



HAL
open science

Caractérisation de paires d'ions par spectroscopies IR, UV et rayons X, interprétées par calculs de chimie quantique

Jeremy Donon

► **To cite this version:**

Jeremy Donon. Caractérisation de paires d'ions par spectroscopies IR, UV et rayons X, interprétées par calculs de chimie quantique. Chimie théorique et/ou physique. Université Paris-Saclay, 2020. Français. NNT : 2020UPASS106 . tel-02922344

HAL Id: tel-02922344

<https://theses.hal.science/tel-02922344>

Submitted on 26 Aug 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Caractérisation de paires d'ions par spectroscopies IR, UV et rayons X, interprétées par calculs de chimie quantique

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n°571, Sciences Chimiques : Molécules,
Matériaux, Instrumentation et Biosystèmes (2MIB)

Spécialité de doctorat : Chimie

Unité de recherche : Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, LIDYL,
91191, Gif-sur-Yvette, France

Référent : Faculté des sciences d'Orsay

**Thèse présentée et soutenue à l'INSTN CEA Paris-Saclay,
le 02/07/2020, par**

Jeremy DONON

Composition du Jury

Claudine CREPIN-GILBERT

Directrice de recherche, CNRS,
Université Paris-Saclay

Présidente

Charles DESFRANÇOIS

Directeur de recherche, CNRS,
Université Sorbonne Paris Nord

Rapporteur

Philippe DUGOURD

Directeur de recherche, CNRS,
Université Claude Bernard Lyon 1

Rapporteur & Examineur

Anne BOUTIN

Directrice de recherche, CNRS,
École Normale Supérieure

Examinatrice

Éric GLOAGUEN

Chargé de recherche, HDR, CNRS,
Université Paris-Saclay

Directeur de thèse

Remerciements

La réalisation de ce manuscrit a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui je souhaite témoigner toute ma reconnaissance.

J'offre premièrement de sincères et chaleureux remerciements à mon directeur de thèse, Éric Gloaguen. Le mérite d'un manuscrit de thèse appartient certes à l'auteur, mais également à son directeur qui l'encadre. Dans mon cas, mon directeur a été d'un soutien et d'une attention remarquables. La confiance qu'il m'a accordée ainsi que les opportunités qu'il m'a offertes durant ces trois années m'ont permis d'accumuler des expériences professionnelles et personnelles marquantes qui font de moi une personne grandie. Je le remercie particulièrement pour son encadrement, sa disponibilité et ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion. Son exigence m'a grandement stimulé.

Je tiens à témoigner toute ma gratitude au chef du groupe Michel Mons et à Valérie Brenner pour leur disponibilité et leur sollicitude dont ils ont fait preuve à mon égard pour répondre à mes questions, et pour tous leurs conseils inestimables lors de la rédaction.

J'adresse mes sincères remerciements aux rapporteurs de ce manuscrit, Monsieur Philippe Dugourd et Monsieur Charles Desfrancois, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. J'associe à ces remerciements Madame Claudine Crépin-Gilbert et Madame Anne Boutin pour avoir accepté d'examiner mon travail de thèse.

Je veux exprimer ma reconnaissance envers mes collègues qui m'ont apporté leur aide et leur soutien tout au long de mon parcours, Benjamin Tardivel, Marie Géléoc, Ridha Elattar, Gildas Goldsztejn, Venkateswara-rao Mundlapati et Viola Caroline Dmello.

Je remercie également sincèrement nos collaborateurs, Masaaki Fujii, Shun-ichi Ishiuchi, Denis Céolin et David Aitken, avec qui j'ai eu plaisir de travailler au Japon et en France.

Je veux remercier tous les chercheurs, doctorants et autres curieux, trop nombreux pour les citer, qui ont pris le temps de discuter de mon sujet de recherche.

À titre plus personnel, je remercie mes parents, Christine et Joël, qui ont toujours été là pour moi, ainsi que toute ma famille pour leurs encouragements. Enfin, je remercie Sana qui a su me soutenir, me supporter, m'encourager pendant toute la durée de ma thèse et plus particulièrement durant les derniers mois de rédaction.

Merci.

