes. On observe une bande fine à  $3640\text{ cm}^{-1}$ , dans la région des vibrations O–H( $\cdots\pi$ ). Une bande large ( $20\text{ cm}^{-1}$ ) située à  $3280\text{ cm}^{-1}$  indique l'existence d'un groupement OH fortement lié. Enfin, une bande très faible est située à  $3371\text{ cm}^{-1}$ .

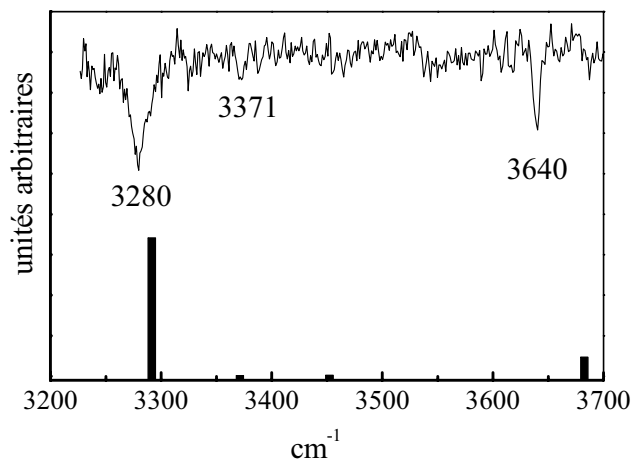


FIG. 3.9 – Spectre de double résonance IR–UV obtenu pour la sonde fixée sur la bande A du complexe (S)-NapOH/AE. Les fréquences harmoniques calculées du complexe N-addition S/ProS corrigées par le facteur 0,966 sont représentées par des barres.

Le spectre infrarouge (a) relatif à la bande C obtenu pour des faisceaux IR et UV superposés, c'est-à-dire quand on observe à la fois les vibrations de  $S_0$  et de  $S_1$ , est présenté sur la figure 3.10. Ce spectre est radicalement différent de celui obtenu en sondant la bande A. Il présente quatre bandes à  $3430$ ,  $3437$ ,  $3453$  et  $3475\text{ cm}^{-1}$  qui peuvent correspondre à des vibrations de type O–H( $\cdots\text{O}$ ) intermoléculaire ou O–H( $\cdots\text{N}$ ) intramoléculaire. On s'attend pour un complexe 1:1 à observer deux bandes de vibration O–H. Les deux bandes supplémentaires observées sur ce spectre peuvent provenir d'élongations N–H ou de vibrations O–H de l'état  $S_1$ . Afin de déterminer l'origine des bandes supplémentaires, on enregistre un spectre de double résonance en plaçant le faisceau IR en amont du faisceau UV afin de favoriser l'observation des vibrations dans l'état  $S_0$  (spectre (b)). La bande à  $3437\text{ cm}^{-1}$  disparaît clairement, on l'attribue donc à une vibration de l'état  $S_1$ . Les bandes à  $3430\text{ cm}^{-1}$ ,  $3453\text{ cm}^{-1}$

et  $3475\text{ cm}^{-1}$  proviennent de l'état  $S_0$ .

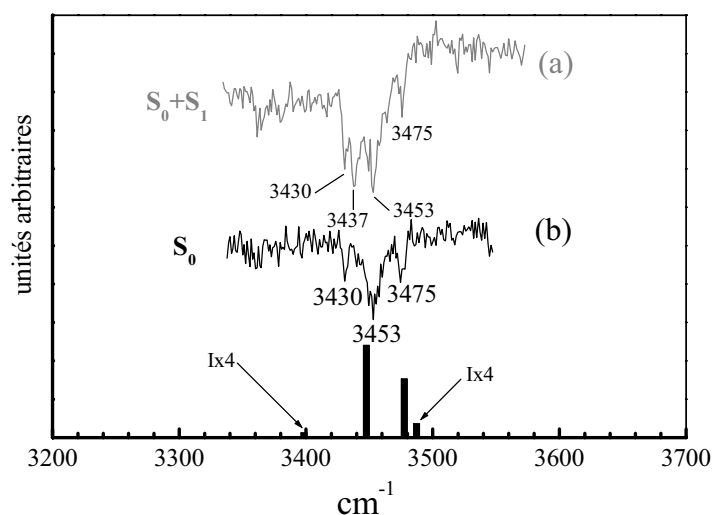


FIG. 3.10 – Spectre de double résonance IR-UV pour la sonde fixée sur la bande C du complexe (S)-NapOH/AE : (a) les faisceaux IR et UV sont superposés (dépopulation de  $S_0$  et  $S_1$ ) et (b) le faisceau IR est en amont du faisceau UV (dépopulation de  $S_0$ ). Les fréquences calculées du complexe O-addition S/ProS corrigées par le facteur 0,966 sont représentées par des barres. Les intensités des transitions vibrationnelles calculées  $\nu(\text{NH}_2)$  symétriques et asymétriques sont multipliées par 4.

## Etude théorique

### Structures

Les complexes observés présentent des transitions électroniques à plus basse énergie que la transition  $0_0^0$  attribuée à la forme Nap1 du chromophore ; pour les calculs de structures des complexes, nous avons donc utilisé la forme Nap1 du chromophore, comme nous l'avons fait avec les complexes avec le méthanol et l'eau. Lors des calculs semi-empiriques des structures, les conformations A1 et A2 du 2-amino-1-éthanol et la forme la plus stable Nap1 du chromophore sont “gelées”, et seules les distances et les angles intermoléculaires varient. Les géométries des complexes les plus stables obtenues sont ensuite totalement optimisées avec la méthode de la fonctionnelle de la densité (B3LYP/6-31G\*\*). Les paramètres structuraux sont regroupés dans le tableau 3.1.

On distingue trois sortes de structure. Pour les paires S/ProS, elles sont représentées sur la figure 3.11. La première est appelée structure d'**insertion** car le groupement OH du chromophore s'insère à l'intérieur de la liaison intramoléculaire du

2-amino-1-éthanol et donne lieu à la formation de deux liaisons intermoléculaires  $\text{OH}_{\text{NapOH}} \cdots \text{N}_{\text{AE}}$  et  $\text{OH}_{\text{AE}} \cdots \text{O}_{\text{NapOH}}$ . Cette insertion provoque l'ouverture de l'angle dièdre  $\angle(\text{NCCO})$  du 2-amino-1-éthanol qui passe pour  $g'Gg'$  (ProS) de  $+54^\circ$  à  $+75^\circ$  et pour  $gG'g$  (ProR) de  $-54^\circ$  à  $-73^\circ$ . Les calculs réalisés pour des systèmes similaires montrent également une ouverture de l'angle comparable comme par exemple dans le 2-amino-1-phényl-éthanol/ $(\text{H}_2\text{O})_1$  [2, 11] (l'angle passe de  $+52^\circ$  à  $+78^\circ$ ) ou bien dans le système AE/ $(\text{H}_2\text{O})_1$  [16] (l'angle passe de  $+54^\circ$  à  $+75^\circ$ ). Les deux liaisons intermoléculaires dans la paire S/ProS présentent des distances ( $\text{OH}_{\text{NapOH}} \cdots \text{N} = 1,80 \text{ \AA}$  et  $\text{OH}_{\text{AE}} \cdots \text{O} = 1,85 \text{ \AA}$ ) et des angles ( $\angle\text{OH}_{\text{NapOH}} \cdots \text{N} = 162^\circ$  et  $\angle\text{OH}_{\text{AE}} \cdots \text{O} = 169^\circ$ ) très similaires (ces paramètres sont identiques pour la paire S/ProR).

Dans le deuxième type de structure, le NapOH établit une liaison hydrogène vers l'oxygène du 2-amino-1-éthanol "fermé" A1, d'où son nom de complexe **O-addition**. La liaison intramoléculaire  $\text{OH} \cdots \text{N}$  du 2-amino-1-éthanol est préservée et même renforcée. En effet, la distance  $\text{OH} \cdots \text{N}$ , qui est calculée à  $2,18 \text{ \AA}$  dans le 2-amino-1-éthanol isolé, diminue à  $2,04 \text{ \AA}$  dans les complexes S/ProS et S/ProR.

Enfin, la structure que nous appelons **N-addition** est construite à partir de la forme "ouverte"  $gGt$  (ProS) ou  $g'G't$  (ProR) du 2-amino-1-éthanol; le groupe OH du chromophore pointe vers l'azote du 2-amino-1-éthanol et le groupe OH du 2-amino-1-éthanol est dirigé vers le cycle aromatique. On peut remarquer que l'angle intermoléculaire  $\angle(\text{OH}_{\text{NapOH}} \cdots \text{N})$  du complexe N-addition est plus ouvert dans le complexe S/ProR ( $174^\circ$ ) que dans le complexe S/ProS ( $167^\circ$ ), tandis que dans les structures d'insertion et de O-addition, les angles sont les mêmes pour chacune des paires S/ProS et S/ProR.

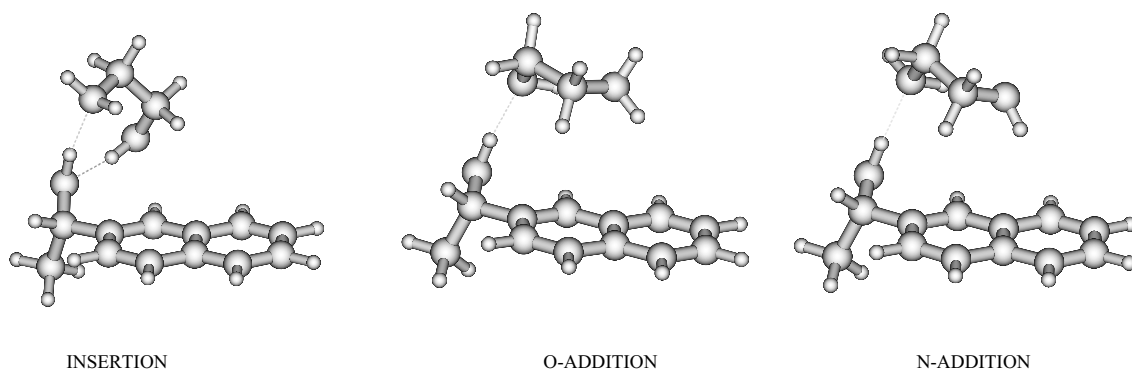


FIG. 3.11 – Structures d'insertion, O-addition et N-addition entre le (S)-2-naphtyl-1-éthanol et les formes ProS ( $g'Gg'$  ou  $gGt$ ) du 2-amino-1-éthanol.

	AE		O-addition		N-addition		insertion	
	g'Gg'	gGt	g'Gg'	gG'g	gGt	g'G't	g'Gg'	gG'g
D <sub>0</sub>	0,00	+2,19	-8,06	-8,13	-10,08	-10,04	-10,39	-11,04
D <sub>0</sub> - BSSE	—	—	-4,47	-4,60	-6,59	-6,49	-4,89	-5,44
E <sub>déf</sub>	—	—	0,44	0,36	0,37	0,68	2,65	2,77
<b>Paramètres intramoléculaires du 2-amino-1-éthanol</b>								
∠(NCCO) (°)	+54	+65	+47	-48	+59	-58	+75	-73
O···N (Å)	2,77	2,85	2,69	2,70	2,79	2,81	—	—
OH···N (Å)	2,18	—	2,04	2,04	—	—	—	—
∠(OH···N) (°)	118	—	122	122	—	—	—	—
∠(NH···O) (°)	—	102	—	—	104	102	—	—
<b>Paramètres intermoléculaires</b>								
OH <sub>NapOH</sub> ···O (Å)	—	—	1,86	1,87	—	—	—	—
O <sub>NapOH</sub> ···O (Å)	—	—	2,83	2,84	—	—	—	—
∠OH <sub>NapOH</sub> ···O (°)	—	—	171	170	—	—	—	—
OH <sub>NapOH</sub> ···N (Å)	—	—	—	—	1,90	1,85	1,80	1,82
O <sub>NapOH</sub> ···N (Å)	—	—	—	—	2,87	2,84	2,77	2,77
∠OH <sub>NapOH</sub> ···N (°)	—	—	—	—	167	174	162	160
OH <sub>AE</sub> ···O (Å)	—	—	—	—	—	—	1,85	1,84
O <sub>AE</sub> ···O (Å)	—	—	—	—	—	—	2,81	2,79
∠OH <sub>AE</sub> ···O (°)	—	—	—	—	—	—	169	162

Tableau 3.1 – Energies de liaison (en kcal.mol<sup>-1</sup>) D<sub>0</sub> et D<sub>0</sub> corrigées de la BSSE. L'énergie de déformation (en kcal.mol<sup>-1</sup>) du 2-amino-1-éthanol est notée E<sub>déf</sub> = E<sub>AE complexé</sub> - E<sub>AE isolé</sub>. Les énergies sont données par rapport à la limite de dissociation A1 pour les complexes de type O-addition et d'insertion et A2 pour les complexes de type N-addition. Les paramètres structuraux des deux formes du 2-amino-1-éthanol et des complexes avec (S)-Nap1 sont donnés en degrés (°) pour les angles et en Å pour les distances.

### Energies de liaison

Les énergies de liaison obtenues par la méthode de la DFT (B3LYP/6-31G\*\*) figurent dans le tableau 3.1. Si on classe par ordre croissant d'énergie de liaison les structures calculées, on obtient :

$$E_L(\text{O-addition}) < E_L(\text{insertion}) < E_L(\text{N-addition})$$

Le calcul des énergies de liaison est relatif aux limites de dissociation des complexes vers la forme A1 (“fermée”) ou A2 (“ouverte”) qu'ils contiennent : ainsi, dans les complexes d'insertion et O-addition, la limite de dissociation correspond à la forme A1 (“fermée”) du 2-amino-1-éthanol. En revanche, dans les complexes de type N-addition, on a considéré la dissociation vers l'isomère A2 (forme “ouverte”) dont l'énergie est supérieure de 2,19 kcal.mol<sup>-1</sup> à celle de la forme A1 “fermée”. Les données énergétiques sont représentées sur le diagramme de la figure 3.12.

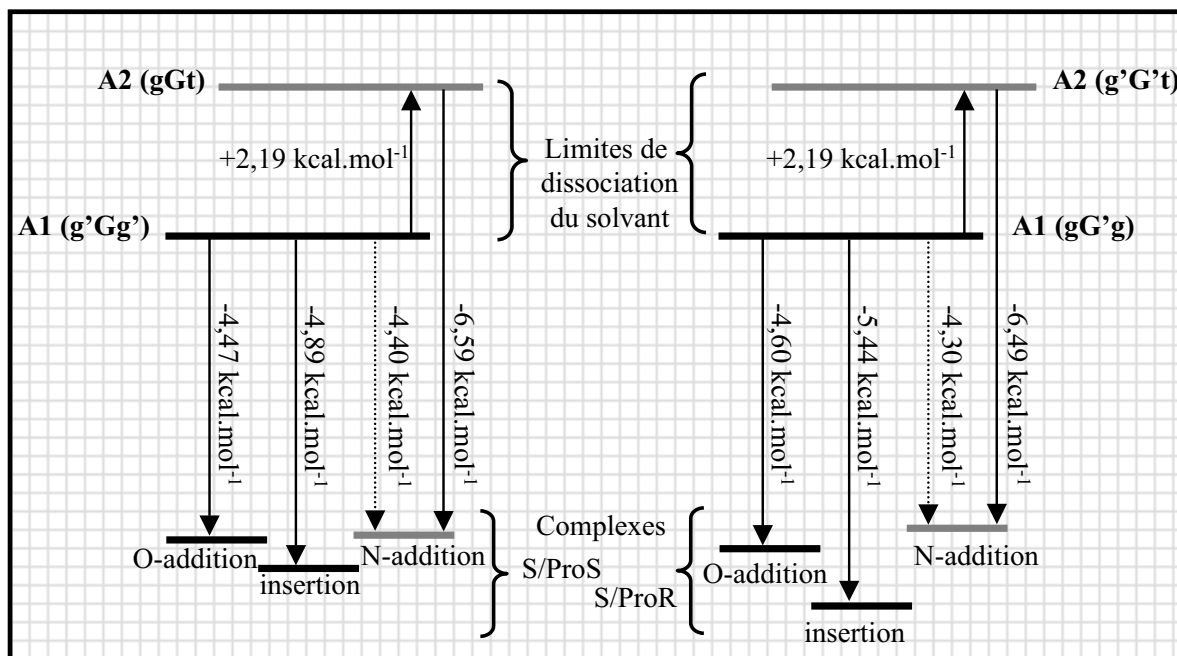


FIG. 3.12 – Diagramme des énergies de liaison ( $D_0$  - BSSE en kcal.mol<sup>-1</sup>) des complexes d'insertion, O-addition et N-addition S-Nap1/AE.

Le complexe d'**insertion**, construit à partir de la forme “fermée” (g'Gg' ou gG'g) du 2-amino-1-éthanol, est plus stable que le complexe **O-addition** de quelques dixièmes de kcal.mol<sup>-1</sup> seulement. Le complexe d'insertion possède deux liaisons hydrogène intermoléculaires qui tendent à le stabiliser davantage que les autres systèmes. Cependant, la complexation du 2-amino-1-éthanol avec le chromophore

induit une modification de sa géométrie par rapport à sa forme la plus stable quand il est isolé. L'énergie nécessaire à la déformation du solvant est notée  $E_{def}$ . Dans le complexe d'insertion, l'énergie de déformation calculée de  $g'Gg'$  est de  $2,65 \text{ kcal.mol}^{-1}$  ( $2,77 \text{ kcal.mol}^{-1}$  pour  $gG'g$ ) alors qu'elle reste inférieure à  $0,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$  pour les autres structures : le gain d'énergie dû à la formation de deux liaisons hydrogène est compensé par l'énergie de déformation, ce qui réduit l'écart énergétique avec le complexe O-addition. Le complexe de type **N-addition** est le plus stabilisé, bien qu'il contienne la conformation la moins stable A2 ( $gGt$  ou  $g'G't$ ). Ce complexe présente une liaison intermoléculaire  $\text{OH}_{NapOH} \cdots \text{N}$  forte qui lui apporte une meilleure stabilisation que dans les autres complexes, ainsi qu'une interaction  $\text{OH} \cdots \pi$  qui contribue à rigidifier et à stabiliser le système.

### **Analyse vibrationnelle et attribution**

#### *Vibrations $\nu(\text{OH})$ :*

Les fréquences harmoniques calculées sont rassemblées dans les tableaux 3.2 et 3.3. D'après la description des structures qui vient d'être faite, on peut s'attendre à ce que les spectres diffèrent fortement d'une structure à l'autre, selon qu'il s'agit de complexes de type insertion, N-addition ou O-addition.

Tout d'abord, les complexes de type **insertion et N-addition** comportent une liaison intermoléculaire forte  $\text{OH}_{NapOH} \cdots \text{N}$  qui induit un déplacement important vers les basses énergies de la fréquence de vibration O–H du chromophore. Le déplacement calculé est plus important dans le complexe d'insertion (de  $516 \text{ cm}^{-1}$  pour S/ProS et de  $495 \text{ cm}^{-1}$  pour S/ProR) que dans le complexe N-addition (de  $395 \text{ cm}^{-1}$  pour S/ProS et  $446 \text{ cm}^{-1}$  pour S/ProR) (tableau 3.3). Le spectre infrarouge obtenu pour la sonde fixée sur la bande A présente une bande de vibration O–H fortement déplacée vers les basses énergies ( $\Delta\nu_{exp} = 367 \text{ cm}^{-1}$ ) et située à  $3280 \text{ cm}^{-1}$ . Les structures d'insertion et N-addition diffèrent de manière significative au niveau de la fréquence d'élongation O–H du 2-amino-1-éthanol. Dans les complexes N-addition, la fréquence de vibration O–H( $\cdots \pi$ ) du 2-amino-1-éthanol est diminuée de  $24 \text{ cm}^{-1}$  dans S/ProS et de  $41 \text{ cm}^{-1}$  dans S/ProR. Dans les complexes d'insertion, les fréquences sont beaucoup plus déplacées vers les basses énergies à cause de l'interaction  $\text{OH} \cdots \text{O}_{NapOH}$  (de  $100 \text{ cm}^{-1}$  pour S/ProS et de  $103 \text{ cm}^{-1}$  pour S/ProR). Or, le spectre infrarouge de la bande A présente une vibration peu déplacée vers les basses énergies (de  $40 \text{ cm}^{-1}$ ) et ne peut correspondre à une structure d'insertion.



**On attribue donc le complexe correspondant à la bande A à la structure de type N-addition** (spectres calculés et expérimentaux de la figure 3.9).

Dans le complexe de type **O-addition**, les deux groupements OH sont impliqués dans des modes de vibration couplés et il est difficile de déterminer le déplacement des fréquences des monomères dû à la complexation : les modes ne sont plus localisés sur le groupement OH du chromophore ou du solvant. Le complexe phénol/AE étudié par Macleod *et al.* [12] présente une structure de type O-addition dans laquelle les modes de vibration sont localisés. La bande de vibration O–H la plus déplacée (située vers  $3400\text{ cm}^{-1}$ ) est la plus intense ; elle a été attribuée à la vibration  $\text{OH}_{\text{Phénol}} \cdots \text{O}$ . La seconde bande de vibration qui apparaît à environ  $3500\text{ cm}^{-1}$ , moins intense, est attribuée à la vibration  $\text{OH}_{\text{AE}} \cdots \text{N}$ . Par analogie, on attribuera également la fréquence de plus basse énergie des complexes O-addition, qui présente la force d'oscillateur la plus intense, à un mode plutôt localisé sur le groupe OH du chromophore et celle de plus haute énergie (moins intense) à un mode plutôt localisé sur le groupement OH du solvant, comme c'est le cas dans l'exemple qui vient d'être cité. Pour le calcul des déplacements, ces fréquences seront comparées à celles des molécules isolées. Ainsi, dans le complexe O-addition S/ProS, les fréquences des mode  $\nu(\text{OH})$  sont calculées à  $3569$  et  $3600\text{ cm}^{-1}$ , ce qui correspond à des déplacements par rapport aux molécules isolées de  $-233$  et  $-94\text{ cm}^{-1}$ . Dans le complexe S/ProR, les fréquences sont calculées à  $3567$  et  $3601\text{ cm}^{-1}$  et les déplacements sont de  $-235$  et  $-92\text{ cm}^{-1}$ . Les fréquences de ces modes délocalisés sur le chromophore et le solvant sont en bon accord avec le spectre infrarouge de **la bande C que l'on attribue donc à un complexe de type O-addition** (spectres calculés et expérimentaux de la figure 3.10).

#### *Vibrations $\nu(\text{NH}_2)$ :*

De manière générale, les calculs montrent que les fréquences d'élongation  $\nu(\text{NH}_2)$ s et  $\nu(\text{NH}_2)$ as des complexes se trouvent dans la même région que pour celles de la molécule isolée ( $3330\text{-}3430\text{ cm}^{-1}$ ). Les forces d'oscillateur de ces modes de vibration augmentent sous l'effet de la complexation, mais restent faibles par rapport à celles des modes de vibration  $\nu(\text{OH})$ , ce qui explique qu'ils n'apparaissent pas clairement sur les spectres expérimentaux. Dans le complexe S/ProS **O-addition**, l'intensité du mode  $\nu(\text{NH}_2)$ as calculée augmente d'un facteur 15 par rapport au 2-amino-1-éthanol isolé (et d'un facteur 30 pour le complexe S/ProR) ; on note que

cette force d'oscillateur demeure néanmoins beaucoup plus faible ( $15 \text{ km.mol}^{-1}$ ) que celle des transitions O–H (plusieurs centaines de  $\text{km.mol}^{-1}$ ). Cependant, le spectre infrarouge du complexe O-addition (bande C) présente une bande de faible intensité située à  $3430 \text{ cm}^{-1}$  qu'on peut raisonnablement attribuer au mode de vibration  $\nu(\text{NH}_2)_{\text{as}}$  par analogie avec le 2-amino-1-éthanol isolé. On note que cette raie à  $3430 \text{ cm}^{-1}$  n'a pas d'équivalent sur le spectre infrarouge du complexe NapOH/2-(N,N-diméthylamino)éthanol étudié plus loin (qui ne présente pas de liaison N–H), ce qui conforte son attribution au mode d'élongation N–H. On peut par ailleurs remarquer que le facteur correctif appliqué aux fréquences de vibration O–H n'est pas adapté pour corriger celles des vibrations N–H, celles-ci ne présentant pas la même anharmonicité que les vibrations O–H.

Le spectre infrarouge du complexe de type **N-addition** (bande A) présente une bande faible à  $3371 \text{ cm}^{-1}$  qui peut correspondre au mode  $\nu(\text{NH}_2)_{\text{s}}$  ou  $\nu(\text{NH}_2)_{\text{as}}$ . Les fréquences de vibration  $\nu(\text{NH}_2)_{\text{s}}$  et  $\nu(\text{NH}_2)_{\text{as}}$  calculées dans les complexes N-addition S/ProS ( $3490/3574 \text{ cm}^{-1}$ ) ou S/ProR ( $3492/3578 \text{ cm}^{-1}$ ) sont plus basses en énergie que celles calculées dans les complexes O-addition S/ProS ( $3518/3610 \text{ cm}^{-1}$ ) ou S/ProR ( $3506/3601 \text{ cm}^{-1}$ ). On s'attend donc à ce que cette tendance se retrouve sur les spectres expérimentaux. Ainsi, on propose d'attribuer la bande observée à  $3371 \text{ cm}^{-1}$  au mode  $\nu(\text{NH}_2)_{\text{as}}$ , plus basse en énergie que celle située à  $3430 \text{ cm}^{-1}$  attribuée au même mode dans le complexe de type O-addition.

Espèces	Expérimental		Calculs DFT (B3LYP/6-31G**)			
	$\nu_{exp}$	$\Delta\nu_{exp}$	$\nu_{théo}$	$\Delta\nu_{théo}$	Intensité	Mode
Molécules de 2-amino-1-éthanol isolées						
Forme A1	3335 [8]	—	3502	—	0	$\nu(\text{NH}_2)_s$
ProS	3430 [8]	—	3593	—	1	$\nu(\text{NH}_2)_{as}$
(g'Gg')	3569 [8]	—	3694	—	65	$\nu(\text{OH})$
(S)-Nap1	3647	—	3802	—	11	$\nu(\text{OH})$
Complexes O-addition avec (S)-NapOH						
<b>S/ProS</b>	—	—	3518	+16	5	$\nu(\text{NH}_2)_s$
	3453	-194	3569	-233	400	$\nu(\text{OH})_{NapOH}^*$
	3475	-94	3600	-94	254	$\nu(\text{OH})_{AE}^*$
	3430	0	3610	+17	15	$\nu(\text{NH}_2)_{as}$
S/ProR	—	—	3506	+4	7	$\nu(\text{NH}_2)_s$
	3453	-194	3567	-235	486	$\nu(\text{OH})_{NapOH}^*$
	3430	0	3601	+8	32	$\nu(\text{NH}_2)_{as}$
	3475	-94	3602	-92	125	$\nu(\text{OH})_{AE}^*$

Tableau 3.2 – Fréquences expérimentales et fréquences harmoniques calculées (en  $\text{cm}^{-1}$ ) des vibrations O–H et N–H du 2-amino-1-éthanol isolé et des complexes O-addition avec (S)-Nap1. Les intensités calculées sont en  $\text{km.mol}^{-1}$ .  $\Delta\nu = \nu_{complexe} - \nu_{isolé}$  représente le déplacement de la fréquence d'élongation par rapport à sa valeur dans la molécule isolée (en  $\text{cm}^{-1}$ ). Pour les modes couplés (indiqués par un \*),  $\Delta\nu$  est calculé en comparant la fréquence O–H la plus basse à celle du chromophore (Nap1) et la fréquence O–H la plus haute à celle du 2-amino-1-éthanol A1 “fermé” isolé. La structure correspondant au complexe observé en jet est en gras.

Espèces	Expérimental		Calculs DFT (B3LYP/6-31G**)			
	$\nu_{exp}$	$\Delta\nu_{exp}$	$\nu_{théo}$	$\Delta\nu_{théo}$	Intensité	Mode
Molécules de 2-amino-1-éthanol isolées						
Forme A1	3335 [8]	—	3502	—	0	$\nu(\text{NH}_2)_s$
ProS	3430 [8]	—	3593	—	1	$\nu(\text{NH}_2)_{as}$
(g'Gg')	3569 [8]	—	3694	—	65	$\nu(\text{OH})$
Forme A2	—	—	3495	—	3	$\nu(\text{NH}_2)_s$
ProS	—	—	3580	—	1	$\nu(\text{NH}_2)_{as}$
(gGt)	3680 [8]	—	3836	—	19	$\nu(\text{OH})$
(S)-Nap1	3647	—	3802	—	11	$\nu(\text{OH})$
Complexes N-addition avec (S)-NapOH						
<b>S/ProS</b>	3280	-367	3407	-395	853	$\nu(\text{OH})_{NapOH}$
	—	—	3490	-5	5	$\nu(\text{NH}_2)_s$
	3371	—	3574	-6	5	$\nu(\text{NH}_2)_{as}$
	3640	-40	3812	-24	117	$\nu(\text{OH})_{AE}$
S/ProR	3280	-367	3356	-446	998	$\nu(\text{OH})_{NapOH}$
	—	—	3491	-4	4	$\nu(\text{NH}_2)_s$
	3371	—	3578	-2	5	$\nu(\text{NH}_2)_{as}$
	3640	-40	3795	-41	242	$\nu(\text{OH})_{AE}$
Complexes d'insertion avec (S)-NapOH						
S/ProS	3280	-367	3286	-516	864	$\nu(\text{OH})_{NapOH}$
	—	—	3486	-16	0	$\nu(\text{NH}_2)_s$
	3371	-59	3571	-22	2	$\nu(\text{NH}_2)_{as}$
	3640	-71	3594	-100	524	$\nu(\text{OH})_{AE}$
S/ProR	3280	-367	3307	-495	789	$\nu(\text{OH})_{NapOH}$
	—	—	3490	-12	0	$\nu(\text{NH}_2)_s$
	3371	-59	3574	-19	2	$\nu(\text{NH}_2)_{as}$
	3640	-71	3591	-103	546	$\nu(\text{OH})_{AE}$

Tableau 3.3 – Fréquences expérimentales et fréquences harmoniques calculées (en  $\text{cm}^{-1}$ ) des vibrations O–H et N–H des formes A1 et A2 du 2-amino-1-éthanol et des complexes N-addition et d'insertion avec (S)-Nap1. Les intensités calculées sont en  $\text{km.mol}^{-1}$ .  $\Delta\nu = \nu_{\text{complexe}} - \nu_{\text{isolé}}$  représente le déplacement de la fréquence d'élongation par rapport à sa valeur dans la molécule isolée (en  $\text{cm}^{-1}$ ). La structure correspondant au complexe observé en jet est en gras.