« Il y a science des choses simples et art des choses compliquées. »

Paul Valéry

Table des matières

Chapitre 1 : Introduction 5

1.1	Définition des paires d'ions en solution.....	6
1.1.1	Mise en évidence de l'existence des paires d'ions.....	6
1.1.2	Le concept d'appariement d'ions.....	7
1.1.3	L'appariement d'ions dans l'eau.....	10
1.2	Les paires d'ions dans la littérature récente.....	13
1.2.1	Études en solution.....	13
1.2.2	Approches théoriques en solution.....	19
1.2.3	Études en phase gazeuse.....	20
1.3	Motivations et stratégies d'étude.....	22
1.3.1	Étude des effets Stark électroniques en paires d'ions isolées.....	22
1.3.2	Étude de paires d'ions environnées en phase gazeuse.....	24
1.3.3	Vers l'identification des paires d'ions en solution.....	24
1.4	Bibliographie.....	26

Chapitre 2 : Méthodologie générale 33

2.1	Méthodes spectroscopiques.....	34
2.1.1	Ionisation résonante à deux photons IR2P.....	34
2.1.2	Spectroscopie de double résonance IR-UV.....	36
2.2	Génération de paires d'ions isolées et froides en phase gazeuse.....	37
2.2.1	Préparation des échantillons de paires d'ions.....	38
2.2.2	Source de vaporisation par désorption laser.....	39
2.3	Dispositif expérimental employé pour l'étude des paires d'ions neutres isolées.....	41
2.3.1	Laser de désorption.....	42

2.3.2	Laser UV	42
2.3.3	Laser IR.....	43
2.3.4	Spectromètre de masse à temps de vol TOF-MS.....	45
2.3.5	Mise en œuvre expérimentale	46
2.3.6	Synchronisation.....	47
2.3.7	Acquisition.....	48
2.4	Autres dispositifs expérimentaux utilisés	49
2.4.1	Pour l'étude des paires d'ions chargées	49
2.4.2	Pour l'étude des paires d'ions en solution	53
2.5	Méthodes théoriques	57
2.5.1	Exploration conformationnelle des paires d'ions	58
2.5.2	Analyse et sélection des structures trouvées	62
2.5.3	Optimisation de géométrie et calcul d'énergie	64
2.5.4	Calcul d'énergie et d'enthalpie libre.....	67
2.5.5	Calcul de fréquences	68
2.5.6	Calcul de champ électrique.....	71
2.5.7	Moyens de calcul	73
2.6	Bibliographie.....	74

Chapitre 3 : Effets Stark électroniques au sein de paires d'ions isolées ... 81

3.1	Mise en évidence de l'effet Stark.....	82
3.1.1	Analyse théorique des conformations du phénylacétate d'alcalin	82
3.1.2	Spectroscopie électronique des paires de phénylacétate d'alcalin	86
3.1.3	Analyse du champ électrique.....	93
3.2	Rationalisation de la spectroscopie électronique des paires d'ions par analyse des effets Stark	100
3.2.1	Analyse théorique des conformations du benzylacétate d'alcalin.....	100
3.2.2	Spectroscopie électronique et attribution conformationnelle des paires de benzylacétate d'alcalin	106
3.2.3	Rationalisation de la fragmentation des paires de benzylacétate d'alcalin	114
3.2.4	Caractérisation de l'effet Stark électronique	116
3.3	Attribution conformationnelle par effet Stark	120

3.3.1 Analyse théorique des conformations du phénylbutyrate d'alcalin	120
3.3.2 Spectroscopie électronique et fragmentation des paires de phénylbutyrate d'alcalin	125
3.3.3 Attribution conformationnelle des conformations O-O	134
3.4 Conclusion.....	143
3.5 Bibliographie.....	147
Chapitre 4 : Paires d'ions environnées en phase gazeuse	149
4.1 Étude du complexe acétate de sodium – <i>p</i> -xylène	150
4.1.1 Mise en œuvre expérimentale.....	150
4.1.2 Signature vibrationnelle de l'acétate de sodium en phase gazeuse	156
4.2 Étude de la microhydratation des paires d'acétate d'alcalino-terreux (Ca^{2+} et Ba^{2+}) ..	161
4.2.1 Spectroscopie vibrationnelle de paires d'ions chargées	161
4.2.2 Microsolvatation de l'acétate de calcium	164
4.2.3 Microsolvatation de l'acétate de baryum	169
4.3 Conclusion	173
4.4 Bibliographie.....	175
Chapitre 5 : Identification de paires d'ions en solution : expériences et modélisation	177
5.1 Préambule aux études sur les paires d'ions en solution	178
5.1.1 Étude théorique des paires d'ions d'acétate d'alcalin isolées	179
5.1.2 Études des paires d'acétate d'alcalin en solution dans la littérature	182
5.2 Étude en concentration des paires d'acétate d'alcalin par spectroscopie vibrationnelle IR-TF.....	187
5.3 Simulation de la spectroscopie des acétates d'alcalin en solution	193