## Discussion

Sur la base de leur analyse vibrationnelle, les deux complexes observés ont été attribués à deux structures très différentes. Dans le complexe N-addition (bande A), le 2-amino-1-éthanol se trouve sous sa forme “ouverte” A2 et forme un “pont” entre le groupement OH du chromophore et son cycle aromatique. Ce type de géométrie a également été observée dans le système (S)-NapOH/(R)-2-amino-1-propanol (2A1P) [20]. La deuxième structure observée est une structure de type O-addition (bande C), où le 2-amino-1-éthanol est sous sa forme “fermée” A1. Ce type de structure a par exemple été observée pour les complexes phénol/AE [12], 2-amino-1-phényléthanol/(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> [2, 11] ou NapOH/2-amino-1-propanol [20].

### *Absence de complexe d'insertion*

La première remarque que l'on peut faire est que le complexe d'insertion, qui possède l'énergie calculée la plus basse, n'a pas été observé expérimentalement. Dans cette structure, le 2-amino-1-éthanol subit une déformation plus importante que dans les autres structures. Il est généralement admis que la formation des complexes 1:1 dans la zone de collisions du jet est contrôlée par des facteurs cinétiques ; l'importante réorganisation de la structure des composants du complexe d'insertion s'accompagne d'une barrière énergétique qui pourrait défavoriser sa formation. Le complexe d'insertion AE/H<sub>2</sub>O [16] a été observé expérimentalement : l'énergie de déformation calculée dans ce système n'est que de 1,43 kcal.mol<sup>-1</sup> (contre 2,7 kcal.mol<sup>-1</sup> environ pour les complexes d'insertion NapOH/AE). Il est probable que le cycle naphthalène du NapOH induit une gêne stérique importante peu favorable à la formation de ce type de structure. Cependant, dans le système phénol/AE [12], le complexe d'insertion a pourtant été observé : le phénol étant plus acide que le NapOH, les deux liaisons hydrogène du système phénol/AE suffisent probablement à compenser l'énergie de déformation.

### *Chiralité axiale dans le 2-amino-1-éthanol*

On peut remarquer que les spectres d'excitation de la fluorescence de (S)-NapOH/AE et de (S)-NapOH/(S/R)-2A1P [20] sont étonnamment semblables. Les bandes de (R)-NapOH/AE apparaissent à -97 cm<sup>-1</sup>, -77 cm<sup>-1</sup> et -28 cm<sup>-1</sup> de la bande 0<sub>0</sub><sup>0</sup> du NapOH, positions similaires à celles des complexes (S)-NapOH/(S/R)-2A1P

observées à  $-99\text{ cm}^{-1}$ ,  $-54\text{ cm}^{-1}$  et  $-28\text{ cm}^{-1}$ . De plus, les complexes homochiraux associés aux bandes situées à  $-99\text{ cm}^{-1}$  et  $-28\text{ cm}^{-1}$  de (S)-NapOH/(S)-2A1P ont été respectivement attribués à des structures de type N-addition et O-addition ainsi qu'ont été attribuées les bandes localisées  $-97\text{ cm}^{-1}$  et  $-28\text{ cm}^{-1}$  des complexes NapOH/AE; ces similitudes nous laissent penser que le 2-amino-1-éthanol se comporte en jet comme une molécule "pro" chirale et que les complexes S/ProS et S/ProR formés avec avec le (S)-NapOH ne sont pas équivalents. On peut faire l'hypothèse que les bandes à  $-97$  et  $-28\text{ cm}^{-1}$  correspondent à des complexes S/ProS N-addition et O-addition respectivement. Cependant, on a également identifié dans le système NapOH/2A1P un complexe de type O-addition pour la paire hétérochirale (bande située à  $-54\text{ cm}^{-1}$  de la transition  $0_0^0$  du NapOH). On peut donc supposer que la bande à  $-77\text{ cm}^{-1}$  NapOH/AE est l'analogue S/ProR de la bande à  $-54\text{ cm}^{-1}$  du système (S)-NapOH/(R)-2A1P attribuée à un complexe de O-addition.

### 3.3 Complexes avec des amino-alcools non chiraux substitués sur l'azote

Afin d'examiner le rôle de la force de la liaison hydrogène intramoléculaire du 2-amino-1-éthanol sur la nature des complexes formés, nous avons étudié l'effet de la substitution de l'azote du 2-amino-1-éthanol par un ou deux groupements méthyle  $-\text{CH}_3$ .

#### Substitution de l'azote par un groupe méthyle

En remplaçant un atome d'hydrogène de l'azote du 2-amino-1-éthanol par un groupe méthyle (figure 3.13), on obtient la molécule de 2-(N-méthylamino)éthanol (MAE).

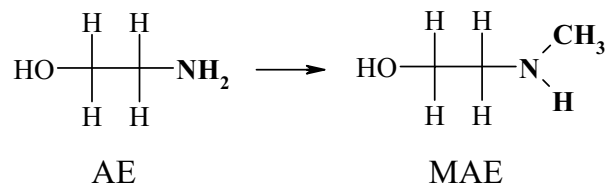


FIG. 3.13 – Substitution de l'azote du 2-amino-1-éthanol par un groupe méthyle : la molécule obtenue est le 2-(N-méthylamino)éthanol.

Cette substitution introduit une possibilité d'isomérisie supplémentaire notée par une quatrième lettre qui désigne l'angle C–C–N–CH<sub>3</sub> : t- lorsque le groupe –CH<sub>3</sub> est en position trans ( $\angle\text{C–C–N–CH}_3 \simeq 180^\circ$ ) et g- lorsqu'il est en position gauche ( $\angle\text{C–C–N–CH}_3 \simeq +60^\circ$ ). A partir de la forme A1 g'Gg' de l'AE, les deux formes isomères obtenues sont les isomères t-g'Gg' (MAE trans) et g-g'Gg' (MAE gauche). Ces deux formes trans et gauche calculées les plus stables sont représentées sur la figure 3.14. D'après des calculs réalisés avec la méthode de la DFT (B3LYP/6-31G\*\*) [8, 22], l'énergie de la forme gauche est supérieure à celle de la forme trans de 0,4 kcal.mol<sup>-1</sup> environ. Les deux formes t-g'Gg' et g-g'Gg' coexistent en matrice d'argon [22] ainsi qu'en jet [8]. Les fréquences de vibration O–H sont mesurées en jet à 3569 cm<sup>-1</sup> pour la forme trans et à 3543 cm<sup>-1</sup> pour la forme gauche [8] indiquant une liaison intramoléculaire OH...N.

On note par ailleurs que l'énergie de la forme "ouverte" t-gGt est supérieure de 1 kcal.mol<sup>-1</sup> environ [8] à celle de la forme "fermée" t-g'Gg'.

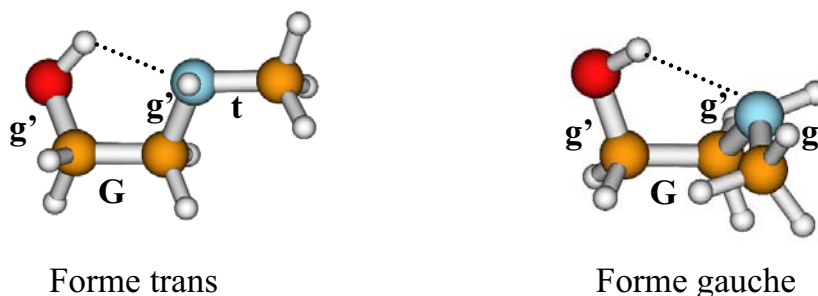


FIG. 3.14 – Formes "fermées" trans t-g'Gg' et gauche g-g'Gg' calculées les plus stables du 2-(N-méthylamino)éthanol.

### Substitution de l'azote par deux groupes méthyle

La substitution (figure 3.15) de l'azote de la forme "fermée" du 2-amino-1-éthanol par deux groupes méthyle conduit à la forme la plus stable du 2-(N,N-diméthylamino)éthanol [23, 24] qui est représentée sur la figure 3.16.

En phase gazeuse, par spectroscopie micro-ondes, Penn *et al.* [23] ont attribué la structure observée à la forme "fermée" g'Gg' (ou gG'g). C'est également la seule forme observée en jet par spectroscopie infrarouge [8] : la fréquence d'élongation O–H passe de 3569 cm<sup>-1</sup> dans le 2-amino-1-éthanol à 3542 cm<sup>-1</sup> dans le 2-(N,N-diméthylamino)éthanol. La basicité de l'azote est accrue par la présence de deux

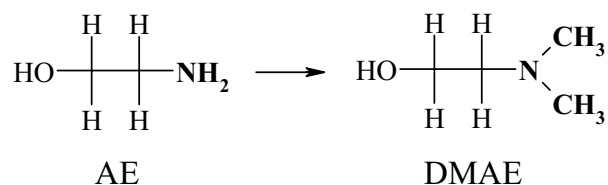


FIG. 3.15 – Substitution de l’azote du 2-amino-1-éthanol par deux groupements méthyle : la molécule obtenue est le 2-(*N,N*-diméthylamino)éthanol.

groupes méthyle, ce qui entraîne une distance  $\text{OH} \cdots \text{N}$  plus courte que dans le 2-amino-1-éthanol [8]. En matrice d’argon [24], la forme “fermée” est majoritaire. Le deuxième conformère calculé le plus stable possède la structure  $g^{\text{Tt}}$ ,  $g^{\text{Gt}}$  ou  $g^{\text{Gg}}$  selon le niveau de théorie [8]. Dans tous les cas, l’énergie calculée de ces conformères est supérieure d’au moins  $3 \text{ kcal.mol}^{-1}$  à celle de la forme “fermée”.

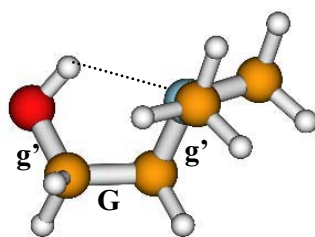


FIG. 3.16 – 2-(*N,N*-diméthylamino)éthanol le plus stable “fermé” ( $g^{\text{Tt}}g^{\text{Gt}}$ ).

### 3.3.1 Spectroscopie électronique

Les spectres d’excitation de la fluorescence enregistrés dans la région de la transition  $0_0^0$  du NapOH pour les mélanges NapOH/MAE et NapOH/DMAE sont présentés sur la figure 3.17. Le spectre du complexe NapOH/MAE est constitué de trois bandes apparaissant à plus basse énergie que la transition  $0_0^0$  du chromophore et est similaire au spectre d’excitation du complexe NapOH/AE. Une bande intense située à  $-99 \text{ cm}^{-1}$  est suivie d’une bande de faible intensité à  $-71 \text{ cm}^{-1}$ . La troisième bande, d’intensité moyenne, apparaît à  $-25 \text{ cm}^{-1}$  et semble être constituée d’un doublet non résolu. Le spectre NapOH/DMAE diffère fortement des deux systèmes précédents et ne comporte qu’une seule bande à  $-40 \text{ cm}^{-1}$  de la transition  $0_0^0$  du chromophore.



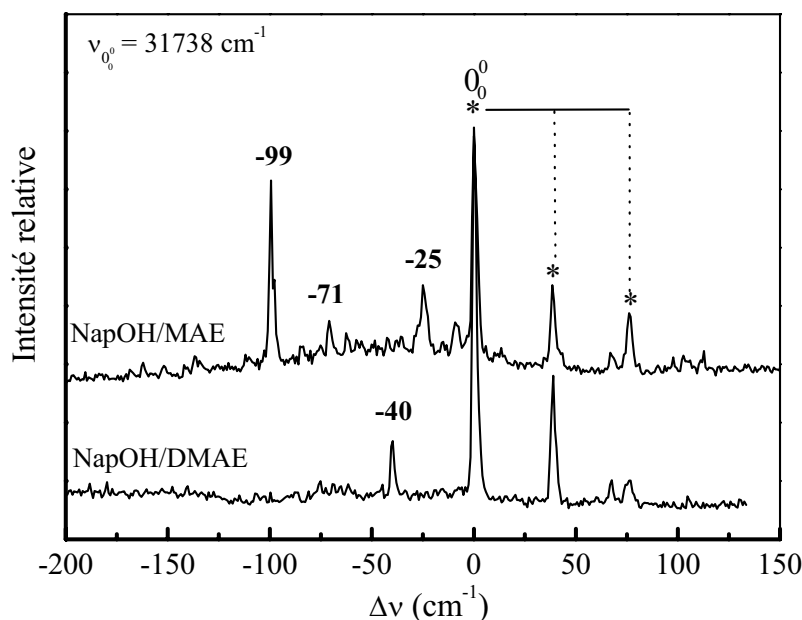


FIG. 3.17 – Spectres d'excitation de la fluorescence des mélanges *NapOH/MAE* (spectre du haut) et *NapOH/DMAE* (spectre du bas). Les bandes marquées d'un \* sont celles du chromophore dont la transition  $0_0^0$  ( $\nu_{0_0^0} = 31738 \text{ cm}^{-1}$ ) est prise comme origine des énergies.

### 3.3.2 Spectroscopie de double résonance IR–UV

Les spectres de double résonance IR–UV pour la sonde fixée sur les transitions à  $\nu_{exc} = 0_0^0 - 99 \text{ cm}^{-1}$  du complexe *NapOH/MAE* et à  $\nu_{exc} = 0_0^0 - 40 \text{ cm}^{-1}$  du complexe *NapOH/DMAE* sont présentés sur la figure 3.18. La bande du complexe *NapOH/MAE* à  $-25 \text{ cm}^{-1}$  n'a pas été sondée.

Dans la région des vibrations O–H, le spectre de ***NapOH/MAE*** est similaire à celui du complexe N-addition *NapOH/AE*. Il présente une bande large d'environ  $60 \text{ cm}^{-1}$  située à  $3220 \text{ cm}^{-1}$  ainsi qu'une bande fine à  $3640 \text{ cm}^{-1}$ . Par analogie avec le complexe *NapOH/AE*, il est tentant d'associer un tel spectre à une structure de type N-addition. Ainsi, la bande à  $3220 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée à une vibration de type O–H<sub>*NapOH*</sub>( $\cdots\text{N}$ ). Cette élongation possède une fréquence plus basse de  $60 \text{ cm}^{-1}$  que celle du complexe *NapOH/AE*. On pourrait penser que cette bande correspond à un mode de vibration C–H. Or les bandes de vibration dues à ce type de mode se trouvent sur le spectre à  $2990 \text{ cm}^{-1}$  (C–H aliphatiques) et  $3070 \text{ cm}^{-1}$  (C–H aromatiques) ce qui permet d'écarter cette hypothèse. La bande à  $3640 \text{ cm}^{-1}$  correspond à l'élongation O–H<sub>*MAE*</sub>( $\cdots\pi$ ), fréquence identique à celle observée dans le complexe

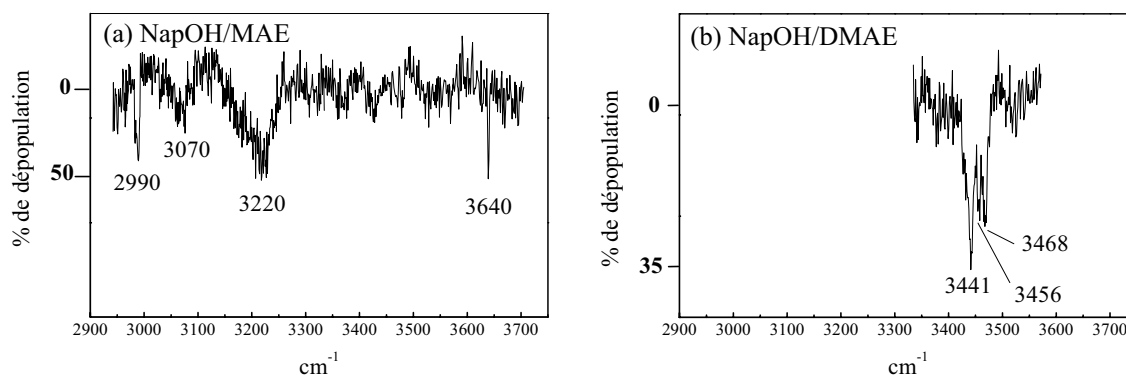


FIG. 3.18 – Spectres de double résonance IR–UV pour la sonde UV fixée sur la bande de NapOH/MAE à  $\nu_{exc} = \theta_0^0 - 99 \text{ cm}^{-1}$  (spectre a) et de NapOH/DMAE à  $\nu_{exc} = \theta_0^0 - 40 \text{ cm}^{-1}$  (spectre b).

N-addition NapOH/AE.

Le spectre infrarouge du complexe **NapOH/DMAE** présente dans la région des modes d'élongation O–H trois bandes à  $3441 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3456 \text{ cm}^{-1}$  et  $3468 \text{ cm}^{-1}$ . Ce spectre est assez peu différent du spectre infrarouge du complexe O-addition NapOH/AE, sauf pour la bande à  $3430 \text{ cm}^{-1}$  qui a disparu et qui a, dans la section précédente, été attribuée à l'élongation asymétrique de  $\text{NH}_2$ . Il est donc probable que ces deux complexes possèdent la même géométrie de type O-addition. Ainsi, les deux bandes observées à  $3441 \text{ cm}^{-1}$  et  $3468 \text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations  $\text{OH}_{\text{NapOH}} \cdots \text{O}$  et  $\text{OH}_{\text{DMAE}} \cdots \text{N}$ , la bande légèrement moins intense à  $3456 \text{ cm}^{-1}$  est probablement due à une vibration de l'état  $\text{S}_1$ . On note que ces bandes de vibration O–H sont globalement plus déplacées vers les basses fréquences (de  $7 \text{ cm}^{-1}$  et  $12 \text{ cm}^{-1}$ ) que celles du complexe NapOH/AE O-addition.

### 3.3.3 Discussion

Dans le complexe **NapOH/MAE**, la bande la plus intense à  $-99 \text{ cm}^{-1}$  a été attribuée à un complexe de type N-addition d'après le spectre infrarouge et par analogie avec la position de la bande A du complexe NapOH/AE située à  $-97 \text{ cm}^{-1}$ . Le tableau 3.4 permet de comparer les fréquences et leurs déplacements dans les complexes N-addition NapOH/AE et NapOH/MAE et de voir l'influence de la substitution d'un groupe méthyle sur l'azote par rapport au complexe NapOH/AE. La fréquence d'élongation OH localisée sur le chromophore est plus basse dans le complexe NapOH/MAE ( $3220 \text{ cm}^{-1}$ ) que dans le complexe NapOH/AE ( $3280 \text{ cm}^{-1}$ )

ce qui indique une liaison  $\text{OH}_{\text{NapOH}} \cdots \text{N}$  plus forte dans NapOH/MAE. La largeur et le fort déplacement ( $-427 \text{ cm}^{-1}$ ) de la bande à  $3220 \text{ cm}^{-1}$  traduisent la force de cette liaison  $\text{OH}_{\text{NapOH}} \cdots \text{N}$ . Ils témoignent d'une plus forte basicité de l'amine secondaire du 2-(N-méthylamino)éthanol par rapport à celle de l'amine primaire  $\text{NH}_2$  du 2-amino-1-éthanol. En revanche, la fréquence d'élongation  $\text{O}-\text{H}_{\text{solvant}} \cdots \pi$  est la même ( $3640 \text{ cm}^{-1}$ ) dans les deux complexes.

Espèces	Expérimental		Mode
	$\nu_{exp}$	$\Delta\nu_{exp}$	
Molécules isolées			
MAE t-g'Gg' [8]	3569	—	$\nu(\text{OH})$
MAE g-g'Gg' [8]	3543	—	$\nu(\text{OH})$
DMAE g'Gg' [8]	3542	—	$\nu(\text{OH})$
Nap1	3647	—	$\nu(\text{OH})$
Complexes N-addition			
NapOH/AE (rappel)	3280	-367	$\nu(\text{OH})_{\text{NapOH}}$
	3640	-40	$\nu(\text{OH})_{\text{AE}}$
NapOH/MAE	3220	-427	$\nu(\text{OH})_{\text{NapOH}}$
	3640	—	$\nu(\text{OH})_{\text{MAE}}$
Complexes O-addition			
NapOH/AE (rappel)	3453	-194	$\nu(\text{OH})_{\text{NapOH}}^*$
	3475	-94	$\nu(\text{OH})_{\text{AE}}^*$
NapOH/DMAE	3441	-206	$\nu(\text{OH})_{\text{NapOH}}$
	3468	-74	$\nu(\text{OH})_{\text{DMAE}}$

Tableau 3.4 – Fréquences expérimentales (en  $\text{cm}^{-1}$ ) des vibrations O–H du MAE (t-g'Gg' et g-g'Gg') et du DMAE et des complexes N-addition et O-addition avec le NapOH.  $\Delta\nu = \nu_{\text{complexe}} - \nu_{\text{isolé}}$  représente le déplacement de la fréquence par rapport à sa valeur dans la molécule isolée (en  $\text{cm}^{-1}$ ). Pour les complexes O-addition, on compare la fréquence O–H la plus basse à celle de chromophore et la fréquence O–H la plus haute à celle du DMAE. Les modes couplés sont indiqués d'un \*.

Par analogie avec la bande C à  $-28 \text{ cm}^{-1}$  du complexe NapOH/AE, il est tentant d'attribuer le doublet non résolu à  $-25 \text{ cm}^{-1}$  dans le cas du NapOH/MAE à un complexe de type O-addition. L'existence des deux isomères (trans et gauche) devrait conduire à la formation de deux complexes O-addition de géométrie différente. Le

contour de la bande à  $-25\text{ cm}^{-1}$  pourrait alors résulter de la superposition de bandes dues à ces deux complexes. La faible intensité de cette bande ne nous a cependant pas permis d'enregistrer le spectre infrarouge associé et de vérifier cette hypothèse.

Le spectre d'excitation de **NapOH/DMAE** contraste avec celui du NapOH/AE : il ne présente qu'une seule bande à  $-40\text{ cm}^{-1}$  de la transition  $0_0^0$  du chromophore. Il a clairement été identifié à un complexe de type O-addition. Le fait que la forme "ouverte" du 2-(N,N-diméthylamino)éthanol soit bien plus haute en énergie (au moins  $3\text{ kcal.mol}^{-1}$ ) que la forme "fermée" explique l'absence de complexe de type N-addition.

Il est intéressant de voir la manière dont sont modifiées les forces des liaisons intra et intermoléculaires (respectivement  $\text{OH}\cdots\text{N}$  et  $\text{OH}_{\text{NapOH}}\cdots\text{O}$ ) dans les complexes O-addition lorsque l'on substitue l'azote du 2-amino-1-éthanol par deux groupements méthyle. Pour cela, on compare les fréquences d'élongation O-H et leurs déplacements au sein des complexes NapOH/DMAE et NapOH/AE (tableau 3.4). Tout d'abord, on s'aperçoit que les fréquences sont légèrement plus basses en énergie dans le complexe NapOH/DMAE que dans le complexe NapOH/AE. Ainsi, la fréquence du mode d'élongation O-H, qui est observée à  $3453\text{ cm}^{-1}$  dans NapOH/AE, diminue de  $12\text{ cm}^{-1}$  dans le complexe NapOH/DMAE où elle est observée à  $3441\text{ cm}^{-1}$ . La fréquence du second mode O-H observée dans NapOH/AE est également plus basse de  $7\text{ cm}^{-1}$  dans NapOH/DMAE où elle est mesurée à  $3468\text{ cm}^{-1}$ . Le fait que les fréquences de vibration  $\nu(\text{OH})$  soient plus basses en énergie dans NapOH/DMAE indique que les **liaisons hydrogène sont globalement plus fortes** dans ce système que dans NapOH/AE.

Si on s'intéresse à présent aux déplacements  $\Delta\nu$  des fréquences pour chacun de ces complexes, on observe qu'ils sont pour les élongations OH de NapOH et de AE de  $-194$  et  $-94\text{ cm}^{-1}$  respectivement, tandis que dans NapOH/DMAE, les déplacements correspondants sont de  $-206$  et  $-74\text{ cm}^{-1}$ . La fréquence de vibration  $\nu(\text{OH})_{\text{NapOH}}$  est plus déplacée dans le complexe NapOH/DMAE que dans NapOH/AE. Elle témoigne d'une liaison intermoléculaire  $\text{OH}_{\text{NapOH}}\cdots\text{O}$  plus forte qui est due au meilleur caractère accepteur de l'oxygène de DMAE (effets coopératifs induits par la liaison intramoléculaire). En ce qui concerne la valeur du déplacement  $\Delta\nu(\text{OH})$  des amino-alcools, on se rend compte qu'elle est plus importante dans le cas du système NapOH/AE. Or, on a vu précédemment que, d'après les valeurs des fréquences, la

liaison intramoléculaire  $\text{OH}_{DMAE} \cdots \text{N}$  dans NapOH/DMAE est plus forte que celle de NapOH/AE. Ceci nous montre que la liaison intramoléculaire, bien que plus forte au départ, est moins **renforcée** dans NapOH/DMAE que dans NapOH/AE sous l'effet de la complexation avec le chromophore.

On a pu voir que dans les complexes mettant en jeu MAE et DMAE, le fait de renforcer la liaison intramoléculaire (cas de DMAE) favorise la formation de complexes de type O-addition.

### 3.4 Complexes avec des amino-alcools chiraux

La section suivante traite des complexes entre le (R/S)-2-naphtyl-1-éthanol et des dérivés chiraux du 2-amino-1-éthanol. Le 1-amino-2-propanol (1A2P) est obtenu en substituant le 2-amino-1-éthanol sur le carbone porteur de la fonction alcool par un groupement méthyle  $-\text{CH}_3$  (figure 3.19) : le carbone est asymétrique et le 1-amino-2-propanol est chiral.

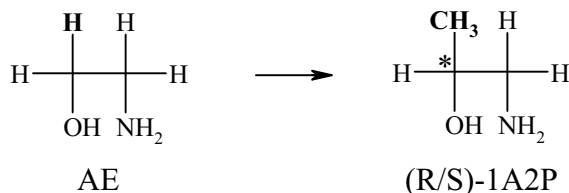


FIG. 3.19 – Substitution du carbone porteur de la fonction alcool du 2-amino-1-éthanol (AE) par un groupement méthyle  $-\text{CH}_3$  : la molécule obtenue est le (R/S)-1-amino-2-propanol (1A2P).

La molécule de (R)-1-amino-2-propanol existe sous différentes formes isomères (“fermée” et “ouverte”) qui ont été observées expérimentalement par spectroscopie infrarouge en matrice d’argon par Fausto *et al.* [7]. En phase gazeuse, deux formes coexistent : elles ont été attribuées par Fausto aux conformères  $gG'g$  (A1) et  $tG'g'$  (A2). Dans la forme “fermée” A1, la fréquence d’élongation O–H est observée à  $3556 \text{ cm}^{-1}$ , celles des modes d’élongation  $\nu(\text{NH}_2)_s$  et  $\nu(\text{NH}_2)_{as}$  apparaissent à  $3361 \text{ cm}^{-1}$  et  $3432 \text{ cm}^{-1}$  respectivement. Dans la forme “ouverte” A2, la fréquence d’élongation O–H est mesurée à  $3653 \text{ cm}^{-1}$ . Les modes  $\nu(\text{NH}_2)$  ne sont pas observés expérimentalement.

Les structures de ces deux formes que nous avons calculées avec la méthode de la

DFT (B3LYP/6-31G\*\*) sont présentées sur la figure 3.20. L'isomère "ouvert" A2 possède une énergie supérieure de  $1,90 \text{ kcal.mol}^{-1}$  à celle de la forme "fermée" A1. On note que cet isomère A2 (tG'g' ou tGg) présente un groupement  $-\text{OH}$  en position gauche (contrairement au 2-amino-1-éthanol A2 où il est en position trans) et la paire d'électrons libre de l'azote est en position trans (en position gauche dans le 2-amino-1-éthanol A2).

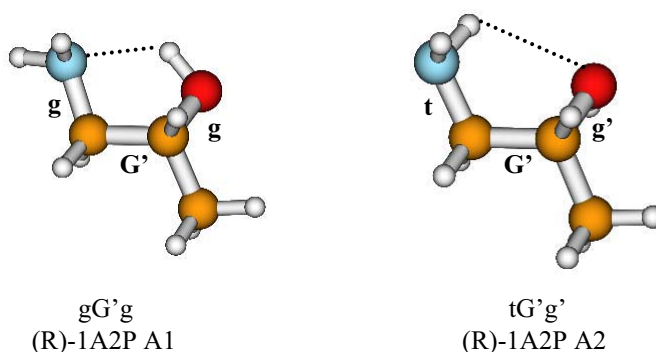


FIG. 3.20 – Géométries calculées (B3LYP/6-31G\*\*) des deux conformations "fermée" (gG'g) et "ouverte" (tG'g') du (R)-1-amino-2-propanol (1A2P).

Les fréquences expérimentales ainsi que les fréquences harmoniques calculées sont réunies dans les tableaux 3.6 et 3.7. Le facteur correctif 0,967, rapport entre la fréquence expérimentale du mode  $\nu(\text{OH})$  ( $3556 \text{ cm}^{-1}$  [7]) et la fréquence calculée ( $3678 \text{ cm}^{-1}$ ) du 1-amino-2-propanol A1 "fermée", permettra de comparer les spectres infrarouge calculés aux spectres expérimentaux.

En substituant le carbone porteur de la fonction amine de l'AE par le groupement éthyle  $-\text{C}_2\text{H}_5$  (figure 3.21), on obtient le 2-amino-1-butanol (2A1B) : le carbone est asymétrique et le 2-amino-1-butanol est chiral.

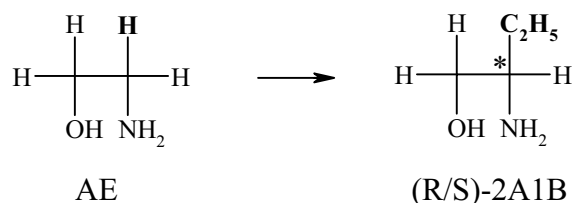


FIG. 3.21 – Substitution du carbone porteur de la fonction amine du 2-amino-1-éthanol (AE) par un groupement éthyle  $-\text{C}_2\text{H}_5$  : la molécule obtenue est le (R/S)-2-amino-1-butanol (2A1B).

Le spectre infrarouge du NIST [25] présente deux bandes d'absorption O–H situées à  $3675\text{ cm}^{-1}$  et  $3562\text{ cm}^{-1}$ . A notre connaissance, il n'existe pas d'étude expérimentale ou théorique du (R/S)-2-amino-1-butanol en dehors du spectre donné par le NIST. Les structures que nous avons calculées avec la méthode de la DFT (B3LYP/6-31G\*\*) pour le (R)-2-amino-1-butanol sont similaires à celles obtenues pour le (R)-1-amino-2-propanol : la forme la plus stable gG'g est "fermée" (A1) tandis que la forme "ouverte" tG'g' (A2) a une énergie supérieure de  $2,10\text{ kcal.mol}^{-1}$  à celle de la forme A1. Les fréquences harmoniques calculées du (R)-2-amino-1-butanol figurent dans le tableau 3.9. On propose d'attribuer l'isomère associé à la fréquence d'élongation observée à  $3562\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre infrarouge (NIST) à la forme "fermée" (A1) du 2-amino-1-butanol. De même, on peut attribuer l'isomère dont la fréquence apparaît à  $3675\text{ cm}^{-1}$  à la forme "ouverte" (A2) du 2-amino-1-butanol.

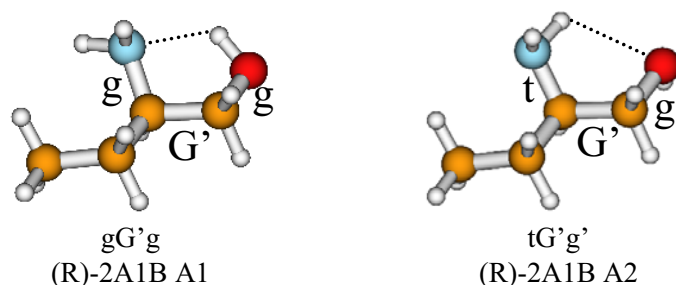


FIG. 3.22 – Géométries calculées (B3LYP/6-31G\*\*) des deux conformations fermée (gG'g) et ouverte (tG'g') du (R)-2-amino-1-butanol (2A1B).

### 3.4.1 Complexes (R/S)-2-naphtyl-1-éthanol/(R)-1-amino-2-propanol

#### Spectroscopie électronique

La figure 3.23 (a) présente les spectres d'excitation de la fluorescence des mélanges (S)-NapOH/(R)-1-amino-2-propanol, (R)-NapOH/(R)-1-amino-2-propanol et (R/S)-NapOH/(R)-1-amino-2-propanol permettant ainsi de distinguer les bandes dues aux complexes hétérochiraux (SR) de celles dues aux complexes homochiraux (RR).

De plus, chaque paire diastéréoisomère peut exister sous plusieurs formes isomères, ce qui contribue à la complexité du spectre. Afin de différencier les bandes dues à

des paires isomères différentes, des spectres de double résonance UV-UV ont été enregistrés (figure 3.23 (b)). Ainsi, les bandes des complexes hétérochiraux à  $0_0^0 - 145 \text{ cm}^{-1}$  et  $-124 \text{ cm}^{-1}$  sont attribuées à un même isomère noté SR1. La bande observée à  $0_0^0 - 90 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée à un second isomère noté SR2. Les bandes des complexes homochiraux à  $0_0^0 - 110 \text{ cm}^{-1}$  et  $-78 \text{ cm}^{-1}$  sont attribuées à un même isomère noté RR1. Les bandes à  $0_0^0 - 49 \text{ cm}^{-1}$  et  $-28 \text{ cm}^{-1}$  appartiennent à un second isomère noté RR2. Les durées de vie respectives des états excités associés aux transitions de SR2, RR1 et RR2 sont de 80 ns, 65 ns et 115 ns.

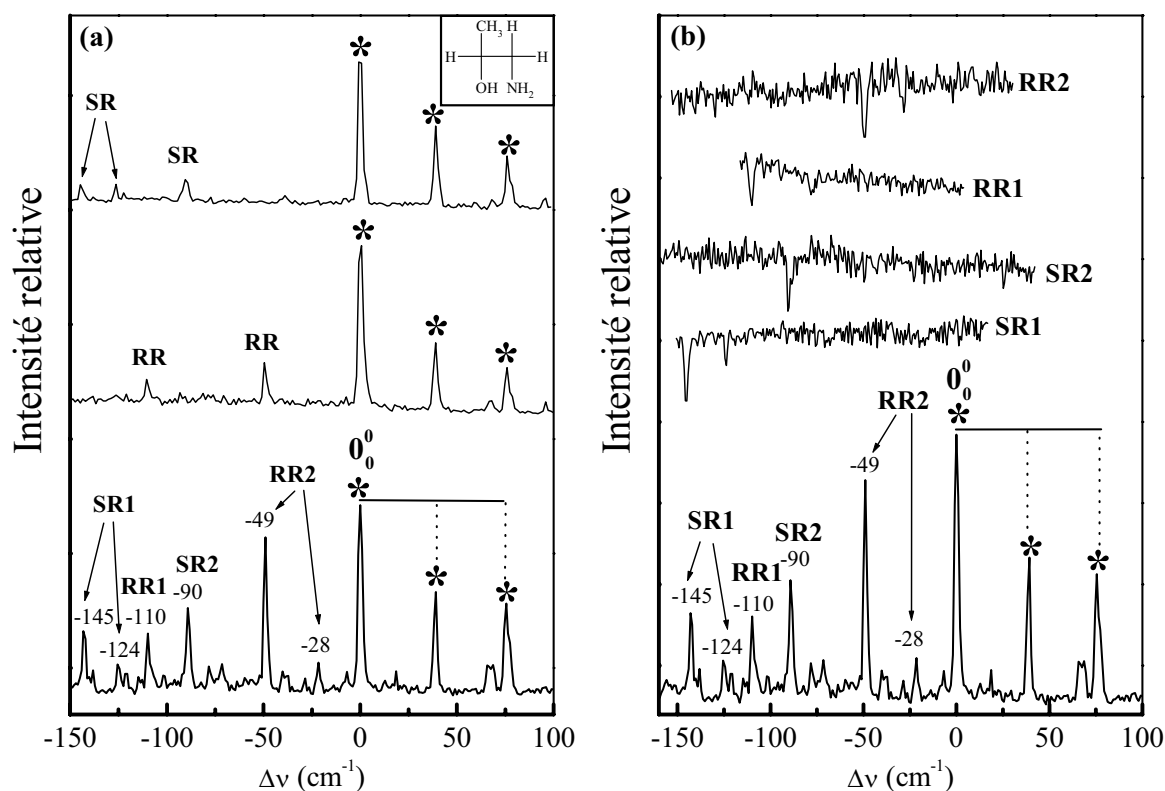


FIG. 3.23 – (a) Spectres d'excitation de la fluorescence des mélanges (S)-NapOH/(R)-1-amino-2-propanol, (R)-NapOH/(R)-1-amino-2-propanol et (R/S)-NapOH/(R)-1-amino-2-propanol en jet supersonique dans la région de la transition  $0_0^0$  du NapOH ( $31738 \text{ cm}^{-1}$ ) (origine des énergies). Les bandes dues aux complexes hétérochiraux et homochiraux sont notées SR et RR. Les bandes du chromophore sont marquées d'un \*.

(b) Spectres de dépopulation UV-UV obtenus en fixant la sonde à  $\nu_{exc} = \nu_{0_0^0} - 145 \text{ cm}^{-1}$  (SR1),  $\nu_{exc} = \nu_{0_0^0} - 90 \text{ cm}^{-1}$  (SR2),  $\nu_{exc} = \nu_{0_0^0} - 110 \text{ cm}^{-1}$  (RR1), et  $\nu_{exc} = \nu_{0_0^0} - 49 \text{ cm}^{-1}$  (RR2).



## Spectroscopie de double résonance IR–UV

Nous avons enregistré les spectres de double résonance IR–UV des complexes (S/R)-NapOH/(R)-1-amino-2-propanol (figure 3.24) en fixant la sonde sur les bandes situées à  $0_0^0 - 145 \text{ cm}^{-1}$  (SR1),  $-90 \text{ cm}^{-1}$  (SR2),  $-110 \text{ cm}^{-1}$  (RR1) et  $-49 \text{ cm}^{-1}$  (RR2). Les fréquences observées sont rassemblées dans les tableaux 3.6 et 3.7.

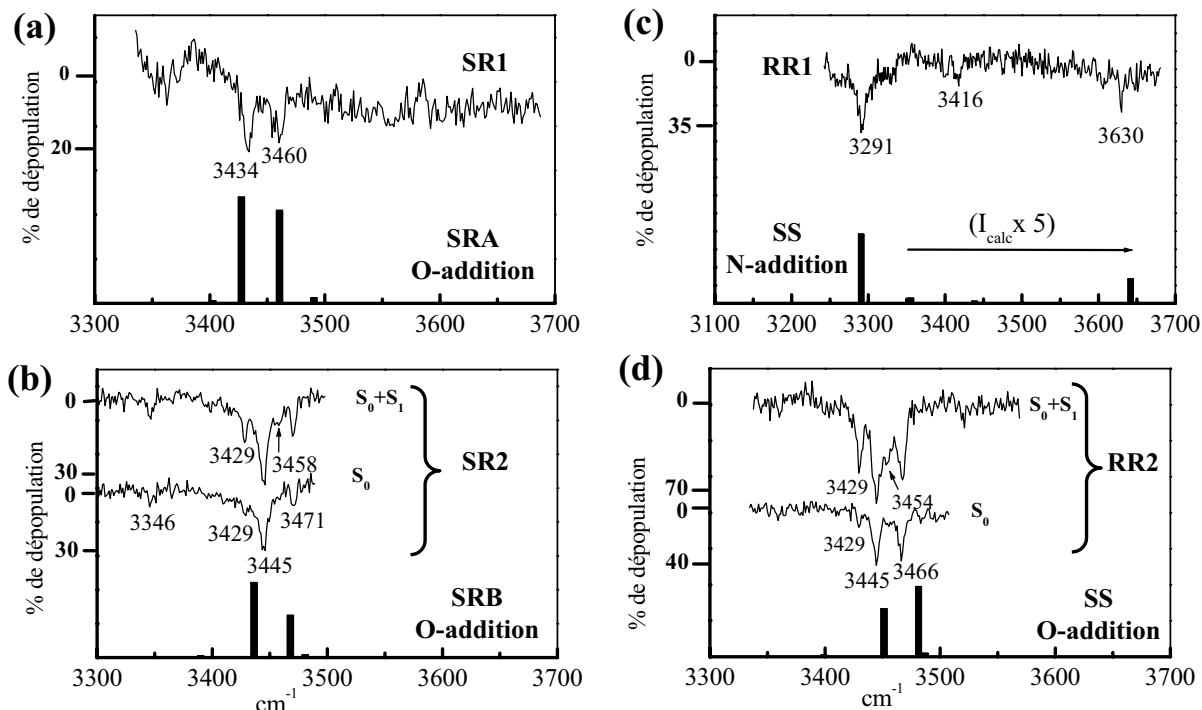


FIG. 3.24 – Spectres de double résonance IR–UV des complexes (R/S)-NapOH/(R)-1-amino-2-propanol pour la sonde fixée sur :

(a) la bande à  $\nu_{exc} = 0_0^0 - 145 \text{ cm}^{-1}$  (SR1)

(b) la bande à  $\nu_{exc} = 0_0^0 - 90 \text{ cm}^{-1}$  (SR2)

(c) la bande à  $\nu_{exc} = 0_0^0 - 110 \text{ cm}^{-1}$  (RR1)

(d) la bande à  $\nu_{exc} = 0_0^0 - 49 \text{ cm}^{-1}$  (RR2)

Pour SR2 et RR2, les spectres sont enregistrés de manière à observer la dépopulation des états  $S_0$  et  $S_1$ , ou de  $S_0$  seulement. Les spectres calculés des structures SRA (O-addition), SRB (O-addition), SS (N-addition) et SS (O-addition), corrigés du facteur 0,967, sont représentés par des barres sur les spectres (a), (b), (c) et (d).

## Les complexes hétérochiraux

Le spectre obtenu lorsque la sonde est fixée sur la transition électronique de **SR1** présente deux bandes dans la région des modes d'élongation O–H( $\cdots$ O) intermoléculaire ou O–H( $\cdots$ N) intramoléculaire à  $3434 \text{ cm}^{-1}$  et  $3460 \text{ cm}^{-1}$ .

Les bandes de vibration du complexe **SR2** apparaissent dans la même région

spectrale. Le spectre enregistré dans les conditions où on dépeuple à la fois  $S_0$  et  $S_1$  présente quatre bandes proches en énergie à  $3429\text{ cm}^{-1}$ ,  $3445\text{ cm}^{-1}$ ,  $3458\text{ cm}^{-1}$  et  $3471\text{ cm}^{-1}$ , et une bande isolée plus faible à  $3346\text{ cm}^{-1}$ . Lorsque l'on décale les faisceaux IR et UV de manière à dépeupler préférentiellement l'état  $S_0$ , les bandes à  $3445\text{ cm}^{-1}$  et à  $3471\text{ cm}^{-1}$  restent intenses. Ces fréquences correspondent à des vibrations du type  $\text{O-H}(\cdots\text{O})$  intermoléculaire ou  $\text{O-H}(\cdots\text{N})$  intramoléculaire de l'état fondamental. La bande à  $3458\text{ cm}^{-1}$  disparaît, ce qui indique qu'elle provient de l'état  $S_1$ . La bande à  $3429\text{ cm}^{-1}$  diminue également mais ne disparaît pas totalement : elle est probablement due à la superposition de vibrations de l'état  $S_0$  et de l'état  $S_1$ . Cette fréquence est proche de celle de l'élongation asymétrique  $\nu(\text{NH}_2)_{\text{as}}$  observée à  $3432\text{ cm}^{-1}$  dans la molécule seule [7]. Enfin, la bande à  $3346\text{ cm}^{-1}$  est proche de la fréquence d'élongation symétrique  $\nu(\text{NH}_2)_{\text{s}}$  observée à  $3361\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre du 1-amino-2-propanol [7]. On remarque que les fréquences des modes d'élongation  $\text{O-H}$  du complexe SR2 sont voisines mais différentes de celles du complexe SR1.

### *Les complexes homochiraux*

Les spectres IR–UV des complexes homochiraux RR1 et RR2 sont très différents l'un de l'autre, contrairement à ce qui vient d'être observé pour les complexes hétérochiraux.

Le spectre correspondant au complexe **RR1** diffère des spectres précédents. En effet, il possède une bande  $\nu(\text{OH})$  intense située à  $3291\text{ cm}^{-1}$  indiquant une interaction  $\text{OH}\cdots\text{N}$  forte et une bande plus faible située à  $3630\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration d'un groupement OH impliqué dans une interaction faible du type  $\text{OH}\cdots\pi$ . Une bande de faible intensité apparaît à  $3416\text{ cm}^{-1}$  dans la région des vibrations  $\nu(\text{NH}_2)_{\text{as}}$ .

Le spectre infrarouge du complexe **RR2** est du même type que ceux des complexes hétérochiraux. Le spectre obtenu en favorisant l'observation des vibrations de l'état  $S_0$  présente deux bandes de même intensité situées à  $3445\text{ cm}^{-1}$  et  $3466\text{ cm}^{-1}$  dans la région des vibrations  $\text{O-H}(\cdots\text{O})$  intermoléculaire ou  $\text{O-H}(\cdots\text{N})$  intramoléculaire. Le spectre obtenu lorsque les faisceaux IR et UV sont superposés montre deux bandes supplémentaires à  $3429\text{ cm}^{-1}$  et  $3454\text{ cm}^{-1}$  attribuées à des vibrations  $\nu(\text{NH}_2)$  ou de l'état  $S_1$ .

## Etude théorique

*Structures et énergies*

Comme nous l'avons fait pour le 2-amino-1-éthanol, les formes A1 et A2 du (R/S)-1-amino-2-propanol sont prises comme point de départ pour les calculs semi-empiriques. Les géométries des complexes avec (S)-Nap1 sont ensuite optimisées par la méthode de la DFT (B3LYP/6-31G\*\*). Les structures calculées des complexes (S)-NapOH/(R/S)-1A2P sont très proches de celles des complexes NapOH/AE et on retrouve les trois types de géométries décrites auparavant : O-addition, insertion et N-addition. Les structures des complexes hétérochiraux et homochiraux sont présentées sur la figure 3.26.

Les énergies de liaison associées à ces complexes tiennent compte de la limite de dissociation vers le fragment A1 pour les complexes de type O-addition et d'insertion et vers le fragment A2 dans le cas des complexes N-addition. Le diagramme énergétique est présenté sur la figure 3.25. Nous décrivons dans ce qui suit la structure des complexes hétérochiraux dont les paramètres sont rassemblés dans le tableau 3.5, puis les différences rencontrées dans les complexes homochiraux.

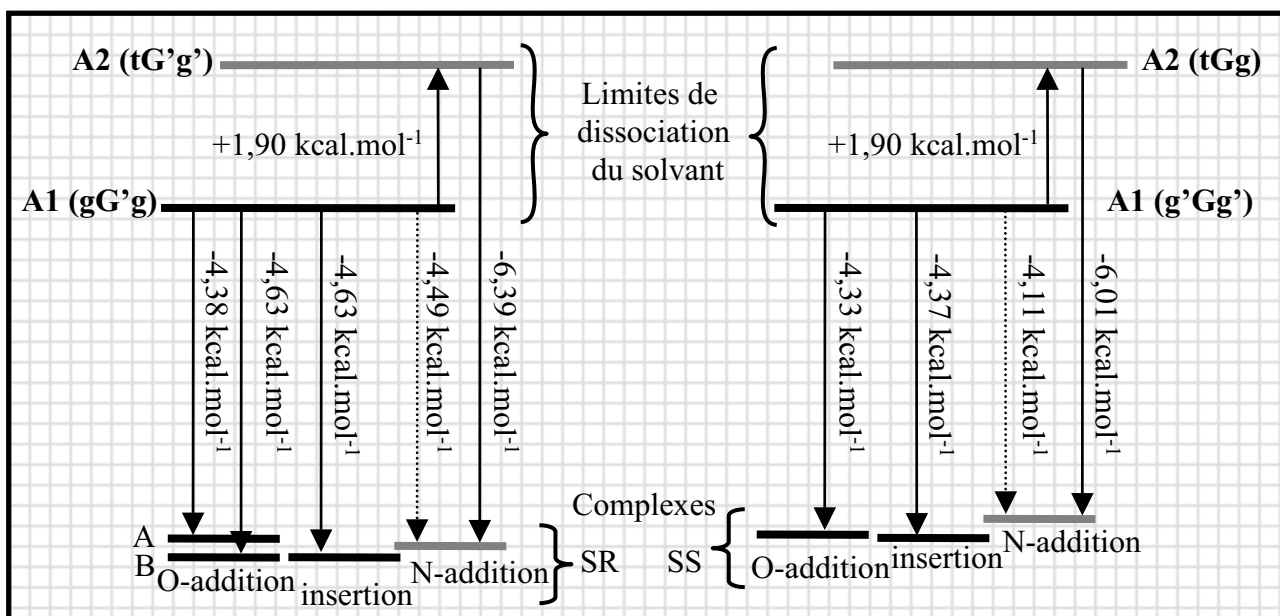


FIG. 3.25 – Diagramme des énergies de liaison (en  $\text{kcal.mol}^{-1}$ ) des complexes hétérochiraux SR et homochiraux SS NapOH/1A2P.

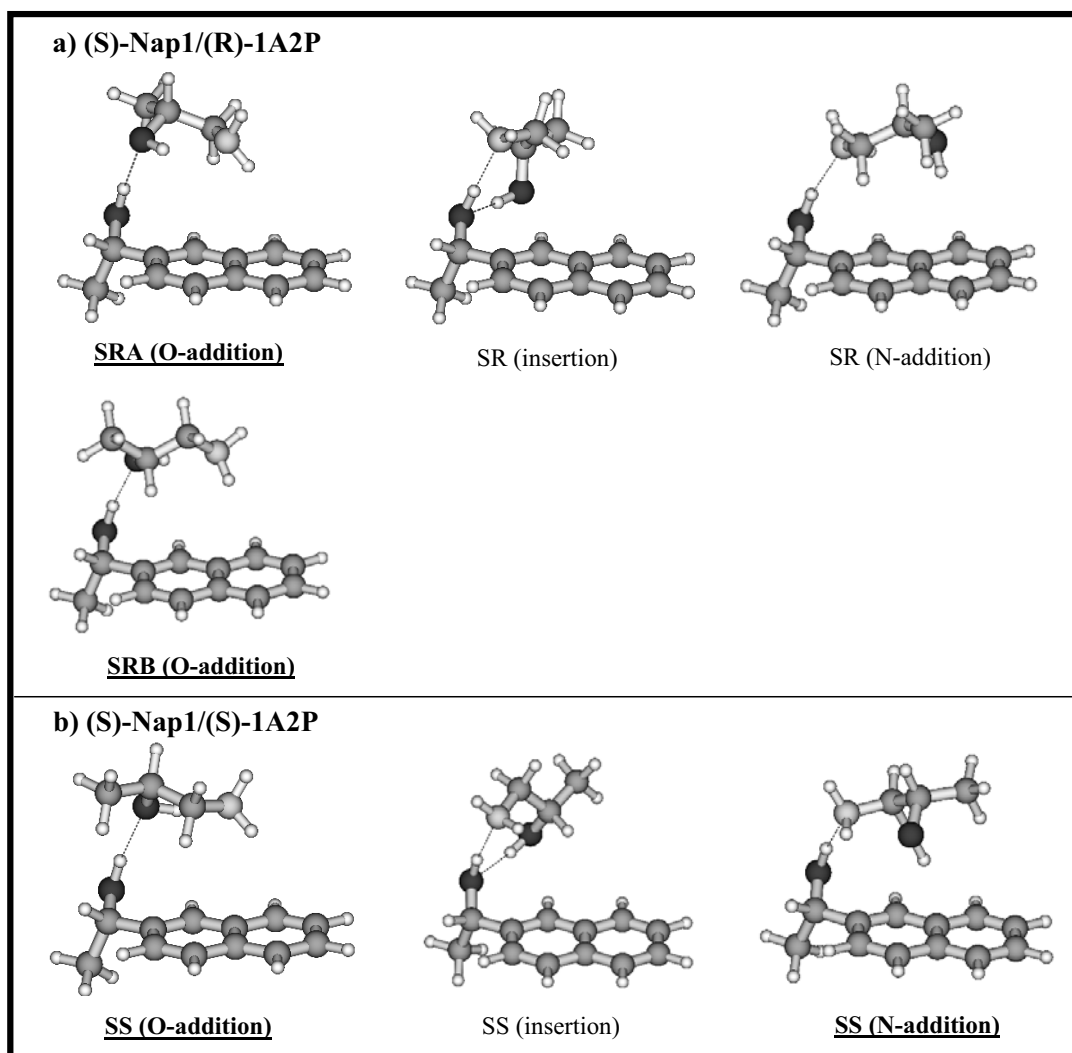


FIG. 3.26 – Structures optimisées en DFT ( $B3LYP/6-31G^{**}$ ) de type O-addition, insertion et N-addition des complexes (a) (S)-Nap1/(R)-1A2P et (b) (R)-Nap1/(R)-1A2P. Les structures attribuées aux complexes observés en jet sont en gras et soulignées.

### Les complexes hétérochiraux

Pour la structure de type **O-addition**, il existe deux géométries semblables proches en énergie : SRA ( $E_L = -4,38 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) et SRB ( $E_L = -4,63 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ). La structure adoptée perturbe peu la géométrie du (R)-1-amino-2-propanol qui se trouve sous sa forme “fermée” A1 : les énergies de déformation calculées dans les complexes SRA et SRB sont de  $0,47$  et  $0,37 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . On peut remarquer le raccourcissement de la distance intramoléculaire calculée  $O \cdots N$  du (R)-1-amino-2-propanol dans SRA ( $2,68 \text{ \AA}$ ) et SRB ( $2,67 \text{ \AA}$ ) par rapport à la molécule isolée ( $2,74 \text{ \AA}$ ) : le renforcement de la liaison hydrogène intramoléculaire est dû à la formation de la liaison

intermoléculaire  $\text{OH}_{\text{NapOH}} \cdots \text{O}$  (effets coopératifs). Les angles et les distances dans les deux complexes SRA et SRB sont quasiment identiques sauf en ce qui concerne l'angle intermoléculaire  $\angle \text{OH}_{\text{NapOH}} \cdots \text{O}$ : cet angle qui traduit la déviation de la linéarité de la liaison hydrogène est de  $175^\circ$  dans SRA et de  $170^\circ$  dans SRB.

La structure d'**insertion** présente une importante énergie de déformation de la forme fermée A1 du (R)-1-amino-2-propanol ( $3,35 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ): la distance  $\text{O} \cdots \text{N}$ , calculée à  $2,74 \text{ \AA}$  dans la forme A1 isolée, est de  $3,07 \text{ \AA}$  dans le complexe et l'angle dièdre  $\angle(\text{NCCO})$  passe de  $-52^\circ$  dans la forme A1 à  $-72^\circ$  dans le complexe. Ces modifications des paramètres intramoléculaires du (R)-1-amino-2-propanol traduisent la déformation due à l'insertion du groupement OH du chromophore lors de la complexation.

Enfin, le complexe de type **N-addition**, dont l'énergie de liaison calculée est de  $6,39 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , met en jeu la forme ouverte A2 du (R)-1-amino-2-propanol. Le groupement OH du chromophore est lié à l'azote et modifie peu la structure de l'amino-alcool dont l'énergie de déformation est seulement de  $0,34 \text{ kcal.mol}^{-1}$ .

#### *Les complexes homochiraux*

Le complexe SS de type **O-addition** possède une énergie de liaison calculée de  $4,33 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , proche de celle de son homologue hétérochiral. On retrouve également une faible énergie de déformation de la forme A1 du (S)-1-amino-2-propanol qui est de seulement  $0,39 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . La distance intramoléculaire  $\text{O} \cdots \text{N}$  du (S)-1-amino-2-propanol qui est calculée à  $2,68 \text{ \AA}$  dans le complexe est plus courte que celle calculée dans la molécule isolée ( $2,74 \text{ \AA}$ ) à cause du renforcement de la liaison hydrogène  $\text{OH} \cdots \text{N}$  intramoléculaire. L'angle  $\angle \text{OH}_{\text{NapOH}} \cdots \text{O}$  intermoléculaire est de  $169^\circ$  (valeur qui se rapproche de celle calculée dans la forme hétérochirale SRB).

Le complexe d'**insertion** homochiral possède une énergie calculée supérieure de  $0,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$  environ à celle de son homologue hétérochiral. Elle présente également une importante énergie de déformation due à l'insertion du chromophore ( $3,06 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ). Les structures d'insertion des complexes SR et SS sont très semblables: les distances et les angles caractéristiques des deux liaisons hydrogène intermoléculaires sont identiques (à 1% près), sauf que dans SS, la distance intramoléculaire  $\text{OH} \cdots \text{N}$  est plus courte de  $0,06 \text{ \AA}$  et l'angle  $\angle \text{OH} \cdots \text{O}_{\text{NapOH}}$  est plus ouvert de  $8^\circ$  que dans le complexe SR.

Enfin, en ce qui concerne la structure **N-addition**, le complexe SS est plus stable que le complexe SR avec une énergie plus basse de 0,40 kcal.mol<sup>-1</sup> environ. Il y a également peu de différence de structure entre les complexes hétérochiraux et homochiraux.

	<b>R-1A2P</b>		<b>O-addition</b>			<b>N-addition</b>		<b>Insertion</b>	
	A1	A2	SRA	SRB	SS	SR	SS	SR	SS
D <sub>0</sub>	—	—	-8,27	-8,25	-8,13	-9,53	-9,32	-10,34	-9,71
D <sub>0</sub> - BSSE	0,00	+1,90	-4,38	-4,63	-4,33	-6,39	-6,01	-4,63	-4,37
E <sub>déf</sub>	—	—	0,47	0,37	0,39	0,34	0,41	3,35	3,06
<b>Paramètres intramoléculaires du 1-amino-2-propanol</b>									
∠(NCCO) (°)	-52	-54	-47	-47	+47	-50	+49	-72	+73
O...N (Å)	2,74	2,91	2,68	2,67	2,68	2,85	2,84	3,07	3,09
OH...N (Å)	2,13	—	2,02	2,00	2,02	—	—	2,81	2,75
∠(OH...N) (°)	119	—	123	123	122	—	—	—	—
∠(NH...O) (°)	—	106	—	—	—	111	112	—	—
<b>Paramètres intermoléculaires</b>									
OH <sub>NapOH</sub> ...O (Å)	—	—	1,85	1,86	1,87	—	—	—	—
O <sub>NapOH</sub> ...O (Å)	—	—	2,83	2,83	2,84	—	—	—	—
∠OH <sub>NapOH</sub> ...O (°)	—	—	175	170	169	—	—	—	—
OH <sub>NapOH</sub> ...N (Å)	—	—	—	—	—	1,90	1,89	1,81	1,81
O <sub>NapOH</sub> ...N (Å)	—	—	—	—	—	2,87	2,86	2,77	2,77
∠OH <sub>NapOH</sub> ...N (°)	—	—	—	—	—	167	167	160	162
OH <sub>1A2P</sub> ...O (Å)	—	—	—	—	—	—	—	1,84	1,86
O <sub>1A2P</sub> ...O (Å)	—	—	—	—	—	—	—	2,81	2,83
∠OH <sub>1A2P</sub> ...O (°)	—	—	—	—	—	—	—	163	171

Tableau 3.5 – Energies de liaison (en kcal.mol<sup>-1</sup>) D<sub>0</sub> et D<sub>0</sub> corrigées de la BSSE des complexes (S)-Nap1/(S/R)-1A2P. L'énergie de déformation (en kcal.mol<sup>-1</sup>) du 1-amino-2-propanol est notée E<sub>déf</sub> = E<sub>1A2P complexé</sub> - E<sub>1A2P isolé</sub>. Les paramètres structuraux sont donnés en degrés (°) pour les angles et en Å pour les distances.

**Analyse vibrationnelle et attribution**

Les fréquences harmoniques calculées pour les structures décrites précédemment sont rassemblées dans les tableaux 3.6 et 3.7.

*Les complexes hétérochiraux*

Les fréquences harmoniques  $\nu(\text{OH})$  calculées pour le complexe d'**insertion** (3301  $\text{cm}^{-1}$  et 3592  $\text{cm}^{-1}$ ) sont très différentes des fréquences expérimentales des complexes SR1 et SR2 qui ne peuvent être attribués à cette structure, même après correction pour l'anharmonicité. Les fréquences des modes d'élongation O–H calculées dans le complexe de type **N-addition** SR (3415  $\text{cm}^{-1}$  et 3753  $\text{cm}^{-1}$ ) excluent également l'attribution des deux complexes hétérochiraux présents dans le jet à ce type de structure.

La comparaison des spectres expérimentaux et des spectres calculés (figure 3.24) permet d'attribuer les complexes SR1 et SR2 à des structures de type **O-addition**. Dans ces structures, les modes d'élongation O–H du chromophore et du solvant sont couplés. Comme nous l'avons expliqué dans le cas des complexes O-addition du système NapOH/AE, nous comparerons le mode de plus basse fréquence au mode localisé sur le groupe OH du chromophore, le second mode étant comparé au mode localisé sur le groupe OH du solvant. Les fréquences harmoniques calculées sont légèrement plus basses dans SRA (3544  $\text{cm}^{-1}$  et 3578  $\text{cm}^{-1}$ ) que dans SRB (3554  $\text{cm}^{-1}$  et 3586  $\text{cm}^{-1}$ ). De plus, dans SRA, les forces d'oscillateur correspondantes possèdent à peu près la même intensité (398  $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$  et 347  $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$  respectivement), alors que dans SRB, la transition de plus basse énergie est la plus intense des deux. Les fréquences expérimentales de SR1 étant légèrement plus basses en énergie que celles de SR2, on propose donc d'attribuer les complexes SR1 et SR2 aux structures de SRA et SRB respectivement. Les intensités des transitions vibrationnelles calculées sont par ailleurs en accord avec celles des complexes observés, ce qui tend à confirmer cette attribution : le complexe SR1 présente deux bandes d'égale intensité alors que dans le complexe SR2, la bande de plus basse énergie est la plus intense. Les bandes du spectre infrarouge de SR2 situées à 3346  $\text{cm}^{-1}$  et 3429  $\text{cm}^{-1}$  peuvent être attribuées aux modes d'élongation  $\nu(\text{NH}_2)$  symétrique et asymétrique observés dans la molécule seule à 3361  $\text{cm}^{-1}$  et 3432  $\text{cm}^{-1}$ . Les bandes analogues ne sont pas observées dans le spectre de SR1 à cause du faible rapport signal/bruit.

*Les complexes homochiraux*

Tout d'abord, on peut éliminer la structure d'**insertion** : les fréquences de vibration calculées à  $3286\text{ cm}^{-1}$  et  $3601\text{ cm}^{-1}$ , même après correction pour l'anharmonicité, ne correspondent à aucun des spectres infrarouge décrits précédemment (figure 3.24).

Dans le complexe homochiral **O-addition**, les vibrations O–H calculées à  $3569\text{ cm}^{-1}$  ( $264\text{ km.mol}^{-1}$ ) et  $3600\text{ cm}^{-1}$  ( $386\text{ km.mol}^{-1}$ ) sont couplées et délocalisées sur les groupes OH du chromophore et de 1-amino-2-propanol. Le spectre du complexe RR2, qui présente des bandes à  $3445\text{ cm}^{-1}$  et  $3466\text{ cm}^{-1}$ , correspond tout a fait à celui d'une structure O-addition. La bande observée à  $3429\text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée à un mode d'élongation  $\nu(\text{NH}_2)_{\text{as}}$ , ce qui est proche de la fréquence mesurée dans la molécule seule à  $3432\text{ cm}^{-1}$ .

Dans le complexe **N-addition**, la fréquence calculée de l'élongation O–H du chromophore est fortement déplacée (de  $399\text{ cm}^{-1}$ ) vers les basses énergies et présente une force d'oscillateur de  $764\text{ km.mol}^{-1}$ , environ 60 fois plus grande que dans le chromophore isolé. La fréquence d'élongation O–H calculée pour le 1-amino-2-propanol est légèrement diminuée (de  $16\text{ cm}^{-1}$ ) par rapport à la valeur calculée dans la molécule isolée A2 à cause de l'interaction  $\text{OH}\cdots\pi$  avec le cycle aromatique. Sa force d'oscillateur est par ailleurs augmentée d'un facteur 7 dans le complexe. Le spectre infrarouge expérimental du complexe RR1 présente des fréquences de vibration OH du chromophore et du 1A2P qui sont déplacées vers les basses énergies de  $356\text{ cm}^{-1}$  et de  $23\text{ cm}^{-1}$  respectivement, ce qui correspond aux valeurs calculées pour la structure N-addition. On peut par ailleurs attribuer la bande observée sur le spectre à  $3416\text{ cm}^{-1}$  à la vibration  $\nu(\text{NH}_2)_{\text{as}}$  calculée à  $3556\text{ cm}^{-1}$ . On attribue donc le complexe RR1 à une structure de type N-addition.



Espèces	Expérimental		Calculs DFT (B3LYP/6-31G**)			
	$\nu_{exp}$	$\Delta\nu_{exp}$	$\nu_{théo}$	$\Delta\nu_{théo}$	Intensité	Mode
Molécules de 1-amino-2-propanol isolées						
Forme A1 du 1A2P	3361 [7]	—	3502	—	0	$\nu(\text{NH}_2)_s$
	3432 [7]	—	3592	—	1	$\nu(\text{NH}_2)_{as}$
	3556 [7]	—	3678	—	83	$\nu(\text{OH})$
Nap1	3647	—	3802		11	$\nu(\text{OH})$
Complexes O-addition						
<b>SRA</b>	—	—	3519	+17	8	$\nu(\text{NH}_2)_s$
	3434	-213	3544	-258	398	$\nu(\text{OH})_{NapOH}^*$
	3460	-96	3578	-100	347	$\nu(\text{OH})_{1A2P}^*$
	—	—	3610	+18	19	$\nu(\text{NH}_2)_{as}$
<b>SRB</b>	3346	-15	3506	+4	7	$\nu(\text{NH}_2)_s$
	3445	-202	3554	-248	440	$\nu(\text{OH})_{NapOH}^*$
	3471	-85	3586	-92	246	$\nu(\text{OH})_{1A2P}^*$
	3429	-3	3600	+8	13	$\nu(\text{NH}_2)_{as}$
<b>SS</b>	—	—	3515	+13	6	$\nu(\text{NH}_2)_s$
	3445	-202	3569	-233	264	$\nu(\text{OH})_{NapOH}^*$
	3466	-90	3600	-78	386	$\nu(\text{OH})_{1A2P}^*$
	3429	-3	3606	+14	17	$\nu(\text{NH}_2)_{as}$

Tableau 3.6 – Fréquences expérimentales et harmoniques calculées (en  $\text{cm}^{-1}$ ) des vibrations O–H du 1A2P et des complexes hétéro- et homochiraux entre NapOH et 1A2P. Les modes associés sont décrits dans la dernière colonne. Les intensités calculées sont en  $\text{km.mol}^{-1}$ .  $\Delta\nu = \nu_{\text{complexe}} - \nu_{\text{isolé}}$  représente le déplacement de la fréquence par rapport à sa valeur dans la molécule isolée (en  $\text{cm}^{-1}$ ). Pour les modes couplés (indiqués par un \*),  $\Delta\nu$  est calculé en comparant la fréquence O–H la plus basse à celle de chromophore (Nap1) et la fréquence O–H la plus haute à celle du 1-amino-2-propanol A1 isolé. Les structures observées expérimentalement sont en gras.

Espèces	Expérimental		Calculs DFT (B3LYP/6-31G**)			
	$\nu_{exp}$	$\Delta\nu_{exp}$	$\nu_{théo}$	$\Delta\nu_{théo}$	Intensité	Mode
Molécules de 1-amino-2-propanol isolées						
Forme A1 du 1A2P	3361 [7]	—	3502	—	0	$\nu(\text{NH}_2)_s$
	3432 [7]	—	3592	—	1	$\nu(\text{NH}_2)_{as}$
	3556 [7]	—	3678	—	83	$\nu(\text{OH})$
Forme A2 du 1A2P	—	—	3473	—	2	$\nu(\text{NH}_2)_s$
	—	—	3554	—	1	$\nu(\text{NH}_2)_{as}$
	3653 [7]	—	3782	—	8	$\nu(\text{OH})$
Nap1	3647	—	3802	—	11	$\nu(\text{OH})$
Complexes N-addition						
SR	—	—	3415	-387	775	$\nu(\text{OH})_{NapOH}$
	—	—	3469	-4	9	$\nu(\text{NH}_2)_s$
	—	—	3552	-2	4	$\nu(\text{NH}_2)_{as}$
	—	—	3753	-29	78	$\nu(\text{OH})_{1A2P}$
SS	3291	-356	3403	-399	764	$\nu(\text{OH})_{NapOH}$
	—	—	3470	-3	11	$\nu(\text{NH}_2)_s$
	3416	—	3556	+2	4	$\nu(\text{NH}_2)_{as}$
	3630	-23	3766	-16	53	$\nu(\text{OH})_{1A2P}$
Complexes d'insertion						
SR	—	—	3301	-501	790	$\nu(\text{OH})_{NapOH}^*$
	—	—	3488	-12	0	$\nu(\text{NH}_2)_s$
	—	—	3572	-20	2	$\nu(\text{NH}_2)_{as}$
	—	—	3592	-86	598	$\nu(\text{OH})_{1A2P}^*$
SS	—	—	3286	-516	850	$\nu(\text{OH})_{NapOH}^*$
	—	—	3486	-16	0	$\nu(\text{NH}_2)_s$
	—	—	3569	-23	2	$\nu(\text{NH}_2)_{as}$
	—	—	3601	-77	568	$\nu(\text{OH})_{1A2P}^*$

Tableau 3.7 – Fréquences expérimentales et harmoniques calculées (en  $\text{cm}^{-1}$ ) des vibrations O–H du 1A2P et des complexes hétéro- et homochiraux entre NapOH et 1A2P. Les modes associés sont décrits dans la dernière colonne. Les intensités calculées sont en  $\text{km.mol}^{-1}$ .  $\Delta\nu = \nu_{\text{complexe}} - \nu_{\text{isolé}}$  représente le déplacement de la fréquence par rapport à sa valeur dans la molécule isolée (en  $\text{cm}^{-1}$ ). Pour les modes couplés indiqués par un \*,  $\Delta\nu$  est calculé en comparant la fréquence O–H la plus basse à celle de chromophore (Nap1) et la fréquence O–H la plus haute à celle du 1-amino-2-propanol isolé. La structure observée expérimentalement est en gras.

### 3.4.2 Complexes (R/S)-2-naphtyl-1-éthanol/(R)-2-amino-1-butanol

#### Spectroscopie électronique

Le spectre d'excitation de la fluorescence du mélange (R/S)-NapOH/(R)-2-amino-1-butanol est présenté sur la figure 3.27.

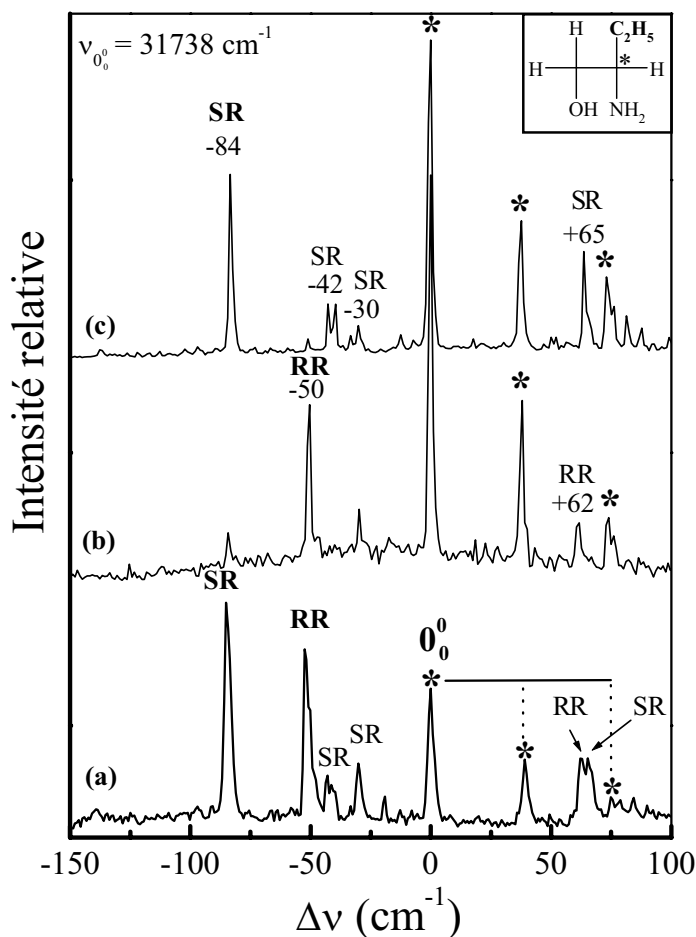


FIG. 3.27 – Spectres d'excitation de la fluorescence en jet supersonique dans la région de la transition  $0_0^0$  du NapOH ( $31738 \text{ cm}^{-1}$ ) du mélange:

(a) (R/S)-NapOH/(R)-2-amino-1-butanol

(b) (R)-NapOH/(R)-2-amino-1-butanol

(c) (S)-NapOH/(R)-2-amino-1-butanol

Les bandes SR et RR correspondent aux bandes des complexes hétérochiraux et homochiraux NapOH/2A1B. Les bandes du chromophore sont marquées d'un \*.

Les paires homochirales (RR à  $-50 \text{ cm}^{-1}$  et à  $+62 \text{ cm}^{-1}$ ) et hétérochirales (SR à  $-84 \text{ cm}^{-1}$  et à  $+65 \text{ cm}^{-1}$ ) ont été identifiées en enregistrant des spectres d'excitation

de la fluorescence avec l'énantiomère pur R ou S du NapOH et le 2-amino-1-butanol sous sa forme R. La durée de vie de l'état excité associé à la transition située à  $-84 \text{ cm}^{-1}$  (SR) est de 110 ns et celle associée à la transition localisée à  $-50 \text{ cm}^{-1}$  (RR) est de 70 ns.

### Spectroscopie de double résonance IR–UV

Pour les spectres de double résonance IR–UV, nous n'avons sondé que les espèces associées aux bandes SR à  $\nu_{exc} = 0_0^0 - 84 \text{ cm}^{-1}$  et RR à  $\nu_{exc} = 0_0^0 - 50 \text{ cm}^{-1}$  (figure 3.28).

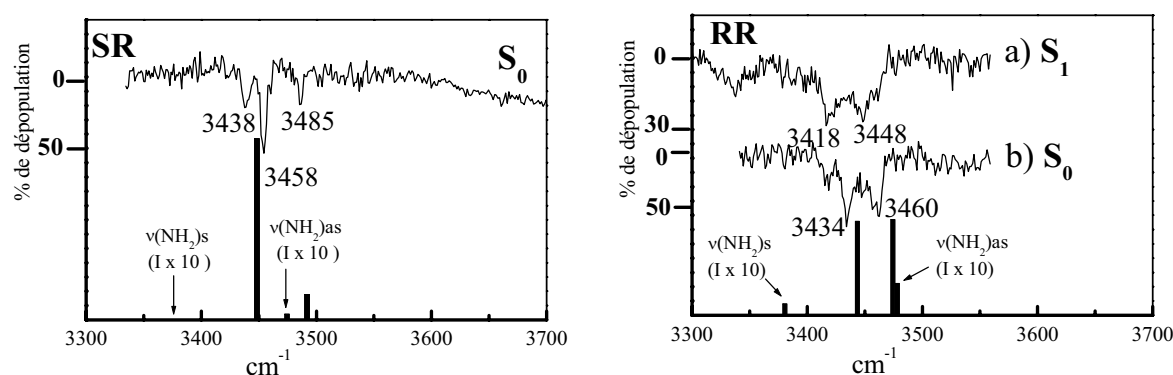


FIG. 3.28 – Spectres de double résonance IR–UV des complexes (R/S)-NapOH/(R)-2-amino-1-butanol quand la sonde est fixée sur les bandes à  $\nu_{exc} = 0_0^0 - 84 \text{ cm}^{-1}$  (SR) (vibrations de l'état  $S_0$ ) et à  $\nu_{exc} = 0_0^0 - 50 \text{ cm}^{-1}$  (RR) (spectre (a) pour les vibrations de  $S_1$  et spectre (b) pour les vibrations de  $S_0$ ). Les fréquences d'élongation O–H et N–H calculées pour les structures SR et SS O-addition sont représentées par des barres et corrigées par le facteur multiplicatif 0,967.

### Complexe hétérochiral

Le spectre infrarouge du complexe SR présente une structure similaire à celle du complexe SR2 de (S)-NapOH/(R)-1A2P. Les bandes à  $3458 \text{ cm}^{-1}$  et  $3485 \text{ cm}^{-1}$  apparaissent dans la région des vibrations de type O–H( $\cdots$ O) intermoléculaire ou O–H( $\cdots$ N) intramoléculaire. On note que comme pour le complexe SR2 de NapOH/1A2P, la bande de plus grande fréquence présente l'intensité la plus faible. Une bande apparaît à  $3438 \text{ cm}^{-1}$  dans la région des élongations  $\nu(\text{NH}_2)$ .

### Complexe homochiral

Les bandes observées sur les spectres infrarouge se situent dans la même région spectrale que celles du complexe SR et sont caractéristiques des vibrations de type

O–H( $\cdots$ O) intermoléculaire ou O–H( $\cdots$ N) intramoléculaire. Les spectres infrarouge obtenus de manière à favoriser la dépopulation de  $S_1$  ou de  $S_0$  permettent d'attribuer les bandes  $3418\text{ cm}^{-1}$  et  $3448\text{ cm}^{-1}$  aux vibrations de l'état  $S_1$  et les bandes à  $3434\text{ cm}^{-1}$  et  $3460\text{ cm}^{-1}$  à celles de l'état  $S_0$ .

## Etude théorique

### Structures et énergies

Les structures des complexes formés avec le (S)-Nap1 sont proches des structures calculées pour le système NapOH/1A2P et nous ne décrivons dans ce qui suit que la structure des complexes O-addition dont les fréquences O–H calculées coïncident avec les valeurs expérimentales (figure 3.29).

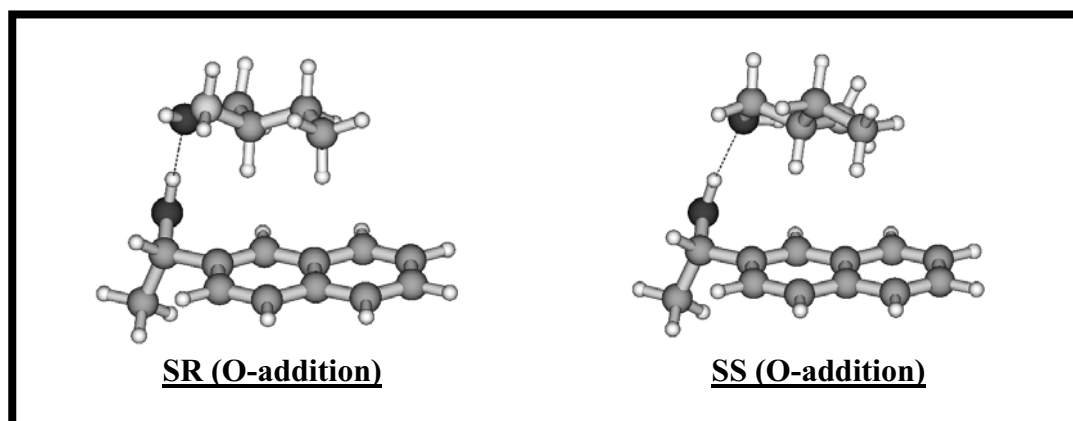


FIG. 3.29 – Structures de type O-addition calculées en DFT ( $B3LYP/6-31G^{**}$ ) des complexes (S)-Nap1/(R)-2A1B et (S)-Nap1/(S)-2A1B attribuées aux complexes observés en jet.

Les paramètres structuraux des complexes O-addition sont regroupés dans le tableau 3.8. Les géométries calculées présentent des angles et des distances intra- et intermoléculaires quasiment identiques à celles des complexes avec le 1-amino-2-propanol. On retrouve également dans les complexes avec le 2-amino-1-butanol la principale différence structurale entre la paire SR et SS de type O-addition : l'angle  $\angle OH_{NapOH} \cdots O$ , calculé à  $176^\circ$  dans le complexe hétérochiral, diminue à  $171^\circ$  dans le complexe homochiral.

	<b>(R)-2A1B</b>		<b>O-addition</b>	
	A1	A2	SR	SS
$D_0$	—	—	-8,06	-8,24
$D_0$ - BSSE	0,00	+2,10	-4,50	-4,47
$E_{déf}$	—	—	0,28	0,46
<b>Paramètres intramoléculaires du 2A1B</b>				
$\angle(\text{NCCO})$ ( $^\circ$ )	-52	-53	-48	+45
$\text{O}\cdots\text{N}$ ( $\text{\AA}$ )	2,74	2,90	2,69	2,67
$\text{OH}\cdots\text{N}$ ( $\text{\AA}$ )	2,13	—	2,04	2,01
$\angle(\text{OH}\cdots\text{N})$ ( $^\circ$ )	119	—	121	122
<b>Paramètres intermoléculaires</b>				
$\text{OH}_{\text{NapOH}}\cdots\text{O}$ ( $\text{\AA}$ )	—	—	1,84	1,86
$\text{O}_{\text{NapOH}}\cdots\text{O}$ ( $\text{\AA}$ )	—	—	2,81	2,83
$\angle\text{OH}_{\text{NapOH}}\cdots\text{O}$ ( $^\circ$ )	—	—	176	171

Tableau 3.8 – Energies de liaison (en  $\text{kcal.mol}^{-1}$ )  $D_0$  et  $D_0$  corrigées de la BSSE. L'énergie de déformation (en  $\text{kcal.mol}^{-1}$ ) du 2-amino-1-butanol est notée  $E_{déf} = E_{2A1B \text{ complexé}} - E_{2A1B \text{ isolé}}$ . Les paramètres structuraux des deux formes du (R)-2-amino-1-butanol et des complexes hétéro- et homochiraux avec (S)-Nap1 sont donnés en degrés ( $^\circ$ ) pour les angles et en  $\text{\AA}$  pour les distances.

### Analyse vibrationnelle et attribution

Les fréquences harmoniques calculées correspondant aux deux géométries décrites précédemment sont rassemblées dans le tableau 3.9 et sont comparées aux valeurs expérimentales sur la figure 3.28.

#### Complexe hétérochiral

Dans le complexes SR, les fréquences harmoniques calculées des modes d'élongation  $\text{O}-\text{H}_{\text{NapOH}}(\cdots\text{O})$  et  $\text{O}-\text{H}_{2A1B}(\cdots\text{N})$  délocalisés sur les groupes OH du chromophore et du solvant sont calculées à  $3567 \text{ cm}^{-1}$  et  $3611 \text{ cm}^{-1}$ . Elles sont attribuées aux fréquences expérimentales observées à  $3458 \text{ cm}^{-1}$  et  $3485 \text{ cm}^{-1}$ . On note aussi que les deux bandes vibrationnelles possèdent des intensités différentes, ce qui est reproduit par les calculs : la force d'oscillateur de la transition de plus basse énergie est la plus grande.

Espèces	Expérimental		Calculs DFT (B3LYP/6-31G**)			
	$\nu_{exp}$	$\Delta\nu_{exp}$	$\nu_{théo}$	$\Delta\nu_{théo}$	Intensité	Mode
Molécules de 2-amino-1-butanol isolées						
Forme A1 du 2A1B	—	—	3486	—	0	$\nu(\text{NH}_2)_s$
	—	—	3588	—	1	$\nu(\text{NH}_2)_{as}$
	3562 [25]	—	3684	—	70	$\nu(\text{OH})$
Forme A2 du 2A1B	—	—	3459	—	2	$\nu(\text{NH}_2)_s$
	—	—	3544	—	1	$\nu(\text{NH}_2)_{as}$
	3675 [25]	—	3805	—	13	$\nu(\text{OH})$
Nap1	3647	—	3802	—	11	$\nu(\text{OH})$
Complexes O-addition						
<b>SR</b>	—	—	3490	+4	0	$\nu(\text{NH}_2)_s$
	3458	-189	3567	-235	634	$\nu(\text{OH})_{NapOH}^*$
	3438	—	3593	+5	2	$\nu(\text{NH}_2)_{as}$
	3485	-77	3611	-73	89	$\nu(\text{OH})_{2A1B}^*$
<b>SS</b>	—	—	3496	+10	4	$\nu(\text{NH}_2)_s$
	3434	-213	3561	-241	329	$\nu(\text{OH})_{NapOH}^*$
	3460	-102	3593	-91	335	$\nu(\text{OH})_{2A1B}^*$
	—	—	3597	+9	11	$\nu(\text{NH}_2)_{as}$

Tableau 3.9 – Fréquences expérimentales et harmoniques calculées (en  $\text{cm}^{-1}$ ) des vibrations O–H du 2A1B et des complexes O-addition homo- et hétérochiraux avec (S)-Nap1. Les modes associés sont décrits dans la dernière colonne. Les intensités calculées sont en  $\text{km.mol}^{-1}$ .  $\Delta\nu = \nu_{\text{complexe}} - \nu_{\text{isolé}}$  représente le déplacement de la fréquence par rapport à sa valeur dans la molécule isolée (en  $\text{cm}^{-1}$ ). Pour les modes couplés, indiqués par un \*, la fréquence de plus basse énergie est comparée à celle du chromophore isolé et celle de plus haute énergie à celle du 2A1B isolé. Les structures observées expérimentalement sont en gras.

On attribue également la bande située à  $3438\text{ cm}^{-1}$  au mode  $\nu(\text{NH}_2)$  dont la fréquence est calculée à  $3593\text{ cm}^{-1}$ .

### *Complexe homochiral*

Les fréquences harmoniques des modes couplés du complexe homochiral O-addition diffèrent légèrement de celles du complexe hétérochiral. Tout d'abord, les fréquences calculées ( $3561\text{ cm}^{-1}$  et  $3593\text{ cm}^{-1}$ ) et expérimentales ( $3434\text{ cm}^{-1}$  et  $3460\text{ cm}^{-1}$ ) des modes d'élongation O-H sont légèrement inférieures à celles du complexe SR. Ensuite, les intensités sont à peu près égales dans le complexes SS, contrairement à ce qu'on a vu dans le complexe hétérochiral et sont reproduites de manière satisfaisante par les calculs ( $329\text{ km.mol}^{-1}$  et  $335\text{ km.mol}^{-1}$ ).

En résumé, les complexes diastéréoisomères formés entre le NapOH et le 2-amino-1-butanol présentent une structure de type O-addition où l'amino-alcool conserve sa liaison intramoléculaire. On observe cependant un effet de la chiralité au niveau des fréquences de vibration OH qui caractérise ces paires : elles sont légèrement plus basses en énergie dans le cas de la paire homochirale que dans le cas de la paire hétérochirale.

## **3.5 Discussion**

Nous disposons à présent d'un certain nombre de données sur les complexes entre le (R/S)-2-naphtyl-1-éthanol et des  $\alpha$ -amino-alcools chiraux ou non. Dans ce qui suit, nous allons dégager les similitudes et les différences rencontrées dans ces différents systèmes.

### **3.5.1 Absence de complexe d'insertion**

Bien que leur énergie de liaison soit légèrement plus grande que celle des structures de type O-addition, les structures d'insertion n'ont été observées ni dans les complexes avec le 2-amino-1-éthanol, ni dans ceux avec le 1-amino-2-propanol ou le 2-amino-1-butanol. Comme nous l'avons souligné dans la section sur les amino-alcools non chiraux, l'énergie de déformation nécessaire à l'insertion du chromophore est bien supérieure (environ  $3\text{ kcal.mol}^{-1}$ ) à celle des autres structures O-addition



et N-addition (environ  $0,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) et pourrait expliquer l'absence de structure d'insertion.

### 3.5.2 Complexes N-addition

#### Énantiosélectivité dans la formation des complexes N-addition

La structure de type N-addition est observée dans les complexes homochiraux (R)-NapOH/(R)-1A2P et (R)-NapOH/(R)-2A1P [20] uniquement. On a pu observer la structure de type N-addition dans le complexe avec le 2-amino-1-éthanol également, dont on a proposé l'attribution S/ProS. Le 2-naphtyl-1-éthanol ne semble préférer comme site accepteur l'azote que quand le solvant est de même chiralité. Dans le cas des complexes avec le 2-amino-1-butanol, le complexe N-addition n'est pas observé, qu'il s'agisse de paires homochirales ou hétérochirales.

On pourrait penser que les complexes hétérochiraux N-addition ne sont pas suffisamment fluorescents pour être observés. Une baisse du rendement de fluorescence peut être due à un croisement accidentel de l'état singulet excité avec un état triplet. Ce phénomène, assez courant dans les molécules dérivées du naphthalène (c'est par exemple le cas du 2-cyanonaphtalène [26]), se traduit par une efficacité accrue du passage intersystème ce qui pourrait expliquer l'absence apparente de complexes hétérochiraux de type N-addition. Or, en plus des systèmes avec le (R)-1-amino-2-propanol et le (R)-2-amino-1-butanol, l'absence de complexe N-addition a auparavant été observée pour le complexe hétérochiral (S)-NapOH/(R)-2-amino-1-propanol [20] dont les transitions électroniques apparaissent à des énergies différentes, ce qui rend cette hypothèse peu plausible. On ne peut pas non plus expliquer l'absence de complexes hétérochiraux N-addition par des considérations énergétiques étant donné que les énergies de liaison calculées pour ces complexes SR sont supérieures à celles des complexes homochiraux N-addition; on peut donc penser que le processus de formation des complexes dans la zone de collisions précédent la détente est limité par des facteurs cinétiques plutôt que par des facteurs thermodynamiques basés sur l'énergie relative des différents systèmes.

### 3.5.3 Complexes O-addition : comparaison des paires homo et hétérochirales

Bien que la structure O-addition ne soit pas la plus stable d'après les calculs, elle a été observée dans tous les complexes formés entre le NapOH et le 2-amino-1-éthanol, ainsi qu'avec les solvants chiraux 1-amino-2-propanol, 2-amino-1-butanol et 2-amino-1-propanol [20]. Contrairement au complexe N-addition, il n'y a pas d'énantiosélectivité dans la formation du complexe O-addition qui est observé à la fois dans les paires homochirales et hétérochirales.

Les spectres infrarouge présentent deux bandes de vibration attribuées aux modes d'élongation couplés  $\nu(\text{OH})$  et, bien que semblables, ils présentent néanmoins quelques différences selon les diastéréoisomères. Tout d'abord, les complexes hétérochiraux présentent deux bandes d'intensité différente : la bande de plus haute énergie possède la plus faible intensité. Dans les complexes homochiraux, les deux bandes sont d'intensité similaire. Les calculs reproduisent correctement ces rapports d'intensité pour ces systèmes RR et SR de type O-addition.

D'un point de vue structural, les systèmes NapOH/1A2P diffèrent par l'angle intermoléculaire  $\text{OH}_{\text{NapOH}} \cdots \text{O}$ . Celui-ci qui est d'environ  $170^\circ$  dans la paire homochirale RR mais aussi dans SRB, et est plus ouvert dans SRA où il vaut  $175^\circ$ . Dans le complexe avec le 2-amino-1-butanol, la paire homochirale RR présente également un angle  $\text{OH}_{\text{NapOH}} \cdots \text{O}$  moins ouvert ( $171^\circ$ ) que dans le complexe hétérochiral SR ( $176^\circ$ ). Il en va de même pour les complexes NapOH/2A1P : l'angle est moins ouvert dans le complexe homochiral que dans le complexe hétérochiral.

### 3.5.4 Transitions vibrationnelles à l'état excité

A l'état excité, les fréquences de vibration O-H observées dans les différents complexes sont déplacées vers les basses énergies par rapport à l'état fondamental de l'ordre de la dizaine de  $\text{cm}^{-1}$  : cela indique un renforcement des liaisons hydrogène à l'état excité.

## 3.6 Conclusion

On peut dégager cinq points essentiels de l'analyse des résultats exposés dans ce chapitre.

1. Dans tous les systèmes étudiés, **le chromophore est donneur** de liaison hydrogène.

2. **Compétition entre liaison hydrogène intra et intermoléculaire.**

Les associations qui préservent la structure la plus stable "fermée" de l'amino-alcool ont été observées dans tous les cas étudiés de complexes entre le (R/S)-2-naphtyl-1-éthanol et les amino-alcools : la liaison intramoléculaire  $\text{OH}\cdots\text{N}$  reste favorisée vis-à-vis de la liaison intermoléculaire  $\text{OH}_{\text{NapOH}}\cdots\text{N}$ . Plusieurs raisons ont été invoquées pour expliquer ce résultat : la formation de complexes liés par une interaction  $\text{OH}_{\text{NapOH}}\cdots\text{N}$  intermoléculaire est défavorisée car elle nécessite en effet une déformation de la forme "fermée" de l'amino-alcool (insertion) ou bien une population non négligeable d'un isomère "ouvert" d'énergie plus élevée (N-addition). La présence d'un cycle aromatique dans le chromophore introduit certes une gêne stérique mais offre en revanche un autre site de complexation en permettant la formation de liaison  $\text{OH}\cdots\pi$  dans le cas de complexes N-addition.

3. **Sélectivité chirale dans la reconnaissance des conformations des amino-propanols.**

Il faut cependant noter que les isomères impliquant une liaison intermoléculaire de type  $\text{OH}\cdots\text{N}$  ont été identifiés lorsque le (R/S)-2-naphtyl-1-éthanol est associé avec le 1-amino-2-propanol de la même chiralité, alors que cette structure n'est pas observée dans le cas des complexes hétérochiraux. Ces conformères présentent donc deux liaisons intermoléculaires. Cette préférence chirale, qui a déjà été observée dans le cas du 2-amino-1-propanol, ne dépend pas de la position du carbone asymétrique. Les calculs de structure ont montré que l'on ne peut pas expliquer cette énantiosélectivité sur des bases thermodynamiques, les énergies de liaison étant très voisines pour les paires hétéro- et homochirales. L'absence de complexe hétérochiral doit être plutôt reliée aux facteurs cinétiques qui contrôlent la formation des complexes dans la zone de collisions de la détente adiabatique. On peut en effet supposer qu'il existe une barrière énergétique lors de l'approche des deux partenaires qui est plus importante

dans le cas du système hétérochiral que dans le cas homochiral.

4. **Effet de la chiralité dans les complexes de même structure.**

Dans les diastéréoisomères qui préservent la forme la plus stable de l'aminolcool et présentent une liaison intermoléculaire de type  $\text{OH}_{\text{NapOH}} \cdots \text{O}$ , les signatures spectrales dans l'infrarouge sont très voisines et il est difficile d'en déduire une différence systématique entre paires homo- et hétérochirales. Si on considère cependant l'exemple du 2-amino-1-butanol, la sélectivité chirale se manifeste légèrement au niveau des fréquences des vibrations O–H reflétant le même réseau de liaisons hydrogène ( $\text{OH} \cdots \text{O}_{\text{inter}} - \text{OH} \cdots \text{N}_{\text{intra}}$ ) (plus basses en énergie pour RR que pour SR). Elle apparaît plus clairement au niveau de leurs intensités relatives. Dans les structures calculées, l'angle intermoléculaire  $\text{OH} \cdots \text{O}$  apparaît également comme le paramètre distinctif entre les paires RR et RS. Dans ce cas cependant la déviation de la linéarité bien que systématique reste très faible.

5. **L'état excité** présente des fréquences plus basses qu'à l'état fondamental. Cela traduit le renforcement du réseau de liaisons hydrogène à l'état excité.



# Bibliographie

- [1] “*Neurotransmitters in the gas phase: a computational and spectroscopic study of noradrenaline*” L. C. Snoek, T. V. Mourik and J. P. Simons  
Mol. Phys. **101**, 1239–1248, 2003.
- [2] “*Hydration of neurotransmitters: a computational and spectroscopic study of a noradrenaline analogue, 2-amino-1-phenyl-ethanol*” N. A. Macleod, E. G. Robertson, J. P. Simons  
Mol. Phys. **101**, 2199–2210, 2003.
- [3] “*Thermal study of simple amino-alcohol solutions*” A. Baudot, C. Cacela, M. L. Duarte, R. Fausto  
Cryobiology **446**, 150–160, 2002.
- [4] “*Molecular orbital theory of the electronic structure of organic compounds. XVII. Internal rotation in 1,2-disubstituted ethanes*” L. Radom, W. A. Lathan, W. J. Hehre, and J. A. Pople  
J. Am. Chem. Soc. **95**, 693–698, 1973.
- [5] “*A concerted SCF-MO ab initio and vibrational spectroscopic study of the conformational isomerism in 2-aminoethanol*” C. F. P. Silva, M. L. Duarte, R. Fausto  
J. Mol. Struct. **482-483**, 591–599, 1999.
- [6] “*Vibrational analysis and structural implications of H-bonding in isolated and aggregated 2-amino-1-propanol: a study by MI-IR and Raman spectroscopy and molecular orbital calculations*” R. Fausto, C. Cacela, M. L. Duarte  
J. Mol. Struct. **550-551**, 365–388, 2000.
- [7] “*A combined matrix-isolation infrared spectroscopy and MO study of 1-amino-2-propanol*” C. Cacela, R. Fausto, M. L. Duarte  
Vib. Spectrosc. **26**, 113–131, 2001.

- [8] “*Torsional Isomers in Methylated Aminoethanols: A Jet-FTIR Study*” Y. Liu, C. A. Rice, M. A. Suhm  
Can. J. Chem. *to be published*.
- [9] “*Neurotransmitters in the gas phase: hydrated noradrenaline*” L. C. Snoek, T. V. Mourik and J. P. Simons  
Phys. Chem. Chem. Phys., **5**, 4519–4526, 2003.
- [10] “*Getting into shape? The interaction of molecules of biological interest with molecules of water: from simplicity to complexity*” J. P. Simons  
C. R. Chimie **6**, 17–31, 2003.
- [11] “*Infrared Ion Dip Spectroscopy of a Noradrenaline Analogue: Hydrogen Bonding in 2-amino-1-phenyl-ethanol and Its Singly Hydrated Complex*” R. J. Graham, R. T. Kroemer, M. Mons, E. G. Robertson, L. C. Snoek, and J. P. Simons  
J. Phys. Chem. A **103**, 9706–9711, 1999.
- [12] “*Protonated neurotransmitters in the gas-phase: clusters of 2-aminoethanol with phenol*” N. A. Macleod and J. P. Simons  
Phys. Chem. Chem. Phys. **5**, 1123–1129, 2003.
- [13] “*Microwave Spectrum of 2-Aminoethanol: Structural Effects of the Hydrogen Bond*” R. E. Penn and R. F. Curl Jr.  
J. Chem. Phys. **55**, 651–658, 1971.
- [14] “*Skeletal Deformation Vibrations and Rotational Isomerism of Ethylenediamine and Monoethanolamine*” Y. Omura, T. Shimanouchi  
J. Mol. Spectrosc. **57**, 480–489, 1975.
- [15] “*IR-induced photorotamerization of 2-aminoethanol in low-temperature matrices. Ab initio optimized geometries of conformers*” M. Räsänen, A. Aspiala, L. Homanen and J. Murto  
J. Mol. Struct. **96**, 81–100, 1982.
- [16] “*Effect of solvent on molecular conformation: Microwave spectra and structures of 2-aminoethanol van der Waals complexes*” M. J. Tubergen, C. R. Torok, and R. J. Lavrich  
J. Chem. Phys. **119**, 8397–8403, 2003.
- [17] “*Conformational Analysis and Rotation Barriers of 2-Aminoethanethiol and 2-aminoethanol: An Ab Initio Study*” G. Buemi  
Intern. J. Quantum Chem. **59**, 227–237, 1996.

- [18] “*Intramolecular Hydrogen Bonding, Gauche Interactions, and Thermodynamic Functions of 1,2-Ethanediamine, 1,2-Ethanediol, and 2-Aminoethanol: A Global Conformational Analysis*” Y. P. Chang, T. M. Su, T. W. Li and I. Chao  
J. Phys. Chem. A **101**, 6107–6117, 1997.
- [19] “*Hydrogen Bonding in Monomers and Dimers of 2-Aminoethanol*” I. Vorobyov, M. C. Yappert, and D. B. Dupré  
J. Phys. Chem. A **106**, 668–679, 2002.
- [20] “*Formation of Hydrogen-bonded structures in jet-cooled complexes of a chiral chromophore as studied by IR/UV double resonance spectroscopy: Diastereoisomeric complexes of ( $\pm$ )2-naphtyl-1-ethanol with ( $\pm$ )2-amino-1-propanol*” K. Le Barbu, F. Lahmani, A. Zehnacker-Rentien  
J. Phys. Chem. A **106** (26), 6271–6278, 2002.
- [21] “*Jet spectroscopy of anthracene and deuterated anthracenes*” W. R. Lambert, P. M. Felker, J. A. Syage, and A. H. Zewail  
J. Chem. Phys. **81**, 2195–2208, 1984.
- [22] “*Reaction of Aqueous 2-(N-Methylamino)ethanol Solutions with Carbon Dioxide. Chemical Species and Their Conformations Studied by Vibrational Spectroscopy and ab Initio Theories*” K. Ohno, Y. Inoue, H. Yoshida, and H. Matsuura  
J. Phys. Chem. A, **103**, 4283–4292, 1999.
- [23] “*Microwave Spectrum and Hydrogen Bonding in 2-Dimethylaminoethanol*” R. E. Penn and J. A. Birkenmeier  
J. Mol. Spectrosc. **62**, 416–422, 1976.
- [24] “*Vibrational Spectroscopic and ab Initio Studies on Conformations of the Chemical Species in a Reaction of Aqueous 2-(N,N-Dimethylamino)ethanol Solutions with Carbon Dioxide. Importance of Strong  $\text{NH}^+ \cdots \text{O}$  Hydrogen Bonding*” K. Ohno, H. Matsumoto, H. Yoshida, H. Matsuura, T. Iwaki, and T. Suda  
J. Phys. Chem. A **102**, 8056–8062, 1998.
- [25] <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [26] “*Spectroscopy and Dynamics of the First Excited State of 1- and 2-cyanonaphthalene cooled in a Supersonic Jet*” F. Lahmani, E. Bréhéret, A. Zehnacker-Rentien and T. Ebata  
J. Chem. Soc. Faraday Trans. **89**, 623–629, 1993.





---

## Chapitre 4

# Complexes du (R/S)-2-naphtyl-1-éthanol avec des $\alpha$ -hydroxy-esters

Les  $\alpha$ -hydroxy-esters sont très largement employés dans l'industrie. Le (R/S)-lactate de méthyle est par exemple produit en quantités industrielles car il entre dans la composition de nombreux cosmétiques.

### 4.1 Structure et présentation des systèmes

Les  $\alpha$ -hydroxy-esters sont dotés de deux groupements fonctionnels : hydroxyle et ester, offrant trois sites de complexation (OH, C=O et O-R). Comme les  $\alpha$ -amino-alcools, les  $\alpha$ -hydroxy-esters sont des composés bifonctionnels pouvant présenter une liaison intramoléculaire due à la position du groupement -OH en  $\alpha$  de la fonction ester. Deux types de liaisons intramoléculaires peuvent se former : OH...O=C ou OH...O-R. On s'attend donc à rencontrer le même type de problématique que dans le cas des  $\alpha$ -amino-alcools avec une compétition entre la formation de liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires dans les complexes. Dans les cas que nous allons traiter par la suite, nous aurons affaire à deux configurations principales qui contiennent chacune une liaison intramoléculaire différente. Ce sont les principales conformations observées expérimentalement.

La première notée A1 est représentée sur la figure 4.1. Cette conformation présente

une liaison intramoléculaire  $\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}$ . On remarque que les deux groupements hydroxyle et ester sont dans un même plan.

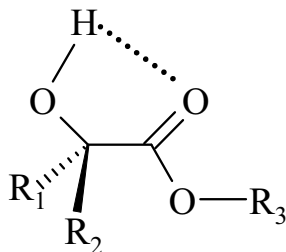


FIG. 4.1 – Conformation A1 présentant la liaison intramoléculaire  $\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}$ .

Le deuxième type de conformation (figure 4.2) dont nous parlerons plus tard est la conformation que l'on note A2. Elle possède une liaison intramoléculaire  $\text{OH}\cdots\text{O}-\text{R}$ , et contrairement au cas précédent, le groupement hydroxyle se trouve hors du plan formé par l'ester.

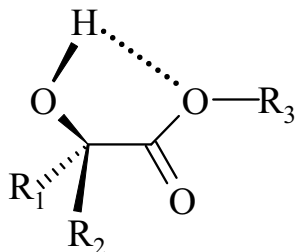


FIG. 4.2 – Conformation A2 présentant la liaison intramoléculaire  $\text{OH}\cdots\text{O}-\text{R}$ .

L'existence de deux rotamères présentant deux types de liaisons intramoléculaires différentes a par exemple été observée dans le cas de l'acide salicylique [1] ou du salicylate de méthyle [2, 3] (figure 4.3). La forme présentant une liaison  $\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}$  est majoritaire par rapport celle qui présente une liaison  $\text{OH}\cdots\text{O}-\text{R}$ .

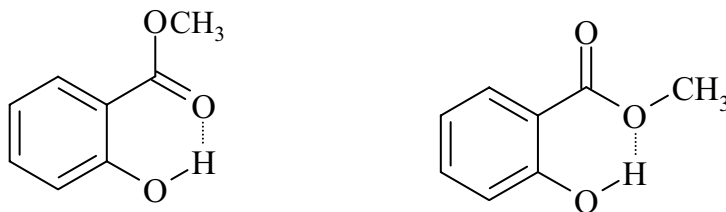


FIG. 4.3 – Rotamères du salicylate de méthyle.

Dans ce qui suit, nous décrivons les quatre  $\alpha$ -hydroxy-esters chiraux ((R/S)-lactate de méthyle et (R/S)-lactate d'éthyle) et non chiraux (glycolate de méthyle et  $\alpha$ -hydroxy-isobutyrate de méthyle) que nous avons étudiés.

### 4.1.1 Molécules chirales

#### (R/S)-Lactate de méthyle

Le (R/S)-lactate de méthyle (MeLac) est le plus simple  $\alpha$ -hydroxy-ester chiral : le carbone porteur du groupement  $-\text{OH}$  est asymétrique (figure 4.4).

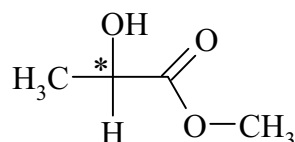


FIG. 4.4 – (R/S)-lactate de méthyle (MeLac).

Parmi les différents  $\alpha$ -hydroxy-esters que nous aborderons, c'est celui qui a été le plus étudié auparavant. Ces études incluent le dichroïsme circulaire vibrationnel en solution [5, 6, 7, 8], la spectroscopie infrarouge en matrice [9] et en phase gazeuse [10, 11]. Deux formes coexistent en phase liquide : les formes A1 et A2 (minoritaire). Dans l'étude infrarouge en jet à fente réalisée dans l'équipe de Suhm qui est la plus récente [12], seule l'élongation O–H de la forme A1 a été observée ( $\nu(\text{OH}) = 3565 \text{ cm}^{-1}$ ).

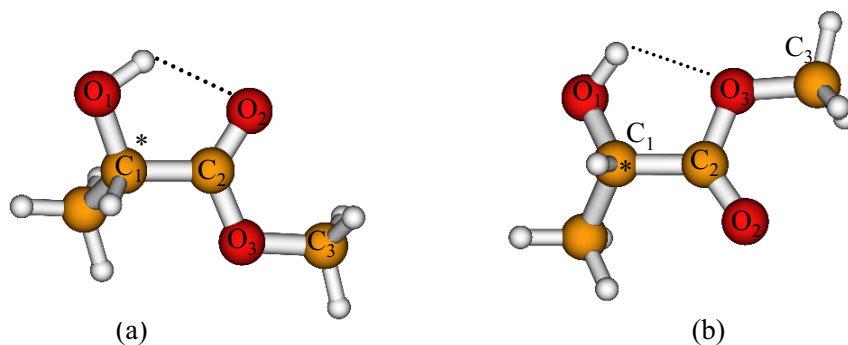


FIG. 4.5 – Structures de plus basse énergie des formes (a) A1 et (b) A2 du (S)-lactate de méthyle.

Nous avons calculé par la méthode de la DFT (B3LYP/6-31G\*\*) les deux conformations les plus stables A1 et A2 représentées sur la figure 4.5. La forme A1 possède

une énergie plus basse de 2,20 kcal.mol<sup>-1</sup> que celle de la forme A2. La plus grande stabilité de la forme A1 est due au fait que l'atome d'oxygène du groupe carbonyle permet d'établir une liaison hydrogène plus forte que celui de l'ester.

La forme la plus stable calculée A1 présente un angle  $\angle(\text{O}_1\text{H}\cdots\text{O}_2)$  de 120° et les distances  $\text{O}_1\text{H}\cdots\text{O}_2$  et  $\text{O}_1\cdots\text{O}_2$  de 2,05 Å et 2,67 Å respectivement.

Dans le second isomère A2, le groupement OH est en dehors du plan formé par l'ester ( $\angle(\text{HO}_1\text{C}_1\text{C}_2) = +39^\circ$  et  $\angle(\text{O}_1\text{C}_1\text{C}_2=\text{O}_2) = +158^\circ$ ). La distance  $\text{O}_1\text{H}\cdots\text{O}_3$  (2,14 Å) du conformère A2 est plus grande que dans l'isomère A1 : sa liaison intramoléculaire  $\text{OH}\cdots\text{O}-\text{R}$  est moins forte et la fréquence harmonique calculée du mode d'élongation O-H est plus élevée ( $\nu = 3813 \text{ cm}^{-1}$ ) que pour l'isomère A1 ( $\nu = 3718 \text{ cm}^{-1}$ ).

Les paramètres structuraux sont regroupés dans le tableau 4.1. Les fréquences harmoniques calculées pour les deux conformations sont reportées dans le tableau 4.2.

### (R/S)-Lactate d'éthyle

Le (R/S)-lactate d'éthyle (EtLac) présente un groupe éthyle à la place du groupe méthyle du (R/S)-lactate de méthyle (figure 4.6).

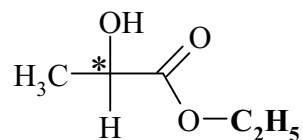


FIG. 4.6 – (R/S)-lactate d'éthyle (EtLac).

Cette molécule a été assez peu étudiée. L'équipe de Suhm a observé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, en jet à fente, que la vibration O-H du (R/S)-lactate d'éthyle [12] se trouve à 3562 cm<sup>-1</sup>, plus basse de 3 cm<sup>-1</sup> seulement que celle mesurée pour le (R/S)-lactate de méthyle.

#### 4.1.2 Molécules non chirales

On s'est également intéressés aux analogues non chiraux des lactates tels que le glycolate de méthyle et le  $\alpha$ -hydroxy-isobutyrate de méthyle dont les agrégats ont été étudiés en jet à fente par N. Bohro et M. Suhm [13].

## Glycolate de méthyle

Le glycolate de méthyle (MeGly), le plus simple des  $\alpha$ -hydroxy-esters, n'est pas chiral. En effet, le carbone en  $\alpha$  porte deux atomes d'hydrogène (figure 4.7).

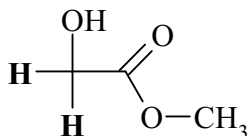


FIG. 4.7 – *glycolate de méthyle (MeGly)*.

Cette molécule a été étudiée par spectroscopie micro-onde en solution [14] ainsi que par spectroscopie infrarouge en phases gazeuse et liquide et en matrice d'argon [15]. Deux formes isomères coexistent et ont été identifiées par le groupe de Fausto (HF/6-31G\*) aux conformations A1 et A2, celle-ci étant moins stable de 2,14 kcal.mol<sup>-1</sup> que la première. En phase solide [16], l'état vitreux contient les deux conformations tandis que seule la forme A1 existe dans la phase cristalline. A nouveau, en jet supersonique (à fente) [13], seule la forme la plus stable A1 est observée avec une fréquence  $\nu(\text{OH}) = 3571 \text{ cm}^{-1}$ .

## $\alpha$ -Hydroxy-isobutyrate de méthyle

Le  $\alpha$ -hydroxy-isobutyrate de méthyle (MeHib) possède deux groupes méthyle portés par le carbone en  $\alpha$  de l'ester. La molécule obtenue n'est donc pas chirale (figure 4.8).

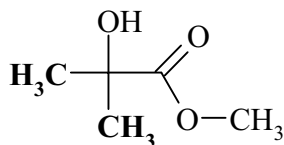


FIG. 4.8 –  *$\alpha$ -hydroxy-isobutyrate de méthyle (MeHib)*.

Le  $\alpha$ -hydroxy-isobutyrate de méthyle a été bien moins étudié que le glycolate de méthyle. Les calculs de Fausto (HF/6-31G\*\*) prévoient que, comme pour le glycolate de méthyle, les deux structures les plus stables du MeHib sont du type A1 et A2, la première étant plus stable de 1,6 kcal.mol<sup>-1</sup> que la seconde. En matrice d'argon [15] les deux formes isomères ont été mises en évidence par spectroscopie infrarouge

tandis que seule la forme A1 est observée en phase liquide [15] et en jet à fente ( $\nu(\text{OH}) = 3564 \text{ cm}^{-1}$  [13]). A l'état solide, comme pour le glycolate de méthyle, une phase vitreuse contient les deux conformations A1 et A2 alors que seule la forme A1 est présente dans la phase cristalline [17].

## 4.2 Complexes (R/S)-2-naphtyl-1-éthanol/(S)-lactate de méthyle

### 4.2.1 Complexes hétérochiraux

#### Spectroscopie électronique

Le spectre d'excitation de la fluorescence du mélange (R)-NapOH/(S)-MeLac dans la région de la raie  $0_0^0$  de la transition  $S_0 \rightarrow S_1$  du NapOH est présenté sur la figure 4.9.

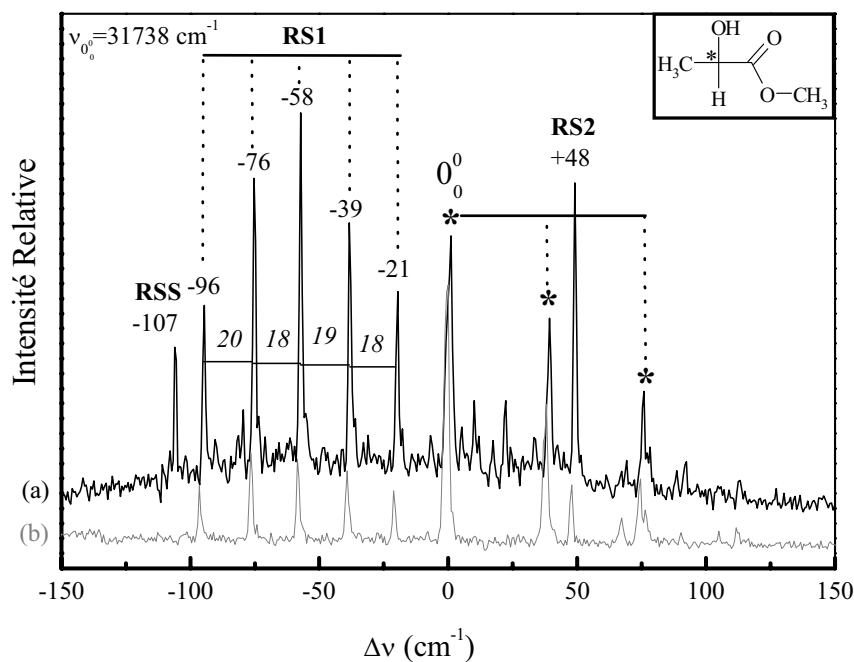


FIG. 4.9 – Spectre d'excitation de la fluorescence du mélange (R)-NapOH/(S)-MeLac en jet supersonique dans la région de la transition  $0_0^0$  du NapOH ( $31738 \text{ cm}^{-1}$ ) (a) à haute concentration de MeLac (b) à faible concentration de MeLac. Les bandes dues aux complexes hétérochiraux 1:1 sont notées RS1 et RS2 et celle du complexe hétérochiral 1:2 est notée RSS. Les bandes du chromophore sont marquées d'un \*.

La complexité de ce spectre laisse présumer de la présence de différentes espèces

dans le jet. On peut distinguer une série de cinq bandes situées à  $-96$ ,  $-76$ ,  $-58$ ,  $-39$  et  $-21$   $\text{cm}^{-1}$  de la transition  $0_0^0$  du NapOH. L'écart régulier entre ces bandes et la distribution d'intensité indiquent qu'il s'agit d'une progression vibrationnelle construite sur un mode de  $19 \pm 1$   $\text{cm}^{-1}$  due à un complexe noté RS1. Nous verrons que l'étude en pression de la bande la plus intense à  $-58$   $\text{cm}^{-1}$  montre qu'il s'agit d'un complexe 1:1.

La bande située à  $-107$   $\text{cm}^{-1}$  de la transition  $0_0^0$  du NapOH n'appartient pas à cette progression vibrationnelle. Elle n'apparaît pas sur le spectre enregistré à faible concentration de solvant (spectre (b) de la figure 4.9). Nous avons également étudié la variation de son intensité en fonction de la concentration de solvant. Nous verrons que cette bande correspond à un complexe 1:2 que l'on note RSS.

Enfin, une transition intense est localisée à  $+48$   $\text{cm}^{-1}$  de la transition  $0_0^0$  du NapOH. D'après le spectre infrarouge obtenu en fixant la sonde sur cette bande, nous verrons que ce complexe correspond à une structure 1:1 différente de celle de RS1, aussi le notons-nous RS2.

Les études en pression consistent à étudier la variation de l'intensité d'une bande en fonction de la concentration de solvant, ici, le (S)-MeLac.

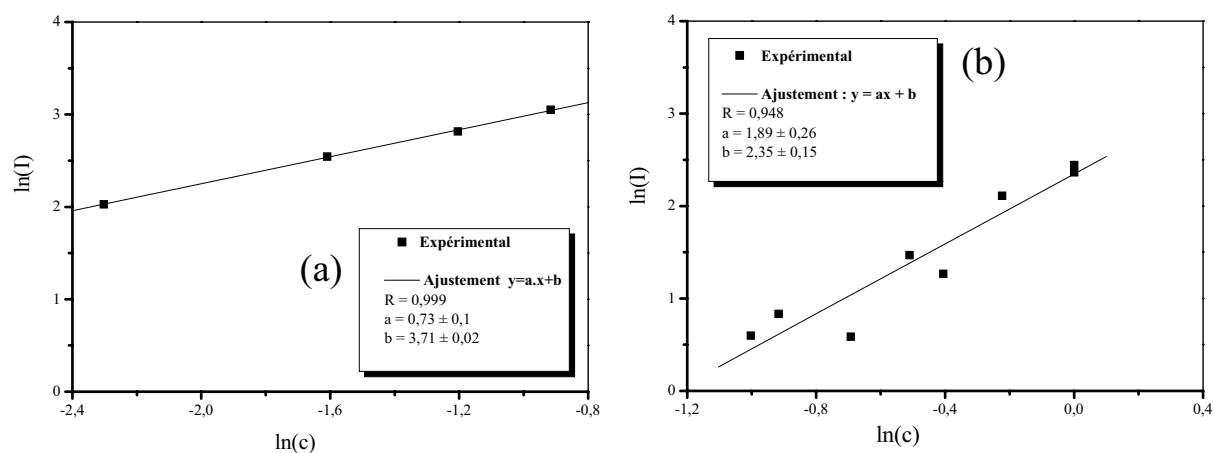


FIG. 4.10 –  $\ln(I) = f(\ln(c))$  avec  $I$  l'intensité des bandes (a)  $\nu_{exc} = 0_0^0 - 58$   $\text{cm}^{-1}$  et (b)  $\nu_{exc} = 0_0^0 - 107$   $\text{cm}^{-1}$ .  $c$  représente la pression partielle de (S)-MeLac. La fonction  $y = ax + b$  est utilisée pour l'ajustement des valeurs expérimentales.

Pour ce faire, on divise le flux total d'hélium en deux parties: l'une ne contient que de l'hélium pur (débit  $d_1$ ) et l'autre est saturé de solvant (débit  $d_2$ ) et on fait varier l'importance relative de  $d_2$  par rapport à  $d_1$  tout en gardant un débit  $d_1 +$



$d_2$  constant. On fait donc varier  $c = \frac{d_2}{d_1+d_2}$  qui représente la fraction molaire de lactate de méthyle et qui est proportionnel à la concentration de solvant introduit dans le jet. Pour un complexe 1:n,  $I = a.c^n$  (a est une constante). En prenant le logarithme népérien de cette expression, on obtient  $\ln(I) = n.\ln(c) + \text{Cste}$ . La pente de cette droite nous donne donc la stœchiométrie du complexe formé. La figure 4.10 montre la variation de  $\ln(I)$  des bandes à  $-58 \text{ cm}^{-1}$  et  $-107 \text{ cm}^{-1}$  en fonction de  $\ln(c)$ . La pente est proche de 1 pour la bande située à  $-58 \text{ cm}^{-1}$ : le complexe RS1 est donc attribué à un complexe 1:1. Pour la bande située à  $-107 \text{ cm}^{-1}$ , la pente est proche de 2, ce qui nous permet d'attribuer cette bande à un complexe 1:2 noté RSS.

### Spectroscopie de double résonance IR–UV

Les spectres de double résonance IR–UV ont été enregistrés pour les trois complexes RS1, RS2 et RSS et sont présentés sur la figure 4.11.

Lorsque la sonde est fixée sur la transition à  $\nu_{exc} = 0_0^0 - 76 \text{ cm}^{-1}$  du complexe RS1, on observe deux transitions vibrationnelles à  $3451 \text{ cm}^{-1}$  et  $3487 \text{ cm}^{-1}$  de même intensité. Ces fréquences de vibration sont caractéristiques de groupements hydroxyle impliqués dans des interactions de type  $\text{OH} \cdots \text{O}$ . L'observation de deux vibrations O–H confirme l'attribution du complexe RS1 à un complexe 1:1.

Le spectre de double résonance enregistré lorsque la sonde est fixée sur la transition électronique du complexe RS2 à  $\nu_{exc} = 0_0^0 + 48 \text{ cm}^{-1}$  présente deux bandes à  $3508 \text{ cm}^{-1}$  et  $3536 \text{ cm}^{-1}$ , soit environ  $50 \text{ cm}^{-1}$  plus haut en énergie que celles du complexe RS1. L'intensité de la seconde bande vibrationnelle est quatre fois plus faible que celle de la première. Seules ces deux bandes ont été observées, ce qui confirme que le complexe sondé est de composition 1:1.

Enfin, en fixant la sonde sur la transition électronique du complexe RSS à  $\nu_{exc} = 0_0^0 - 107 \text{ cm}^{-1}$ , on observe un spectre infrarouge tout à fait différent des deux précédents. Le nombre de bandes observées dépasse le nombre de vibrateurs d'un complexe 1:2 (au nombre de trois). Trois bandes larges et assez intenses présentent un maximum à  $3160 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3278 \text{ cm}^{-1}$  et  $3344 \text{ cm}^{-1}$ . On peut également distinguer deux autres bandes à  $3318 \text{ cm}^{-1}$  et  $3367 \text{ cm}^{-1}$  qui sont partiellement recouvertes par des bandes plus intenses. La région dans laquelle apparaît cette structure témoigne de groupes hydroxyle fortement liés. D'après le fort déplacement et la largeur de ces

bandes, les interactions OH...O doivent être plus fortes que dans les complexes 1:1. Le spectre infrarouge obtenu en fixant la sonde sur le continuum d'absorption dû à des agrégats de taille plus importante a également été enregistré afin de vérifier que toutes ces bandes appartiennent effectivement au complexe sondé. A cause de la longue durée de vie de l'état  $S_1$ , on ne peut exclure que le spectre observé contienne des bandes dues à l'absorption dans l'état excité.

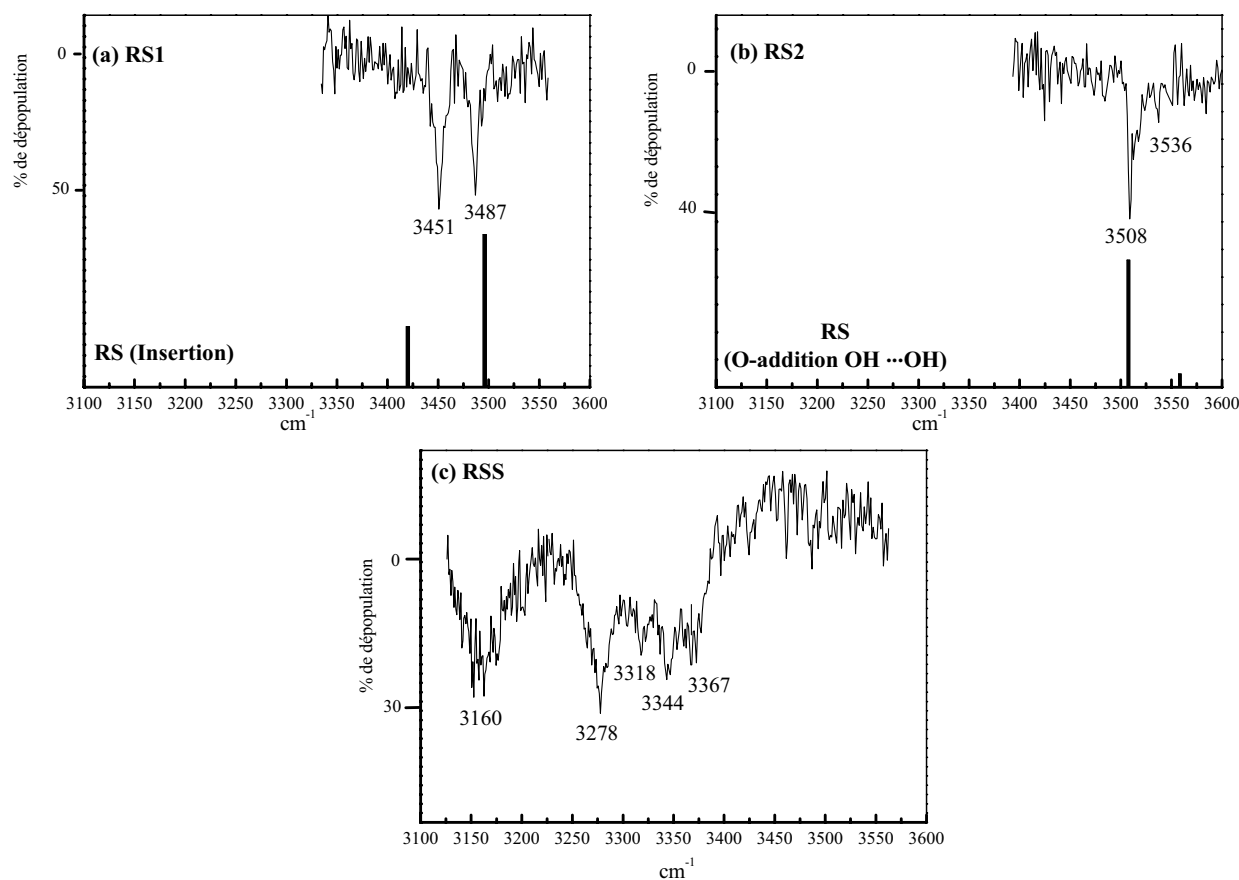


FIG. 4.11 – Spectres de double résonance IR-UV (R)-NapOH/(S)-MeL :

(a) Complexes RS1 (1:1) à  $\nu_{exc} = 0_0^0 - 76 \text{ cm}^{-1}$

(b) Complexes RS2 (1:1) à  $\nu_{exc} = 0_0^0 + 48 \text{ cm}^{-1}$

(c) Complexe RSS (1:2) à  $\nu_{exc} = 0_0^0 - 107 \text{ cm}^{-1}$

Les spectres (a) et (b) contiennent les spectres infrarouge calculés (sous forme de barres) corrigés du facteur 0,967 des complexes RS d'insertion et Hydroxy-addition.

## Etude théorique et attribution

### Complexes 1:1

Les calculs ont été réalisés pour les structures 1:1 à partir de la géométrie la

plus stable A1 de (R)-lactate de méthyle et de (S)-Nap1. Les complexes calculés à partir de la forme A2 sont en cours. Les complexes (S)-NapOH/(R)-MeLac calculés les plus stables présentent deux sortes de géométrie (représentées sur la figure 4.12) : les structures d'**insertion** et **O-addition**.

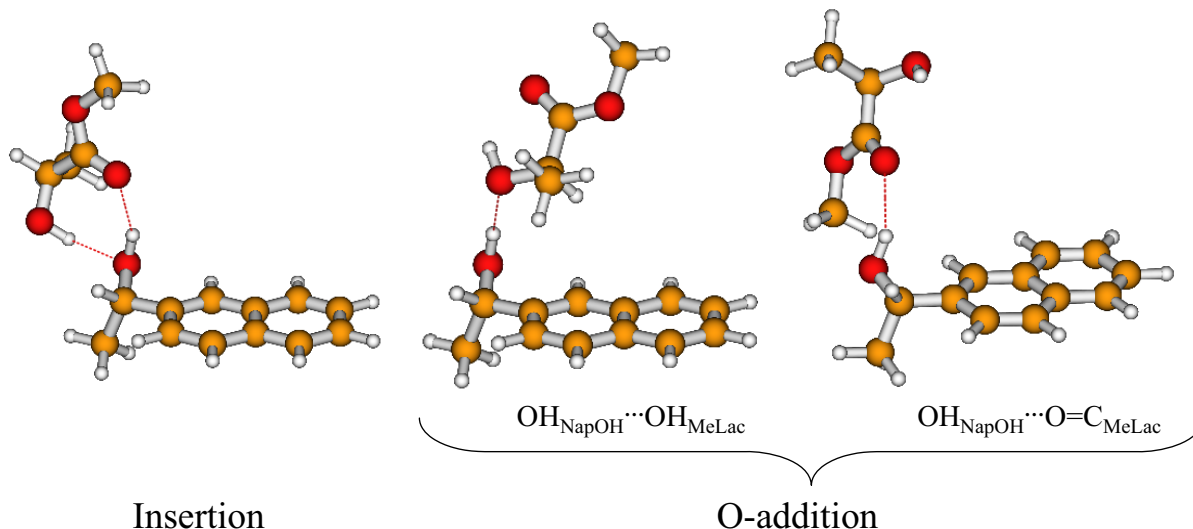


FIG. 4.12 – Structures des complexes hétérochiraux 1:1 d'insertion et O-addition.

Les structures d'**insertion**, comme nous l'avons décrit dans le cas des amino-alcools, présentent deux liaisons intermoléculaires  $\text{OH}_{\text{NapOH}} \cdots \text{O}=\text{C}_{\text{MeLac}}$  et  $\text{OH}_{\text{MeLac}} \cdots \text{O}_{\text{NapOH}}$ . Le groupement OH du chromophore s'insère à l'intérieur de la liaison  $\text{OH}_{\text{MeLac}} \cdots \text{O}=\text{C}_{\text{MeLac}}$  ce qui provoque une déformation importante de la géométrie du solvant. En effet, les distances intramoléculaires  $\text{OH} \cdots \text{O}$  et  $\text{O} \cdots \text{O}$  passent respectivement de 2,05 Å et 2,67 Å dans la molécule isolée A1 à 2,68 Å et 2,87 Å dans le complexe. La géométrie du solvant au sein du complexe est très déformée par rapport à A1 : les angles dièdres  $\angle(\text{HOCC})$  et  $\angle(\text{OCC}=\text{O})$  passent respectivement de  $-5^\circ$  et  $+5^\circ$  (conformation A1) à  $-64^\circ$  et  $+36^\circ$  dans le complexe. L'énergie de déformation est assez importante ( $2,37 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ).

Dans les complexes **O-addition**, la liaison intramoléculaire  $\text{OH} \cdots \text{O}=\text{C}$  est préservée et le chromophore est donneur de liaison hydrogène vers l'atome d'oxygène du groupe OH ou  $\text{O}=\text{C}$  du solvant. Afin de distinguer ces deux complexes O-addition l'un de l'autre, nous proposons d'appeler la première structure Hydroxy-addition et la seconde structure Carbonyl-addition. Dans les deux types de complexes, les paramètres structuraux du (R)-lactate de méthyle A1 sont peu modifiés. Les angles

	(R)-MeLac		insertion		O-addition	
	A1	A2	SS	SR	SR	
					OH...OH	OH...O=C
$D_0 + BSSE$	—	—	-3,71	-4,44	-3,93	-3,02
$E_{déf}$	—	—	2,34	2,35	0,16	0,21
<b>Paramètres intramoléculaires du lactate de méthyle</b>						
$\angle(\text{HOCC})$ ( $^\circ$ )	-5	+39	-52	-64	-5	+3
$\angle(\text{OCC=O})$ ( $^\circ$ )	+5	+158	+14	+36	+4	0
$\angle(\text{O=COC})$ ( $^\circ$ )	0	+1	+1	+1	0	-1
$\text{O}\cdots\text{O}$ ( $\text{\AA}$ )	2,67	2,63	2,80	2,87	2,64	2,66
$\text{OH}\cdots\text{O}$ ( $\text{\AA}$ )	2,05	2,14	2,57	2,68	2,01	2,05
$\angle(\text{OH}\cdots\text{O})$ ( $^\circ$ )	120	109	93	91	120	119
<b>Paramètres intermoléculaires</b>						
$\text{OH}_{\text{NapOH}}\cdots\text{O}$ ( $\text{\AA}$ )	—	—	1,91	1,88	1,87	1,96
$\text{O}_{\text{NapOH}}\cdots\text{O}$ ( $\text{\AA}$ )	—	—	2,80	2,79	2,84	2,89
$\angle\text{OH}_{\text{NapOH}}\cdots\text{O}$ ( $^\circ$ )	—	—	150	154	172	159
$\text{OH}_{\text{MeLac}}\cdots\text{O}$ ( $\text{\AA}$ )	—	—	1,85	1,85	—	—
$\text{O}_{\text{MeLac}}\cdots\text{O}$ ( $\text{\AA}$ )	—	—	2,78	2,80	—	—
$\angle\text{OH}_{\text{MeLac}}\cdots\text{O}$ ( $^\circ$ )	—	—	158	162	—	—

Tableau 4.1 – Energies  $D_0$  (en  $\text{kcal.mol}^{-1}$ ) corrigées de la BSSE des complexes SR et SS d'insertion et SR O-addition du système NapOH/MeLac. L'énergie de déformation (en  $\text{kcal.mol}^{-1}$ ) du (R)-lactate de méthyle est notée  $E_{déf} = E_{\text{MeLac complexé}} - E_{\text{MeLac isolé}}$ . Les énergies sont données par rapport à la limite de dissociation A1. Les paramètres structuraux sont donnés en degrés ( $^\circ$ ) pour les angles et en  $\text{\AA}$  pour les distances.

et les distances sont quasiment identiques à ceux calculés dans la molécule isolée. On remarque que les paramètres intermoléculaires sont différents : dans le cas d'une Hydroxy-addition, l'angle intermoléculaire  $\angle\text{OH}_{\text{NapOH}}\cdots\text{O}$  est de  $172^\circ$  alors que pour une Carbonyl-addition il est  $160^\circ$ . La distance  $\text{OH}_{\text{NapOH}}\cdots\text{O}$  est également plus courte dans l'Hydroxy-addition ( $1,87 \text{\AA}$ ) que dans la Carbonyl-addition ( $1,96 \text{\AA}$ ). L'énergie de déformation est assez faible pour ces deux complexes ( $0,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$  environ).

Les paramètres structuraux sont rassemblés dans le tableau 4.1.

Les trois structures décrites précédemment présentent des énergies de liaison

Espèces	Expérimental		Calculs DFT (B3LYP/6-31G**)			
	$\nu$	$\Delta\nu_{exp}$	$\nu$	$\Delta\nu_{théo}$	Intensité	Mode
Molécule de (R)-MeLac isolée						
A1	3565	—	3718	—	76	$\nu(\text{OH})$
A2	—	—	3813	—	36	$\nu(\text{OH})$
(S)-Nap1	3647	—	3802	—	11	$\nu(\text{OH})$
<b>Insertion</b>						
SR	3451	-114	3537	-181	380	$\nu(\text{OH})_{MeLac}^*$
	3487	-160	3615	-187	957	$\nu(\text{OH})_{NapOH}^*$
<b>Hydroxy-addition</b> ( $\text{OH}_{NapOH} \cdots \text{OH}_{MeLac}$ )						
SR	3508	-139	3627	-175	615	$\nu(\text{OH})_{NapOH}$
	3536	-29	3680	-38	64	$\nu(\text{OH})_{MeLac}$
<b>Carbonyl-addition</b>						
SR	—	—	3711	—	454	$\nu(\text{OH})_{NapOH}$
	—	—	3732	—	53	$\nu(\text{OH})_{MeLac}$

Tableau 4.2 – Fréquences expérimentales et harmoniques calculées (en  $\text{cm}^{-1}$ ) des vibrations O–H du (R)-lactate de méthyle et des complexes de type O-addition et d'insertion avec le (S)-NapOH. Les modes associés sont décrits dans la dernière colonne. Les intensités calculées sont en  $\text{km.mol}^{-1}$ .  $\Delta\nu = \nu_{\text{complexe}} - \nu_{\text{isolé}}$  représente le déplacement de la fréquence par rapport à sa valeur dans la molécule isolée (en  $\text{cm}^{-1}$ ). Les modes moyennement couplés sont indiqués par un \*, l'entité sur laquelle ils sont principalement localisés est indiquée en indice. Les structures observées expérimentalement sont en gras.

différentes. Le complexe d'insertion est le plus stabilisé des trois avec une énergie de  $-4,44 \text{ kcal.mol}^{-1}$  : il présente deux liaisons intermoléculaires qui tendent à le stabiliser davantage que dans les autres systèmes. La structure Hydroxy-addition possède une énergie de  $-3,93 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . Enfin, le complexe Carbonyl-addition est le moins stable avec une énergie de  $-3,02 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . Dans ce dernier complexe, les fréquences harmoniques calculées sont beaucoup trop hautes pour reproduire un des deux spectres expérimentaux obtenus pour les complexes 1:1, même après correction par le facteur 0,967 (qui permet de comparer les fréquences harmoniques calculées aux fréquences expérimentales). De plus, cette structure est la moins stabilisée des

trois. Nous ne pouvons donc attribuer aucun des complexes observés à la structure Carbonyl-addition.

Le spectre vibrationnel du complexe RS1 présente deux bandes pouvant correspondre aux fréquences de vibration calculées pour le complexe RS d'insertion : les spectres expérimentaux et calculés (après correction par le facteur 0,967) de la figure 4.11 (a) sont en bon accord. **On peut donc attribuer le complexe RS1 à la structure d'insertion.** On remarque que dans l'insertion, la fréquence du mode d'élongation OH du NapOH apparaît à plus haute énergie que celle du solvant. De plus, les deux modes d'élongation OH sont moyennement couplés. Ils présentent néanmoins une certaine localisation sur les groupes OH du chromophore et du lactate de méthyle.

De même, le spectre infrarouge du complexe RS2 est bien reproduit par le spectre calculé de la structure de type Hydroxy-addition (figure 4.11 (b)) aussi bien au niveau des fréquences que des intensités. La bande de plus basse fréquence est attribuée au mode d'élongation OH du NapOH : elle est plus intense que la bande associée au solvant comme cela est prédit par les calculs. **On peut donc attribuer le complexe RS2 à la structure Hydroxy-addition.**

## 4.2.2 Complexes homochiraux

### Spectroscopie électronique

Le spectre d'excitation obtenu pour un mélange (S)-NapOH/(S)-lactate de méthyle est présenté sur la figure 4.13. Il est très différent de celui du mélange RS obtenu dans les mêmes conditions. On observe l'apparition de trois bandes plus basses en énergie que la transition  $0_0^0$  du NapOH. Elles apparaissent à -90, -68 et -45  $\text{cm}^{-1}$  de la transition origine du chromophore. L'écart régulier entre ces trois raies et leur distribution d'intensité sont caractéristiques d'une progression vibrationnelle construite sur un mode de 22  $\text{cm}^{-1}$ .

La figure 4.14 présente la variation de  $\ln(I)$  (où  $I$  est l'intensité de la bande à -90  $\text{cm}^{-1}$ ) en fonction de  $\ln(c)$  où  $c$  représente la concentration de (S)-lactate de méthyle ( $c = \frac{d_2}{d_1+d_2}$ ). Cette courbe est ajustée par la fonction  $y = a.x + b$  : la pente qui est proche de 2 montre qu'il s'agit d'un complexe 1:2 que l'on note SSS.

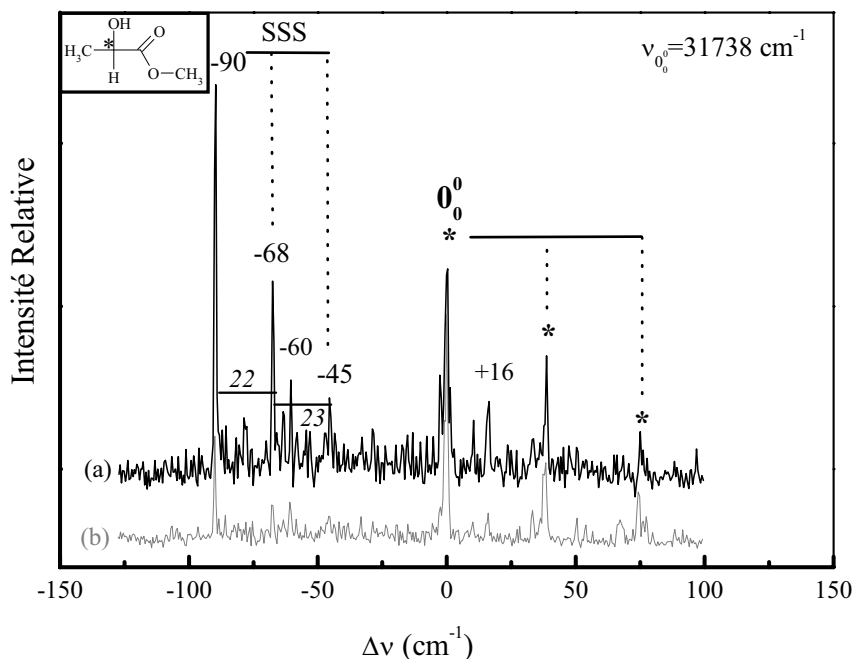


FIG. 4.13 – Spectre d'excitation de la fluorescence du mélange (S)-NapOH/(S)-lactate de méthyle en jet supersonique dans la région de la transition  $0_0^0$  du NapOH ( $31738$  cm<sup>-1</sup>) qui est prise comme origine des énergies (a) à haute concentration et (b) à basse concentration de (S)-lactate de méthyle. Les bandes dues aux complexes homochiraux 1:2 sont notées SSS. Les bandes du chromophore sont marquées d'un \*.

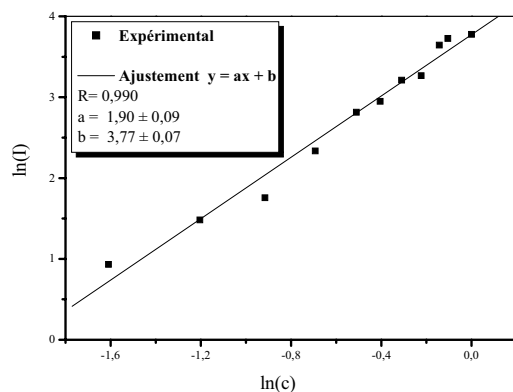


FIG. 4.14 –  $\ln(I) = f(\ln(c))$  avec  $I$  l'intensité de la bande SSS à  $\nu_{exc} = 0_0^0 - 90$  cm<sup>-1</sup> et  $c$  la pression partielle de (S)-MeLac. La fonction  $y = ax + b$  est utilisée pour l'ajustement des valeurs expérimentales.

La durée de vie de l'état excité situé à  $0^0 - 90 \text{ cm}^{-1}$  est 170 ns. Il est intéressant de remarquer que quelle que soit la concentration de solvant, nous n'avons pas observé d'autres bandes intenses qui pourraient être dues à des complexes 1:1, hormis une bande à  $+16 \text{ cm}^{-1}$  dont l'intensité est trop faible pour qu'on puisse l'étudier.

### Spectroscopie de double résonance IR–UV

La figure 4.15 contient le spectre de double résonance IR–UV obtenu pour la sonde fixée sur la transition électronique à  $\nu_{exc} = 0^0 - 90 \text{ cm}^{-1}$ . On observe trois bandes vibrationnelles très larges dont les maxima sont situés à  $3194 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3332 \text{ cm}^{-1}$  et  $3407 \text{ cm}^{-1}$ . La bande à  $3194 \text{ cm}^{-1}$  qui est la plus déplacée vers les basses fréquences est également la plus élargie, ce qui est généralement observé dans le cas d'un groupement OH impliqué dans une liaison hydrogène forte. Les deux bandes à  $3332 \text{ cm}^{-1}$  et  $3407 \text{ cm}^{-1}$  sont également dues à des vibrations de groupements OH moins fortement liés que le premier. Le spectre infrarouge pour la sonde fixée sur le continuum d'absorption dû à la présence d'agrégats dans la détente a également été enregistré : il ne présente aucune bande pouvant provenir de l'absorption d'agrégats. A cause de la longue durée de vie mesurée pour l'état excité, on ne peut exclure que le spectre observé contienne des bandes dues à l'absorption dans l'état  $S_1$ .

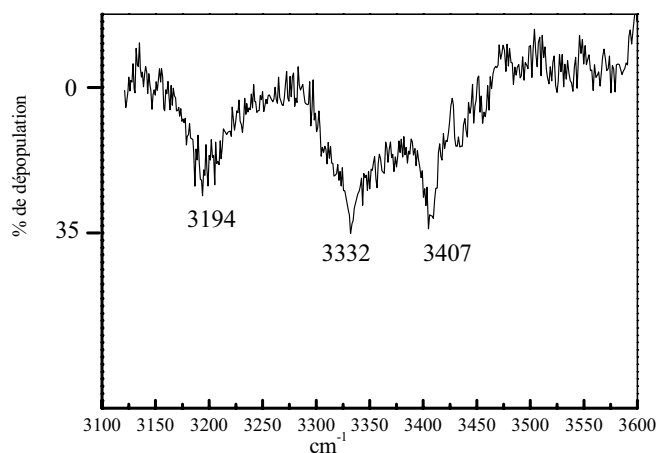


FIG. 4.15 – Spectre de double résonance IR–UV (*S*)-NapOH/(*S*)-lactate de méthyle : complexe SSS 1:2 pour la sonde fixée à  $\nu_{exc} = 0^0 - 90 \text{ cm}^{-1}$ .



## 4.3 Complexes (R/S)-2-naphtyl-1-éthanol/(S)-lactate d'éthyle

### 4.3.1 Complexes hétérochiraux

#### Spectroscopie électronique

La figure 4.16 contient le spectre d'excitation de la fluorescence du mélange (R)-NapOH/(S)-lactate d'éthyle dans la région de la transition  $0_0^0$  du NapOH.

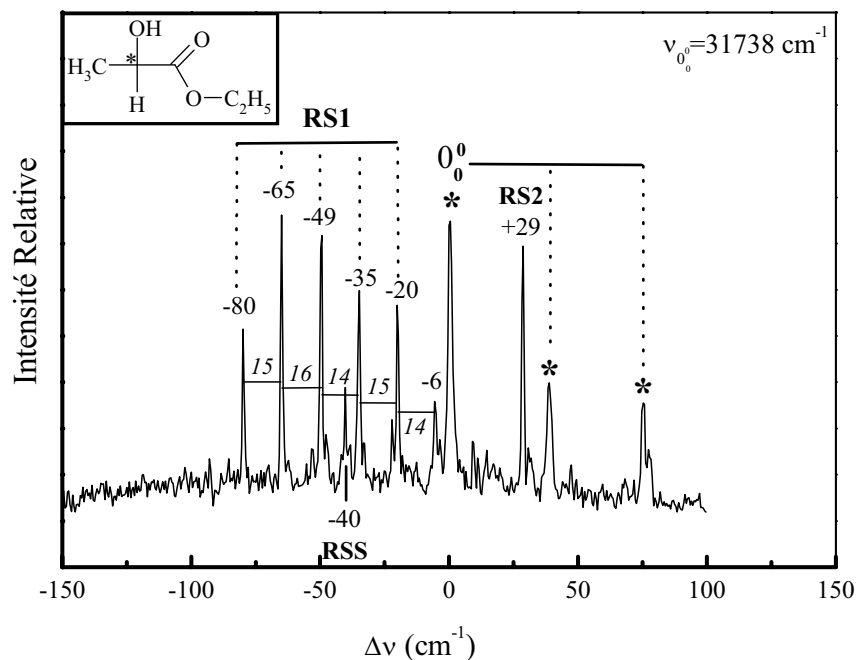


FIG. 4.16 – Spectre d'excitation de la fluorescence du mélange (R)-NapOH/(S)-EtLac en jet supersonique dans la région de la transition  $0_0^0$  du NapOH ( $31738$  cm<sup>-1</sup>) qui est prise comme origine des énergies. Les bandes dues aux complexes hétérochiraux 1:1 sont notées RS1 et RS2, celle du complexe 1:2 est notée RSS. Les bandes du chromophore sont marquées d'un \*.

Ce spectre est très similaire à celui du mélange (R)-NapOH/(S)-lactate de méthyle. Il présente une série de bandes situées à -80, -65, -49, -35, -20 et -6 cm<sup>-1</sup> de la transition  $0_0^0$  du chromophore. L'écart régulier entre ces bandes et la distribution en intensité indiquent qu'elles appartiennent à une progression vibrationnelle construite sur un mode de  $15 \pm 1$  cm<sup>-1</sup>. On notera ce complexe RS1 : on verra par la suite que le spectre infrarouge de ce complexe est typique d'un complexe 1:1.

Une bande assez intense située à +29 cm<sup>-1</sup> de la transition  $0_0^0$  du NapOH sera

également attribuée à un complexe 1:1 que nous appelons RS2.

On note enfin la présence d'une bande à  $-40 \text{ cm}^{-1}$  qui est probablement due à un complexe 1:2 d'après son spectre infrarouge et est appelé RSS.

### Spectroscopie de double résonance IR–UV

Les spectres de double résonance IR–UV ont été enregistrés pour la sonde fixée sur les transitions électroniques situées à  $-35$ ,  $-49$ ,  $-80$  et  $+29 \text{ cm}^{-1}$  de l'origine du chromophore (figure 4.17).

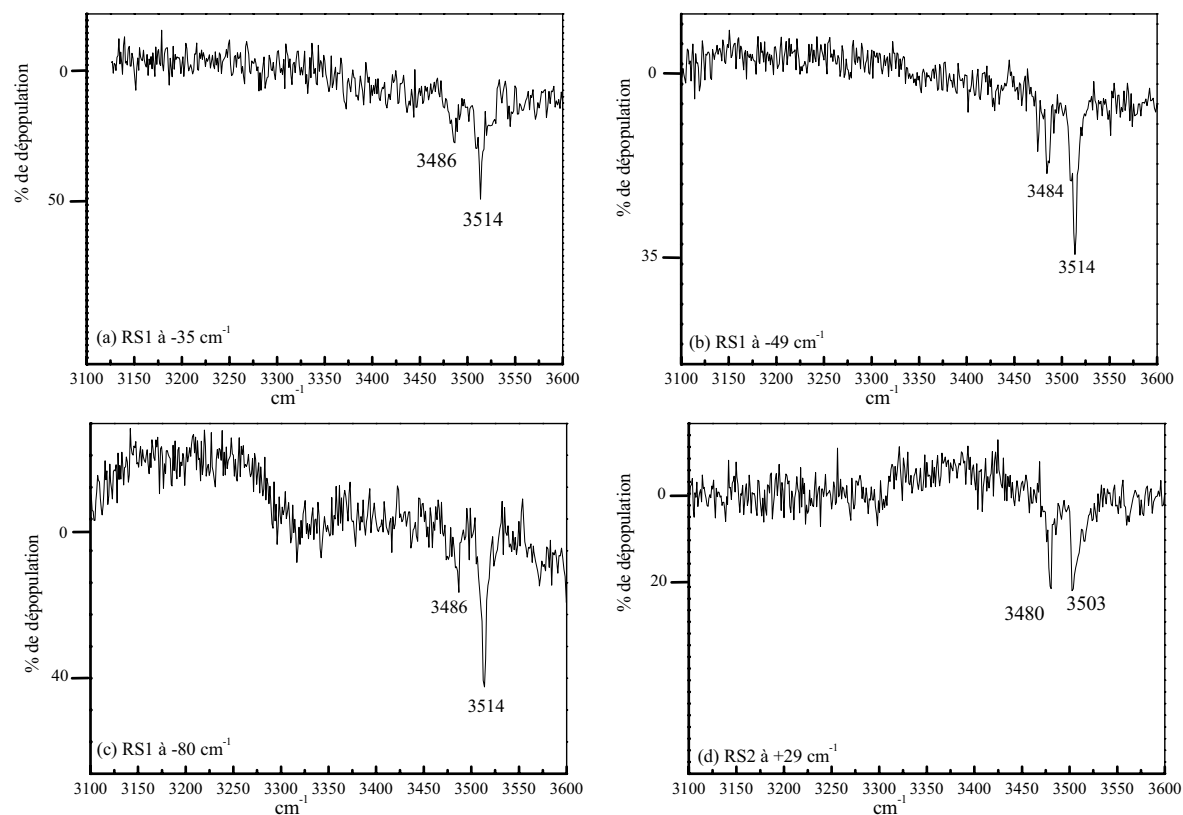


FIG. 4.17 – Spectres de double résonance IR–UV des complexes (R)-NapOH/(S)-EtLac :

- (a) Complexe RS1 (1:1) à  $\nu_{exc} = 0_0^0 - 35 \text{ cm}^{-1}$
- (b) Complexe RS1 (1:1) à  $\nu_{exc} = 0_0^0 - 49 \text{ cm}^{-1}$
- (c) Complexe RS1 (1:1) à  $\nu_{exc} = 0_0^0 - 80 \text{ cm}^{-1}$
- (d) Complexe RS2 (1:1) à  $\nu_{exc} = 0_0^0 + 29 \text{ cm}^{-1}$

Les trois spectres infrarouge obtenus pour la sonde fixée à  $-35$ ,  $-49$  et  $-80 \text{ cm}^{-1}$  sont identiques. Ceci confirme l'hypothèse que les trois transitions appartiennent à une même progression vibrationnelle due au complexe 1:1 RS1. Les deux transitions

vibrationnelles observées sur ces spectres se trouvent à 3486 et 3514  $\text{cm}^{-1}$  avec un rapport d'intensité de 1/3 environ en faveur de celle située à 3514  $\text{cm}^{-1}$ .

Le spectre obtenu pour la sonde fixée sur la transition à  $\nu_{exc} = 0_0^0 + 29 \text{ cm}^{-1}$  est différent des trois précédents. Il présente deux bandes vibrationnelles à 3480 et 3503  $\text{cm}^{-1}$  d'intensités similaires. Le complexe sondé est donc un complexe 1:1 différent du complexe RS1 et nous l'appelons donc RS2.

On a enregistré le spectre de double résonance IR–UV pour la sonde fixée à -40  $\text{cm}^{-1}$ . Le spectre obtenu est présenté sur la figure 4.18. Il se compose de bandes larges dont les maxima se situent à 3210, 3322, 3405, 3437 et 3519  $\text{cm}^{-1}$ . Ce spectre est sans doute dû à un complexe 1:2.

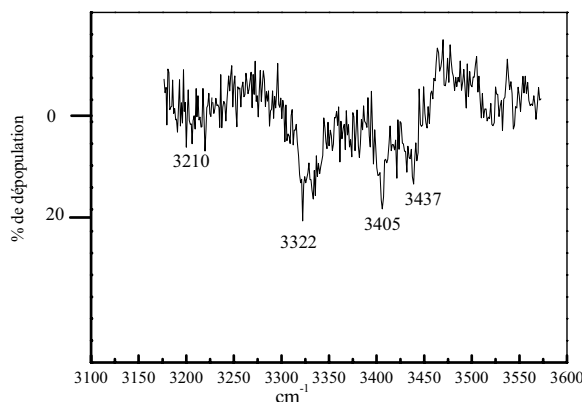


FIG. 4.18 – Spectre de double résonance IR–UV du complexe (R)-NapOH/(S)-EtLac pour la sonde fixée à  $\nu_{exc} = 0_0^0 - 40 \text{ cm}^{-1}$ .

### 4.3.2 Complexes homochiraux

#### Spectroscopie électronique

Le spectre d'excitation de la fluorescence du mélange homochiral (S)-NapOH/(S)-EtLac dans la région de la transition  $0_0^0$  du chromophore est présenté sur la figure 4.19. On distingue deux bandes dues aux complexes formés entre le (S)-NapOH et le (S)-lactate d'éthyle à -83  $\text{cm}^{-1}$  et -25  $\text{cm}^{-1}$  de la transition  $0_0^0$  du NapOH. Ce spectre est tout a fait différent de celui du mélange hétérochiral, comme nous l'avons également remarqué dans le cas des mélanges NapOH/MeLac. On montrera plus loin, grâce au spectre de double résonance IR–UV, que le complexe associé à la bande à -25  $\text{cm}^{-1}$  est un complexe 1:2, c'est pourquoi nous le nommons SSS. Les

bandes situées à  $-83 \text{ cm}^{-1}$  et  $-8 \text{ cm}^{-1}$  n'ont pas été sondées par spectroscopie de double résonance IR–UV.

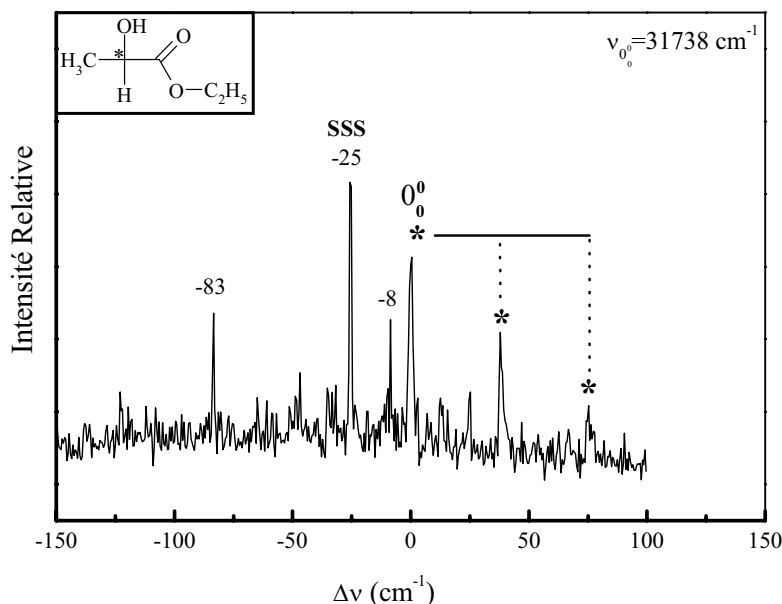


FIG. 4.19 – Spectre d'excitation de la fluorescence du mélange (S)-NapOH/(S)-EtLac en jet supersonique dans la région de la transition  $0_0^0$  du NapOH ( $31738 \text{ cm}^{-1}$ ) qui est prise comme origine des énergies. La bande due au complexe homochiral 1:2 est notée SSS. Les bandes du chromophore sont marquées d'un \*.

### Spectroscopie de double résonance IR–UV

En fixant la sonde sur la transition située à  $-25 \text{ cm}^{-1}$  de la transition  $0_0^0$  du NapOH, on obtient le spectre de double résonance IR–UV présenté sur la figure 4.20 qui s'étend dans la région  $3100\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$ . Un doublet à  $3389$  et  $3396 \text{ cm}^{-1}$  se superpose à un spectre diffus composé de bandes larges présentant des maxima situés vers  $3200$ ,  $3330$  et  $3400 \text{ cm}^{-1}$ . Des spectres infrarouge pour la sonde fixée sur le continuum d'absorption ont été enregistrés afin de vérifier que ces bandes ne sont pas dues à l'absorption d'agrégats de taille plus importante.

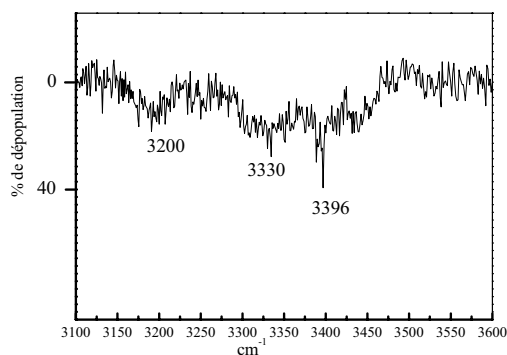


FIG. 4.20 – Spectre infrarouge du complexe SSS (1:2) (*S*)-NapOH/(*S*)-EtLac pour la sonde fixée à  $\nu_{exc} = 0_0^0 - 25 \text{ cm}^{-1}$ .

## 4.4 Complexes avec des $\alpha$ -hydroxy-esters non chiraux

### 4.4.1 Spectroscopie électronique

La figure 4.21 présente le spectre d'excitation de la fluorescence du mélange (R)-NapOH/MeGly dans la région de la transition  $0_0^0$  du chromophore.

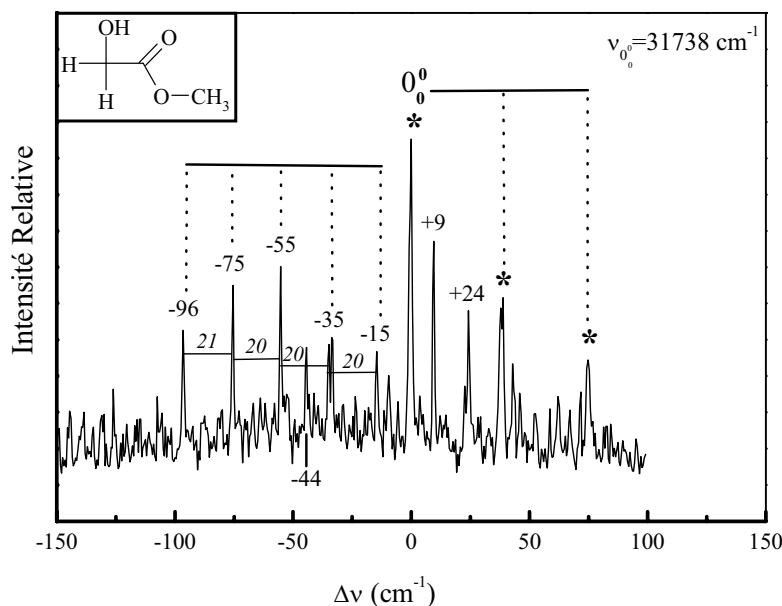


FIG. 4.21 – Spectre d'excitation de la fluorescence du mélange (R)-NapOH/MeGly en jet supersonique dans la région de la transition  $0_0^0$  du NapOH ( $31738 \text{ cm}^{-1}$ ) (origine des énergies). Les bandes dues aux complexes sont notées  $I_R$ ,  $II_R$  et  $I_B$  et celles du chromophore sont marquées d'un \*.

La ressemblance avec les spectres des mélanges hétérochiraux NapOH/MeLac et NapOH/EtLac est frappante. Les bandes situées à  $-96$ ,  $-75$ ,  $-55$ ,  $-35$  et  $-15$   $\text{cm}^{-1}$  de la transition  $0_0^0$  du NapOH sont caractéristiques d'une progression vibrationnelle construite sur un mode de  $20 \pm 1$   $\text{cm}^{-1}$  et sont attribuées au complexe noté  $I_R$ . Deux bandes apparaissent également à plus haute énergie que la transition origine du NapOH à  $+9$  et  $+24$   $\text{cm}^{-1}$  et sont notées  $I_B$ . Enfin, une bande se situe à  $-44$   $\text{cm}^{-1}$  de la  $0_0^0$  du NapOH, comme dans le cas du mélange NapOH/EtLac : nous la notons  $II_R$ .

Le spectre d'excitation de la fluorescence du mélange (R)-NapOH/MeHib (figure 4.22) présente une bande intense à  $-19$   $\text{cm}^{-1}$  notée  $II_R$  ainsi que trois bandes de faible intensité localisées à  $-101$ ,  $-83$  et  $-65$   $\text{cm}^{-1}$ .

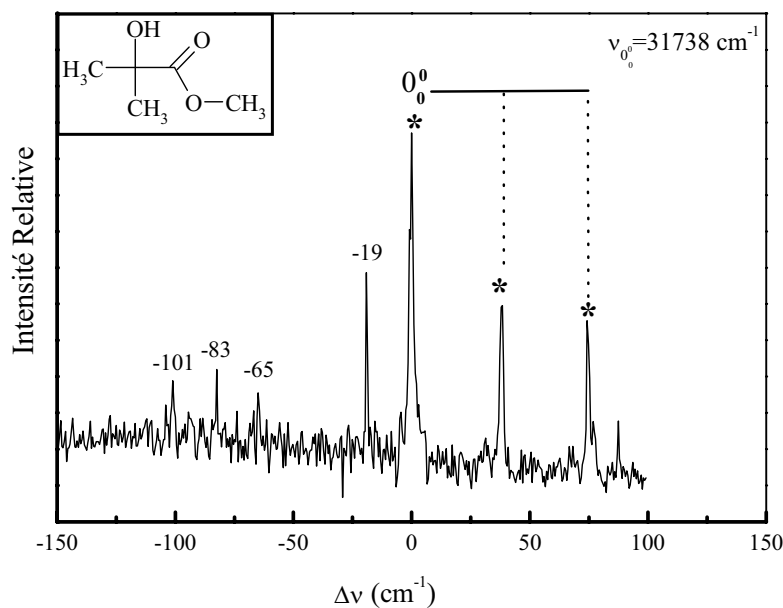


FIG. 4.22 – Spectre d'excitation de la fluorescence du mélange (R)-NapOH/MeHib en jet supersonique dans la région de la transition  $0_0^0$  du NapOH ( $31738$   $\text{cm}^{-1}$ ) qui est prise comme origine des énergies. Les bandes du chromophore sont marquées d'un \*.

#### 4.4.2 Spectroscopie de double résonance IR–UV

La figure 4.23 présente le spectre de double résonance IR–UV obtenu en sondant la bande du complexe (R)-NapOH/MeGly située à  $0_0^0 - 55$   $\text{cm}^{-1}$  ( $I_R$ ).

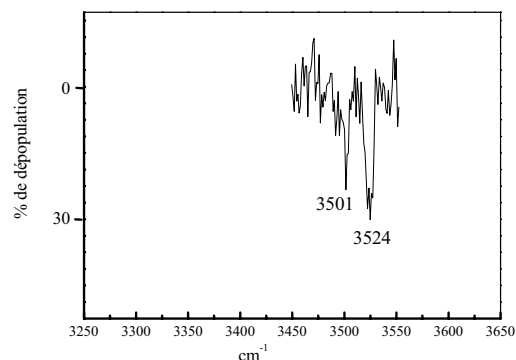


FIG. 4.23 – Spectre de double résonance IR-UV pour la sonde fixée sur la transition à  $\nu_{exc} = 0_0^0 - 55 \text{ cm}^{-1}$  du complexe (R)-NapOH/MeGly  $I_R$ .

Il montre deux transitions vibrationnelles à  $3501 \text{ cm}^{-1}$  et  $3524 \text{ cm}^{-1}$  qui sont dans la même région des fréquences de vibration observées pour les complexes hétérochiraux du lactate de méthyle et du lactate d'éthyle.

## 4.5 Discussion

Le résultat le plus spectaculaire de cette étude concerne la différence frappante de comportement observée entre les complexes hétéro- et homochiraux comme le révèlent les signatures spectrales comparatives rassemblées sur la figure 4.24. L'énantiosélectivité mise en évidence dans ces systèmes se manifeste au niveau de la taille et la nature des agrégats formés : les paires hétérochirales apparaissent sous forme de deux isomères (insertion et O-addition) alors que les structures équivalentes homochirales ne sont pas observées : seuls ont été identifiés les complexes de stœchiométrie 1:2.

Pour étayer notre discussion, nous allons examiner en détail les points communs et les différences présentés par les divers systèmes étudiés. Les complexes du (R/S)-NapOH avec le (S)-lactate de méthyle vont nous servir de référence et de point de comparaison avec les autres systèmes. En effet, les complexes 1:1 avec le lactate de méthyle sont les seuls systèmes pour lesquels des calculs ont été réalisés dans notre équipe.

Les fréquences expérimentales ainsi que les propositions de structures pour les complexes sont rassemblées dans le tableau 4.3.

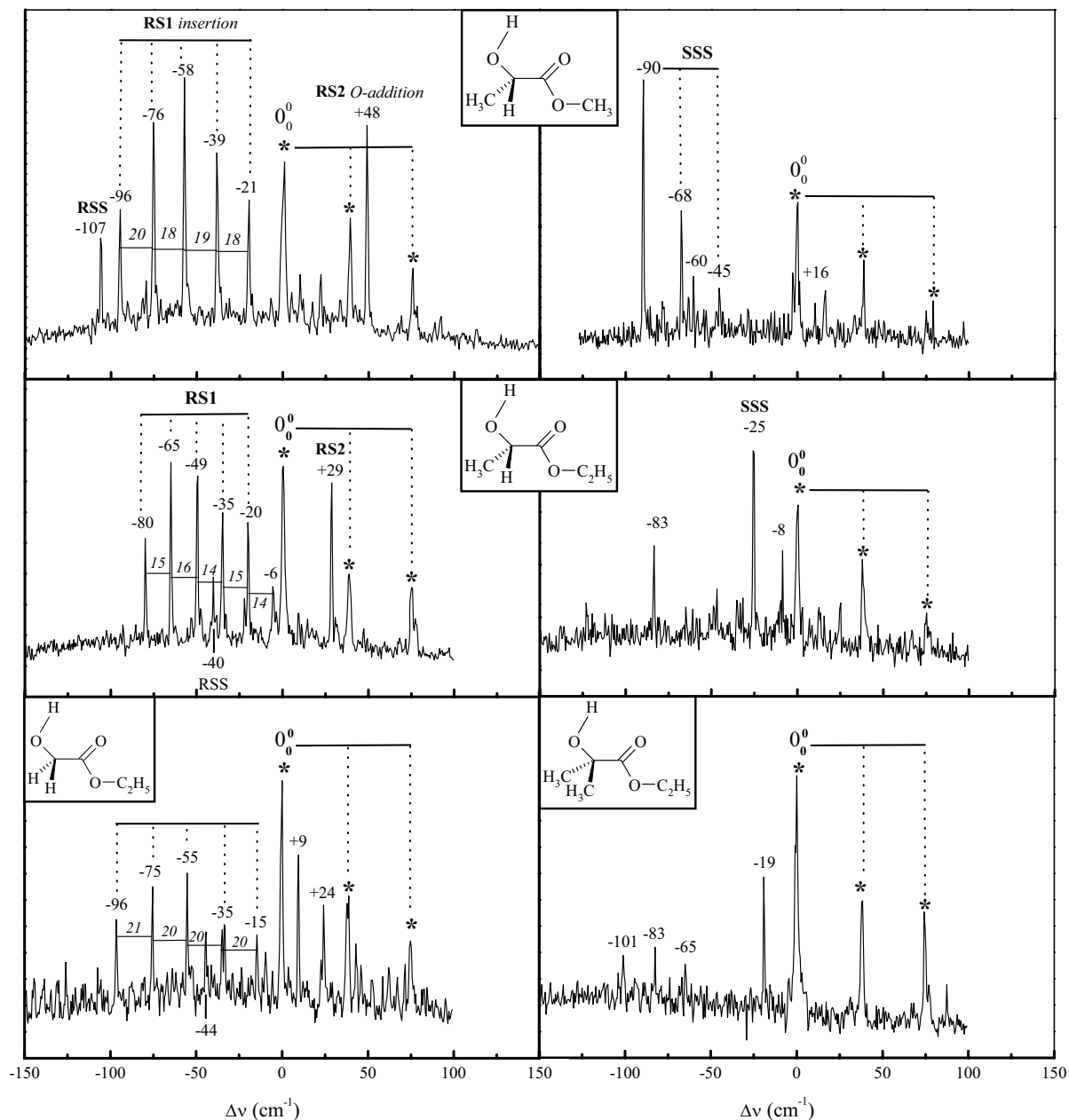


FIG. 4.24 – Spectres d'excitation de la fluorescence des mélanges du (R/S)-NapOH avec le (S)-lactate de méthyle, (S)-lactate d'éthyle, glycolate de méthyle et  $\alpha$ -hydroxyisobutyrate de méthyle dans la région de la transition  $0_0^0$  du NapOH ( $31738 \text{ cm}^{-1}$ ) qui est prise comme origine des énergies. Les bandes du chromophore sont marquées d'un \*.



Espèces	Expérimental		Attribution
	$\nu_{exp}$	$\Delta\nu_{exp}$	
Molécules isolées			
MeLac	3565	—	A1
EtLac	3562	—	A1
MeGly	3571	—	A1
MeHib	3564	—	A1
NapOH	3647	—	Nap1
Complexes			
RS1 NapOH/MeLac	3451	-114	1:1 Insertion
	3487	-160	
RS2 NapOH/MeLac	3508	-139	1:1 Hydroxy-addition
	3536	-29	
RSS NapOH/MeLac	3278; 3318; 3344; 3367	—	1:2
SSS NapOH/MeLac	3194; 3332; 3407	—	1:2
RS1 NapOH/EtLac	3486	-76	1:1 Insertion
	3514	-133	
RS2 NapOH/EtLac	3480	-167	1:1 Hydroxy-addition
	3503	-59	
RSS NapOH/EtLac	3210; 3322; 3405; 3437	—	1:2
SSS NapOH/EtLac	3200; 3330; 3396	—	1:2
NapOH/MeGly	3501	-70	1:1 Insertion
	3524	-123	

Tableau 4.3 – Tableau récapitulatif des fréquences expérimentales observées ( $cm^{-1}$ ).  $\Delta\nu = \nu_{complexe} - \nu_{isolé}$  représente le déplacement de la fréquence par rapport à sa valeur dans la molécule isolée (en  $cm^{-1}$ ). La dernière colonne indique la structure proposée pour l'espèce considérée.

#### 4.5.1 Complexes 1:1

##### Complexes O-addition (RS)

Sur la base des spectres expérimentaux d'excitation de la fluorescence qui présentent certaines similitudes, on propose de comparer tout d'abord les complexes (R)-NapOH/(S)-MeLac, (R)-NapOH/(S)-EtLac et NapOH/MeGly dont les transitions électroniques apparaissent sur les spectres à plus haute énergie que la transition  $0_0^0$  du chromophore. Cela a été rarement observé dans les complexes avec le NapOH. Plusieurs raisons peuvent expliquer un tel déplacement comme par exemple une interaction  $OH \cdots \pi$  (cas du complexe benzène/eau) ou bien un NapOH accepteur de liaison hydrogène ou encore la formation du complexe avec le second isomère

du NapOH. Aucune de ces trois propositions n'est satisfaisante. Tout d'abord, le spectre infrarouge ne montre pas de vibration  $\text{OH} \cdots \pi$  dans la région de  $3600 \text{ cm}^{-1}$ . La deuxième hypothèse est également écartée car dans le cas où le NapOH est accepteur, on devrait observer un groupement OH libre dans la région de  $3650 \text{ cm}^{-1}$  sur les spectres infrarouge, ce qui n'est pas le cas. Enfin, l'hypothèse de complexes formés à partir de la forme Nap2 est peu probable, l'intensité des bandes étant bien supérieure à celle de la transition  $0_0^0$  de Nap2.

Dans le cas du système NapOH/MeLac, le complexe associé à la transition déplacée vers les hautes énergies a été attribué à une structure de type **O-addition** qui présente une liaison intermoléculaire  $\text{OH}_{\text{NapOH}} \cdots \text{O}$  et préserve la liaison intramoléculaire  $\text{OH} \cdots \text{O}=\text{C}$  qui existe dans la forme la plus stable du lactate de méthyle isolé. Comme dans le cas des  $\alpha$ -amino-alcools, cette géométrie induit une très faible déformation du solvant, ce qui favorise sa formation. Le complexe (R)-NapOH/(S)-EtLac de type O-addition présente un spectre infrarouge similaire ( $3480/3503 \text{ cm}^{-1}$ ) à celui du (R)-NapOH/(S)-MeLac ( $3508/3536 \text{ cm}^{-1}$ ). D'après les calculs, la bande de fréquence la plus élevée est due au mode d'élongation  $\text{OH}(\cdots \text{O}=\text{C})$  localisé sur le OH du solvant.

Dans les complexes O-addition mettant en jeu des  $\alpha$ -hydroxy-esters, les fréquences sont globalement plus hautes de plusieurs dizaines de  $\text{cm}^{-1}$  que dans les complexes avec des  $\alpha$ -amino-alcools. Cependant, les  $\alpha$ -amino-alcools et les  $\alpha$ -hydroxy-esters isolés présentent une fréquence d'élongation intramoléculaire très semblable. La fréquence  $\text{O}-\text{H}(\cdots \text{N})$  est de  $3556 \text{ cm}^{-1}$  pour le 1-amino-2-propanol par exemple et de  $3565 \text{ cm}^{-1}$  pour l'élongation  $\text{O}-\text{H}(\cdots \text{O})$  du lactate de méthyle. On peut en déduire que la force de la liaison hydrogène intramoléculaire est du même ordre. Par contre, dans les structures O-addition, la liaison intramoléculaire est moins renforcée dans les  $\alpha$ -hydroxy-esters que dans les  $\alpha$ -amino-alcools. Par exemple, dans le complexe NapOH/MeLac, la fréquence d'élongation intramoléculaire apparaît à  $3536 \text{ cm}^{-1}$  alors que celle du complexe NapOH/1A2P (RS2) est située à  $3471 \text{ cm}^{-1}$ . De plus, le déplacement de la fréquence d'élongation du NapOH est plus faible lorsqu'il est complexé à un  $\alpha$ -hydroxy-ester plutôt qu'à un  $\alpha$ -amino-alcool, ce qui indique une liaison intermoléculaire moins forte. En effet, dans le complexe NapOH/MeLac, l'élongation  $\text{O}-\text{H}_{\text{NapOH}}(\cdots \text{O})$  est observée à  $3508 \text{ cm}^{-1}$  tandis que dans le système NapOH/1A2P (RS2), elle apparaît à  $3445 \text{ cm}^{-1}$ .

### Complexes d'Insertion (RS)

On peut comparer les complexes (R)-NapOH/(S)-MeLac, (R)-NapOH/(S)-EtLac et NapOH/MeGly qui présentent une progression vibrationnelle de 5 ou 6 membres. La première bande (0-0) est déplacée d'environ  $100\text{ cm}^{-1}$  vers les basses énergies par rapport à l'origine de la transition  $S_0 \rightarrow S_1$  du chromophore. Ce déplacement indique que les forces intermoléculaires sont accrues dans l'état électronique excité. Un tel déplacement vers les basses énergies est souvent observé dans les complexes de van der Waals et est généralement attribué à l'augmentation des forces de dispersion dans l'état excité. Ces progressions vibrationnelles sont par ailleurs construites sur un mode de basse fréquence, d'environ  $20\text{ cm}^{-1}$  dans le cas du lactate de méthyle ou du glycolate de méthyle et de  $15\text{ cm}^{-1}$  dans le cas du lactate d'éthyle. La modification de ce mode quand la chaîne de l'ester est rallongée indique le rôle joué par le groupe  $-O-R$  dans ce mouvement moléculaire. La distribution d'intensité dans la progression vibrationnelle, qui reflète les facteurs de Franck Condon, montre également une modification de la géométrie d'équilibre pour cette vibration entre l'état fondamental et l'état excité.

Les spectres infrarouge relatifs à ces complexes nous ont permis de les attribuer à des structures d'**insertion**. La fréquence du mode d'élongation localisé sur le groupe OH du chromophore ( $3487\text{ cm}^{-1}$ ) est dans la même région que dans le complexe O-addition ( $3508\text{ cm}^{-1}$ ). A l'inverse, celle du mode d'élongation localisé sur le groupe OH du lactate de méthyle est plus basse dans le complexe d'insertion ( $3451\text{ cm}^{-1}$ ) que dans le complexe O-addition ( $3536\text{ cm}^{-1}$ ), témoignant du fait que la liaison intermoléculaire est beaucoup plus forte que la liaison intramoléculaire. Les fréquences d'élongation observées dans le complexe NapOH/EtLac ( $3486\text{ cm}^{-1}/3514\text{ cm}^{-1}$ ) et NapOH/MeGly ( $3501\text{ cm}^{-1}/3524\text{ cm}^{-1}$ ) sont légèrement plus hautes en énergie que celles mesurées dans le complexe analogue du lactate de méthyle ( $3451\text{ cm}^{-1}$  et  $3487\text{ cm}^{-1}$ ).

La structure d'insertion présente la plus grande énergie de stabilisation. L'énergie de déformation calculée du lactate de méthyle ( $2,4\text{ kcal.mol}^{-1}$  environ) est légèrement inférieure à celle calculée pour le 2-amino-1-éthanol (environ  $2,6\text{ kcal.mol}^{-1}$ ) ou du 1-amino-2-propanol (environ  $3,3\text{ kcal.mol}^{-1}$ ). Les complexes avec les  $\alpha$ -hydroxy-esters offrent donc un exemple où des liaisons intermoléculaires sont en compétition favorable avec la liaison intramoléculaire du complexe O-addition. La barrière à

l'insertion est peut-être plus basse dans le cas des lactates.

### 4.5.2 Enantiosélectivité

La taille des complexes des lactates avec le chromophore NapOH présentent une préférence énantiomérique marquée : les complexes 1:1 ne sont observés que dans le cas des associations hétérochirales. La similarité avec le glycolate de méthyle, qui conduit facilement à des complexes 1:1 et met en jeu des signatures spectrales très proches, est importante, alors que les complexes avec l' $\alpha$ -hydroxy-isobutyrate de méthyle semblent se comporter comme les complexes homochiraux (absence de complexes 1:1). La présence d'atomes d'hydrogène sur le carbone en  $\alpha$  de la fonction ester paraît nécessaire pour pouvoir observer les complexes 1:1 et semble jouer un rôle non négligeable dans l'énantiosélectivité.

Les lactates et leurs analogues non chiraux ont été étudiés par spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier par N. Bohro et M. Suhm [12]. Dans leurs conditions (jet supersonique à fente), le monomère n'est présent que sous sa conformation la plus stable A1. De plus, les agrégats (dimère, trimère, tétramère) formés révèlent un comportement énantiosélectif remarquable : dans le cas de systèmes homochiraux, les trimères prédominent tandis que les systèmes hétérochiraux forment de préférence des tétramères. Dans le cas de l' $\alpha$ -hydroxy-isobutyrate de méthyle, les agrégats de taille supérieure au dimère ne sont pas observés alors qu'ils sont très abondants dans le cas du glycolate de méthyle. Ce résultat montre le rôle important joué par la présence d'atomes d'hydrogène sur le carbone en alpha de la fonction ester dans la formation d'agrégats de taille supérieure au dimère.

Les résultats de notre étude sont difficiles à interpréter car au vu du grand nombre de structures possibles, les calculs actuels ne peuvent pas être assez fiables pour qu'on propose une explication étayée. Il faudrait de plus s'assurer que cet effet n'est pas purement expérimental. Il pourrait provenir par exemple d'une extinction de la fluorescence particulière au complexe SS. Etant donné que cette énantiosélectivité se reproduit dans le lactate d'éthyle, on peut supposer que cet effet ne résulte pas d'un artefact et reflète une spécificité réelle. L'hypothèse que le complexe 1:1 existe mais n'est pas fluorescent à cause d'un croisement accidentel avec un état triplet est peu probable : le complexe avec le lactate d'éthyle dont les transitions se produisent à des énergies différentes ne semble pas présenter de complexe 1:1 non plus. Cependant,

toutes les raies n'ont pas été sondées. Dans le cas du lactate de méthyle, il reste la raie à  $+16\text{ cm}^{-1}$  et les raies à  $-83\text{ cm}^{-1}$  et  $-8\text{ cm}^{-1}$  pour le lactate d'éthyle dont il faut vérifier la stœchiométrie des complexes associés. Nous ne pouvons à l'heure actuelle que proposer des pistes possibles pour une explication plausible sur la base des calculs réalisés. On a calculé la forme la plus stable du complexe 1:1 homochiral avec le lactate de méthyle, c'est-à-dire la structure d'insertion (figure 4.25) et avons tenté de comprendre en quoi la formation de ce complexe pourrait être défavorisée.

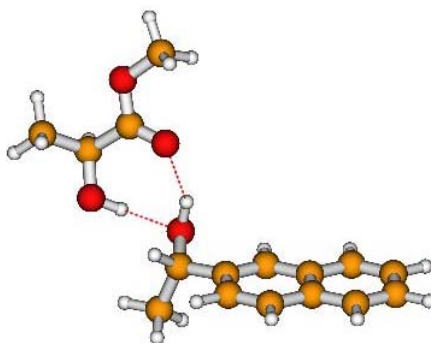


FIG. 4.25 – Structure d'insertion du complexe SS.

Tout d'abord, l'énergie calculée de ce système est plus faible de  $0,73\text{ kcal.mol}^{-1}$  que celle de la paire hétérochirale ce qui peut expliquer en partie le fait qu'il est défavorisé. Il faut aussi prendre en compte des considérations cinétiques. Ainsi, nous avons comparé, du point de vue de la structure, les deux complexes d'insertion hétéro- et homochiral. Dans la paire hétérochirale, on observe une déformation importante du solvant avec des angles dièdres calculés  $\angle(\text{HOCC}) = -64^\circ$  et  $\angle(\text{OCC}=\text{O}) = +36^\circ$ . Dans la paire homochirale, ces angles sont de  $\angle(\text{HOCC}) = -52^\circ$  et  $\angle(\text{OCC}=\text{O}) = +14^\circ$  seulement. L'association homochirale, qui semble présenter des contraintes moindres que dans la paire hétérochirale, n'est pourtant pas observée. On peut alors penser qu'une déformation du solvant est nécessaire pour permettre l'insertion. Dans la paire homochirale, la distance intramoléculaire calculée  $\text{OH} \cdots \text{O}$  est de  $2,57\text{ \AA}$  alors que dans la paire hétérochirale, cette distance est de  $2,68\text{ \AA}$ , ce qui facilite l'insertion du groupe OH du chromophore. L'hypothèse d'une gêne stérique empêchant la déformation du solvant dans la paire homochirale est peut-être la raison pour laquelle cette association est défavorisée. En se basant sur la différence observée dans les complexes avec le glycolate de méthyle et l' $\alpha$ -hydroxy-isobutyrate de méthyle, le

groupe méthyle porté par le carbone asymétrique semble jouer un rôle sur la complexation. En le remplaçant par un hydrogène (MeGly), les systèmes 1:1 sont formés plus facilement, alors que deux groupes méthyle sur le carbone asymétrique (MeHib) gêneraient leur formation.

### 4.5.3 Complexes 1:2

Les complexes 1:2 ont été observés dans les complexes homo- et hétérochiraux contrairement aux complexes 1:1.

Malgré l'absence de calculs due à la complexité conformationnelle de ce système, on peut néanmoins, en comparant les spectres IR associés aux complexes de type homochiral 1:2, insister sur leur ressemblance : la présence de trois bandes larges situées à 3200, 3330 et 3400  $\text{cm}^{-1}$  qui semble indiquer un réseau de liaisons hydrogène  $\text{OH} \cdots \text{O}$  impliquant des interactions fortes. On peut penser que l'apparition des bandes larges et en partie superposées est due à des couplages comme cela se passe souvent dans les complexes fortement liés (dans les dimères de cyanophénol (*m*-cyanophénol)<sub>2</sub> [20] ou d'acides carboxyliques). On ne peut exclure également l'absorption de vibrations de l'état  $S_1$ . On remarque que ces bandes sont intenses, élargies et surtout fortement déplacées vers les basses énergies ce qui pourrait correspondre à une structure cyclique (c'est le cas par exemple du système phénol/acide formique [21]).

On peut penser que dans le cas des systèmes homochiraux, les complexes 1:2 ne sont pas formés à partir de complexes 1:1 qui n'ont pas été mis en évidence expérimentalement. On peut néanmoins supposer que ces systèmes sont formés à partir des dimères de lactate qui sont particulièrement abondants dans les conditions du jet à fente [12] (voir figure 4.26) et qu'il en est de même pour les complexes hétérochiraux.

Il convient de considérer ces hypothèses avec précaution, car toutes les bandes n'ont pas encore été sondées par spectroscopie de double résonance IR–UV. De plus, les calculs sont particulièrement compliqués, ne serait-ce que pour les complexes 1:1 dont le nombre d'isomères est déjà très important. Les attributions qui sont faites sont des propositions. Nous espérons continuer ce travail (expérimental et théorique) afin de pouvoir apporter confirmation à ce qui vient d'être dit.

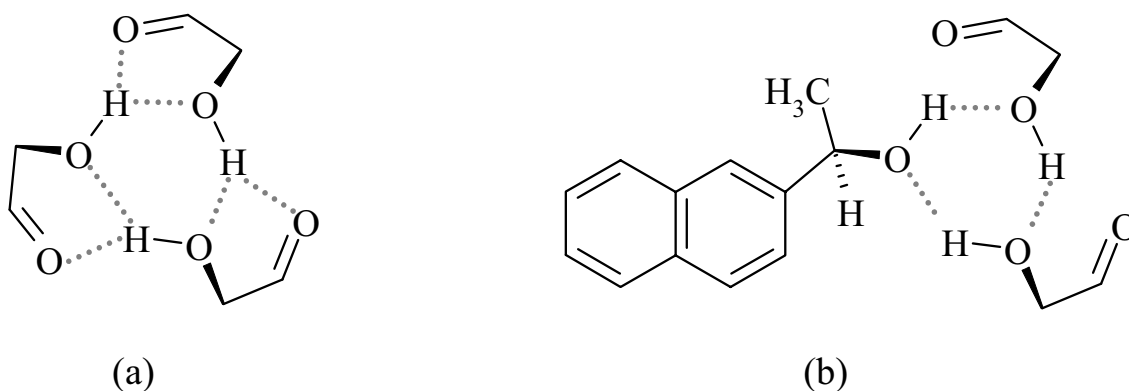


FIG. 4.26 – (a) Schéma de la structure proposée par M. Suhm pour les trimères de lactate de méthyle. (b) Proposition de structure pour les complexes 1:2 homochiraux (les groupements  $-O-R$  ainsi que les substituants du carbone asymétrique ne sont pas représentés).

## 4.6 Conclusion

On peut dégager de l'étude sur les complexes avec des  $\alpha$ -hydroxy-esters trois points importants.

1. **Observation du complexe d'insertion.** La structure d'insertion qui est la plus stable calculée est observée dans le système hétérochiral 1:1 NapOH/MeLac et dans le complexe 1:1 hétérochiral NapOH/EtLac ainsi que pour le complexe NapOH/MeGly. Cette structure n'a pas été observée pour les complexes mettant en jeu des  $\alpha$ -amino-alcools.
2. **Enantiosélectivité dans la taille des complexes formés.** Les complexes 1:1 homochiraux ne semble pas se former aisément pour les systèmes NapOH/MeLac et NapOH/EtLac. Une hypothèse permettant d'expliquer l'absence de complexe d'insertion homochiral par des effets de gêne stérique a été proposée : elle serait due à la présence du méthyle sur le carbone asymétrique porteur du groupement OH. Le complexe NapOH/MeGly qui semble également présenter une structure d'insertion conforte cette hypothèse.
3. **Formation de complexes O-addition.** La structure qui préserve la liaison hydrogène intramoléculaire a, comme pour les systèmes constitués d' $\alpha$ -amino-alcools, été observée dans les complexes hétérochiraux.

# Bibliographie

- [1] “*Infrared Spectroscopy of the OH Stretching Vibrations of Jet-Cooled Salicylic Acid and Its Dimer in  $S_0$  and  $S_1$* ” T. Yahagi, A. Fujii, T. Ebata, and N. Mikami  
J. Phys. Chem. A **105**, 10673–10680, 2001.
- [2] “*Lowest Excited Singlet State of Hydrogen-Bonded Methyl Salicylate*” L. Heimbrosk, J. E. Kenny, B. E. Kohler, and G. W. Scott  
J. Phys. Chem. **87**, 280–289, 1983.
- [3] “*Infrared Spectroscopy of the intramolecular Hydrogen-Bonded OH Stretching Vibrations in Jet-Cooled Methyl Salicylate and Its Clusters*” A. Mitsuzuka, A. Fujii, T. Ebata, and N. Mikami  
J. Phys. Chem. A **102**, 9779–9784, 1998.
- [4] “*First experimental evidence of the third conformer of glycolic acid: combined matrix isolation, FTIR and theoretical study*” I. D. Reva, S. Jarmelo, L. Lapinski, R. Fausto  
Chem. Phys. Lett. **389**, 68–74, 2004.
- [5] “*Vibrational Circular Dichroism of the OH stretching vibrations in Methyl 3-Hydroxybutyrate and Methyl Lactate*” Y. Nakao, H. Sugeta, and Y. Kyogoku  
Chem. Lett. **4**, 623–626, 1984.
- [6] “*Vibrationally induced Ring Current? The Vibrational Circular Dichroism of Methyl Lactate*” R. Bursi, F. J. Devlin, and P. J. Stephens  
J. Am. Chem. Soc. **112**, 9430–9432, 1990.
- [7] “*Hydrogen Stretching Vibrational Dichroism in Methyl Lactate and Related Molecules*” D. M. P. Gigante, F. Long, L. A. Bodack, J. M. Evans, J. Kallmerten, L. A. Nafie, and T. B. Freedman  
J. Phys. Chem. A **103**, 1523–1537, 1999.
- [8] “*Vibrational Transition Current Density in (S)-Methyl Lactate: Visualizing the Origin of the Methine-Stretching Vibrational Circular Dichroism Intensity*”



- T. B. Freedman, E. Lee, and L. A. Nafie  
J. Phys. Chem. A **104**, 3944–3951, 2000.
- [9] “*Examinations of the matrix-isolation Fourier-Transform Infrared-Spectra of organic compounds*” W. M. Coleman and B. M. Gordon  
Appl. Spectrosc. **43**, 305–310, 1989.
- [10] “*Vibrational-Spectra of Lactic Acid and Lactates*” G. Cassanas, M. Morssli, E. Fabregue and L. Bardet  
J. Raman Spectrosc. **22**, 409–413, 1991.
- [11] <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [12] “*Self-organization of lactates in the gas phase*” N. Borho, M. A. Suhm  
Org. Biomol. Chem. **1** (23), 4351–4358, 2003.
- [13] “*Taylor-made aggregates of  $\alpha$ -hydroxy esters in supersonic jets*” N. Borho, M. A. Suhm  
Phys. Chem. Chem. Phys. **6**, 2885–2890, 2004. 92, 2001.
- [14] “*Torsional Motions in Methyl Glycolate*” R. Meyer, W. Caminati, and H. Hollenstein  
J. Mol. Spectrosc. **137**, 87–103, 1989.
- [15] “*Molecular structure and vibrational spectra of methyl glycolate and methyl  $\alpha$ -hydroxy-isobutyrate*” S. Jarmelo and R. Fausto  
J. Mol. Struct. **509**, 183–199, 1999.
- [16] “*Structural and vibrational characterization of methyl glycolate in the low temperature crystalline and glassy states*” S. Jarmelo, T. M. R. Maria, M. L. P. Leitão, and R. Fausto  
Phys. Chem. Chem. Phys. **2**, 1155–1163, 2000.
- [17] “*The low temperature crystalline and glassy states of methyl  $\alpha$ -hydroxy-isobutyrate*” S. Jarmelo, T. M. R. Maria, M. L. P. Leitão, and R. Fausto  
Phys. Chem. Chem. Phys. **3**, 387–392, 2001.
- [18] “*Intramolecular Hydrogen Bonds. XII. The Dipolar-field and the Hydrogen-bonding Effects of the Hydroxyl Group on the Carbonyl Frequencies of Aliphatic Hydroxy-carboxylates*” N. Mori, A. Yuzuru, and Y. Tsuzuki  
Bull. Chem. Soc. Jpn **41**, 1871–1875, 1968.
- [19] “*Chiroptical Properties of (S)-(-)Methyl Glycolate- $d_1$* ” A. Forni, I. Moretti, F. Prati, G. Torre

---

Advances in BioChirality, Elsevier, 361-366, 1999.

- [20] “*Electronic and vibrational spectroscopy of jet-cooled m-cyanophenol and its dimer: laser-induced fluorescence and fluorescence-dip IR spectra in the  $S_0$  and  $S_1$  states*” N. Seurre, K. Le Barbu-Debus, F. Lahmani, A. Zehnacker, J. Sepiol Chem. Phys. **295**, 21–33, 2003.
- [21] “*Hydrogen-bonded phenol–acid clusters studied by vibrational resolved laser spectroscopy and ab initio calculations. I. Formic acid*” P. Imhof, W. Roth, C. Janzen, D. Spangenberg, K. Kleinermanns Chem. Phys. **242**, 141–151, 1999.



## Conclusions et perspectives



## Conclusions

Le thème général de cette thèse était de dégager des informations sur la nature des interactions responsables de la sélectivité chirale observée dans la Nature. La méthode photophysique originale que nous avons utilisée pour distinguer les énantiomères repose sur la formation de diastéréoisomères par complexation avec un chromophore chiral. La technique du jet supersonique permet en s'affranchissant des effets d'environnement de former des assemblages moléculaires faiblement liés et de les caractériser par spectroscopie laser. Nous avons appliqué cette technique à la détermination de la structure de paires de contact impliquées dans la reconnaissance chirale. Notre travail a été axé essentiellement sur l'étude par spectroscopie de double résonance IR–UV des modes d'élongation O–H : leur modifications sont le témoin des interactions dans lesquelles ces groupements sont impliqués. La comparaison des fréquences expérimentales avec des calculs de chimie théorique de type DFT permet de proposer des structures pour les complexes.

Le 2-naphtyl-1-éthanol est un alcool chiral fluorescent qui présente un groupement OH potentiellement donneur et accepteur de liaisons hydrogène ainsi qu'un cycle aromatique faiblement accepteur. Il a précédemment été utilisé dans notre équipe comme agent discriminant pour des alcools chiraux par exemple. L'étude de systèmes mettant en jeu plusieurs liaisons hydrogène a été abordée dans le cas de complexes formés entre ce chromophore et des molécules bifonctionnelles présentant plusieurs sites accepteurs et donneurs de liaisons hydrogène. En augmentant le nombre de liaisons hydrogène intermoléculaires, on espérait accroître la rigidité des systèmes et améliorer l'efficacité de la reconnaissance chirale. Les  $\alpha$ -amino-alcools et les  $\alpha$ -hydroxy-esters que nous avons étudiés présentent dans leur forme la plus stable une liaison intramoléculaire qui entre en compétition avec la formation de liaisons intermoléculaires. Nous avons montré que cette compétition dépend de la chiralité.

Les  $\alpha$ -**amino-alcools** sont des molécules présentant deux sites potentiellement accepteurs et donneurs de liaisons hydrogène (–OH et –NH). Nous avons montré que les complexes avec les  $\alpha$ -amino-alcools sont de deux types : les complexes **O-addition** qui préservent la liaison intramoléculaire (OH $\cdots$ N) et qui ne présentent qu'une liaison intermoléculaire (OH $\cdots$ O). Les paires homo- et hétérochirales adoptant cette

structure ont été identifiées et distinguées par leur caractéristiques spectrales dans les domaines de l'IR et de l'UV (observées dans les complexes avec le 1A2P, 2A1P, 2A1B). La seconde structure, observée seulement dans les paires homochirales, est du type **N-addition** (1A2P, 2A1P). Ces complexes ne présentent pas de liaison intramoléculaire et mettent en jeu deux liaisons intermoléculaires : une liaison  $\text{OH}\cdots\text{N}$  et une liaison  $\text{OH}\cdots\pi$ . La préférence énantiomérique mise en évidence ici semble donc être liée à la présence de deux point d'ancrage conduisant à deux liaisons intermoléculaires.

Les  **$\alpha$ -hydroxy-esters** présentent trois groupements accepteurs ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{C}=\text{O}$  et  $-\text{O}-\text{C}-$ ) mais un seul groupement donneur de liaison hydrogène ( $-\text{OH}$ ). Cela pourrait défavoriser la formation de liaisons hydrogène intermoléculaires vers le chromophore. Cependant, nous avons constaté une différence marquée dans la formation de paires homo- et hétérochirales. Alors que les paires homochirales ne semblent pas se former aisément, deux types de structure ont été observés pour les paires hétérochirales. Tout d'abord, les complexes **O-addition**, qui préservent la liaison intramoléculaire ( $\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}$ ) du solvant sous sa conformation la plus stable, ne présentent qu'une liaison intermoléculaire  $\text{OH}\cdots\text{O}$ . Le même type de structure a déjà été mis en évidence dans le cas des  $\alpha$ -amino-alcools. Les complexes d'**insertion** qui ont été calculés comme étant les plus stables et qui présentent deux liaisons intermoléculaires ( $\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}$  et  $\text{OH}\cdots\text{O}$ ), ont également été identifiés dans les paires hétérochirales avec le lactate de méthyle et d'éthyle. Le substituant du carbone asymétrique semble jouer un rôle important dans la sélection observée. En effet, ce type de structure apparaît également dans les complexes avec le glycolate de méthyle (2 atomes d'hydrogène portés par le carbone en  $\alpha$ ) mais semble être absent dans les complexes avec l' $\alpha$ -hydroxy-isobutyrate de méthyle (2 groupements méthyle portés par le carbone en  $\alpha$ ). Ici aussi, une préférence énantiomérique marquée apparaît clairement dans les complexes 1:1 qui présentent deux liaisons hydrogène intermoléculaires. Par ailleurs, les complexes 1:2 ne montrent pas de sélectivité particulière et ont été observés dans les associations homo- et hétérochirales.

Dans les systèmes étudiés, on peut commencer à faire l'analogie avec la règle des trois points d'ancrage de Pirkle proposée pour expliquer le mécanisme de la reconnaissance

chirale. Elle repose sur le fait que trois points de contact sont nécessaires pour distinguer des paires diastéréoisomères. Dans nos systèmes, la présence de deux liaisons hydrogène intermoléculaires localisées et directionnelles entre les partenaires permet la formation de structures plus rigides que par exemple dans les complexes avec des alcools monofonctionnels étudiés dans la thèse de Katia Le Barbu. En effet, on a pu voir que les structures qui présentent la plus grande préférence énantiomérique mettent en jeu deux liaisons intermoléculaires. La dispersion doit également fournir une contribution complémentaire pour la sélectivité chirale, jouant le rôle du troisième point d’ancrage.

La spectroscopie de double résonance IR–UV est une méthode efficace : elle nous a permis de mettre en évidence l’effet de différents facteurs sur les fréquences d’élongation des groupements OH (effets coopératifs, rôle de la taille du cycle aromatique, renforcement de la liaison intramoléculaire, ...). Nous avons également observé, grâce à cette technique, dans certaines conditions, les vibrations O–H de l’état excité et constaté le renforcement des liaisons hydrogène dans l’état  $S_1$ .

## Perspectives

L’étude de systèmes mettant en jeu un nombre croissant de liaisons intermoléculaires pourrait être une piste intéressante pour la suite de ce travail. On pourrait par exemple employer un chromophore présentant deux sites donneurs de liaisons hydrogène complexé à des molécules chirales présentant une liaison intramoléculaire faible.

La méthode de double résonance IR–UV peut également être développée pour d’autres applications. La spectroscopie de double résonance IR–UV par redistribution de population (appelée aussi “hole filling” [1]) est une méthode permettant d’évaluer les barrières séparant les minima conformationnels. Cette technique pourrait être employée en vue d’augmenter la population de certains isomères de solvant (les formes “ouvertes” par exemple) et de voir comment est influencée la formation de liaisons intermoléculaires. On obtiendrait ainsi des renseignements sur les mécanismes de formation des complexes ; par exemple, les systèmes avec les  $\alpha$ -aminoalcools présentent des structures (N-addition) impliquant une forme “ouverte” qui



n'a pourtant pas été observée par spectroscopie infrarouge en jet à fente. Ces complexes sont-ils formés à partir d'isomères "ouverts" présents initialement en jet ou bien leur formation implique-t-elle l'ouverture de la liaison intramoléculaire?

Enfin, l'étude de systèmes directement impliqués dans la chimie du vivant permettrait de se rapprocher toujours un peu plus du but initial qui était de mieux comprendre les interactions à l'origine de la sélectivité présente dans la Nature. Les molécules dites "prébiotiques", qui pourraient être à l'origine de l'apparition de la vie sur terre, sont présentes naturellement sous une seule forme énantiomère. C'est le cas par exemple des acides aminés (L) ou des sucres (D). Le rôle joué par les molécules prébiotiques dans l'apparition de la vie reposerait entre autres sur la formation d'édifices moléculaires homochiraux. Il a par exemple été montré que la Sérine (acide aminé) présente une forte préférence pour la formation d'octamère protoné et que cette préférence est encore plus marquée lorsque les molécules sont de même chiralité [2].

# Bibliographie

- [1] “*Conformational Dynamics in a Dipeptide After Single-Mode Vibrational Excitation*” B. C. Dian, A. Longarte, T. S. Zwier  
Science **296**, 2369–2373, 2002.
- [2] “*Chiroselective Self-Directed Octamerization of Serine: Implication for Homochirogenesis*” R. G. Cooks, D. Zhang, K. J. Koch, F. C. Gozzo and M. N. Eberlin  
Anal. Chem. **73**, 3646–3655, 2001.



# ANNEXE A

## Articles



***“Electronic and vibrational spectroscopy of jet-cooled *m*-cyanophenol and its dimer: laser-induced fluorescence and fluorescence-dip IR spectra in the  $S_0$  and  $S_1$  states”***

L'article suivant est une étude du *m*-cyanophénol et de son dimère par spectroscopie de fluorescence induite par laser et de double résonance IR–UV.

Le *m*-cyanophénol existe sous deux formes isomères notées *cis* et *trans* selon l'orientation du groupement –OH par rapport au groupement –C≡N. Ces isomères présentent des spectres d'excitation de la fluorescence similaires et décalés l'un par rapport à l'autre de  $70\text{ cm}^{-1}$ , la raie  $0_0^0$  de la transition  $S_0 \rightarrow S_1$  de plus basse énergie étant attribuée à l'isomère *cis*. Les spectres IR sont identiques : ils présentent une bande intense située à  $3662\text{ cm}^{-1}$  due au mode d'élongation  $\nu(\text{OH})$  dans l'état fondamental  $S_0$ .

Le dimère de *m*-cyanophénol (de symétrie  $C_i$ ) est constitué des deux formes *cis* formant un double pont hydrogène. L'origine du spectre électronique du dimère apparaît  $1098\text{ cm}^{-1}$  plus bas en énergie que la transition  $0_0^0$  attribuée à la forme *cis* du monomère. Le spectre infrarouge de l'état fondamental du dimère présente une bande très intense localisée à  $3466\text{ cm}^{-1}$  et attribuée à la combinaison  $a_u$  des modes d'élongation  $\nu(\text{OH})$ . Cette bande s'accompagne de bandes de fréquence plus élevée probablement dues à des couplages anharmoniques entre les modes intramoléculaires  $\nu(\text{OH})$  ( $a_u$  et  $a_g$ ) et intermoléculaires. Le déplacement de cette bande par rapport à la fréquence observée dans le monomère est plus faible ( $\Delta\nu = -196\text{ cm}^{-1}$ ) que dans le cas similaire du dimère de l'*o*-cyanophénol ( $\Delta\nu = -312\text{ cm}^{-1}$ ). Le spectre infrarouge obtenu de manière à observer les vibrations de l'état excité  $S_1$  montre une forte diminution de la fréquence du mode d'élongation  $\nu(\text{OH})$  ( $a_u$ ) par rapport à l'état fondamental ( $\Delta\nu = -90\text{ cm}^{-1}$ ). Cette diminution est également observée dans le dimère de l'*o*-cyanophénol où elle est plus marquée ( $\Delta\nu = -197\text{ cm}^{-1}$ ). Ces effets ont été analysés dans les dimères de *m*-cyanophénol et de l'*o*-cyanophénol en terme de transfert de densité de charge par la méthode NBO.



***“Laser spectroscopy of a chiral drug in a supersonic beam: conformation and complexation of *S*-(+)-Naproxen”***

Nous avons mis en évidence dans cet article l'existence de deux formes isomères du *Naproxène*® qui diffèrent l'une de l'autre par une rotation de 180° du substituant chiral par rapport au plan du naphthalène. Chacun de ces isomères complexé à un solvant non chiral présente des déplacements différents des transitions  $S_0 \rightarrow S_1$ . Nous avons également montré que ce chromophore est un agent discriminant efficace; les paires homo- et hétérochirales formées avec le (R/S)-butan-2-ol donnent lieu à une énanti discrimination spectrale basée sur le déplacement sélectif de la première transition électronique  $S_0 \rightarrow S_1$  du chromophore dû à la complexation.