5.3.1 Stratégie adoptée pour la modélisation des acétates d'alcalin en solution.....	194
5.3.2 Analyse et échantillonnage du paysage conformationnel	197
5.3.3 Analyse des familles spectroscopiques des paires CIP et SIP.....	206
5.4 Comparaison des données théoriques aux spectres expérimentaux en solution	215
5.5 Caractérisation de paires d'ions par spectroscopie <i>FZRET</i> en micro-jet	218
5.5.1 Caractérisation de la fluorescence X de l'ion K^{2+}	219
5.5.2 Estimation du signal <i>FZRET</i> des paires donneur-accepteur éloignées.....	221
5.5.3 Identification du signal <i>FZRET</i> des paires d'ions	224
5.6 Conclusion.....	229
5.7 Bibliographie.....	231
Conclusion	235
Annexes	241
A.1 Publications.....	242
A.2 Figures.....	243
A.3 Tableaux.....	254
A.4 Paramètres <i>AMOEB</i> A.....	265
A.5 Bibliographie.....	267

Chapitre 1 :

Introduction

Les paires d'ions sont des objets omniprésents dans la nature, depuis l'eau de mer, les aérosols, jusqu'aux organismes vivants. Elles influencent les propriétés des solutions concentrées en ions ainsi que celles des liquides ioniques, et jouent ainsi un rôle majeur dans d'innombrables applications. Les paires d'ions apparaissent dans diverses réactions chimiques en favorisant leur déroulement comme par exemple, en aidant la mise en contact des deux réactifs,¹ en intervenant comme intermédiaire réactionnel,² ou bien en jouant le rôle de catalyseur.³⁻⁸ Le rôle des paires d'ions ne se limite pas à leur capacité à influencer les réactions chimiques ; il s'étend également au milieu biologique. En effet, certaines biomolécules chargées, comme les protéines ou les phospholipides, sont connues pour former des paires d'ions avec les ions de leur environnement,^{9,10} constituant des complexes supramoléculaires qui contribuent notamment au bon déroulement de nombreux mécanismes biologiques.^{11,12} Cependant, quel que soit le domaine où elles apparaissent, en physique, en chimie ou en biologie, leur caractérisation se heurte à une double difficulté : d'une part, plusieurs types de paires coexistent, et d'autre part, les paires d'ions sont des espèces transitoires en solution.¹³ La recherche dans ce domaine rassemble essentiellement, soit des expériences en solution, soit des simulations par dynamique moléculaire classique et *ab initio*.¹⁴ D'autres approches originales¹⁵⁻¹⁷ ont permis d'étudier des paires d'ions isolées en phase gazeuse, permettant d'identifier précisément leurs structures, mais l'absence d'environnement ne permet pas d'extrapoler les structures formées en solution.

1.1 Définition des paires d'ions en solution

Les ions, espèces atomiques ou moléculaires chargées, peuvent exister sous forme d'espèces libres en solution, mais également appariées à d'autres ions. L'appariement d'ions décrit l'association d'ions de charges opposées dans des solutions électrolytiques, pour former des espèces chimiques distinctes appelées paires d'ions. Les bases du concept d'appariement ionique remontent à Bjerrum,¹⁸ qui a suggéré dans les années 1920 que les ions de charges opposées en solution devraient être traités comme appariés ou libres selon la distance qui les sépare. La formation de paires d'ions est invoquée comme l'explication la plus plausible des écarts observés entre mesures expérimentales et modèles théoriques simples qui décrivent les observables de solutions électrolytiques dans des domaines de concentrations molaires (~1 M). La stabilité des paires d'ions est reliée à plusieurs paramètres comme les charges des ions, la permittivité relative du solvant, la température et la concentration en électrolytes. Si l'appariement entre deux ions est raisonnablement stable et important en solution, notamment pour les plus fortes concentrations, il est généralement facile de séparer les propriétés de la paire d'ions des interactions ioniques non spécifiques à longue distance qui existent entre les ions dans toutes les solutions électrolytiques. Cependant, lorsque cet appariement est faible, les interactions ioniques non spécifiques (caractérisées en termes de coefficients d'activité) sont fortement corrélées à la formation de paires d'ions (caractérisées en termes de constante d'association). Bien que la théorie développée plus tard par Pitzer permette de fournir des coefficients d'activité sans invoquer explicitement l'appariement d'ions,¹⁹ ce concept est fortement soutenu par les expériences et les simulations.^{13,20,21}

1.1.1 Mise en évidence de l'existence des paires d'ions

Les premières expériences mettant en évidence la présence de paires d'ions dans les solutions électrolytiques sont les mesures de conductivité. Pour les solutions à faible concentration ($< 10^{-3}$ M), la conductivité suit la loi établie par Kohlrausch en 1874. Cette loi énonce que la conductivité électrique σ de la solution est proportionnelle, toutes choses égales par ailleurs, à sa concentration C :

$$\sigma = \lambda \cdot C \quad (1)$$

où la constante de proportionnalité λ est la conductivité électrique molaire de la solution.

Il s'agit de la loi de migration des ions obtenue en supposant que chaque ion se comporte comme s'il était isolé, ce qui suppose que la solution soit suffisamment diluée pour que les interactions entre ions puissent être négligées. Dans l'exemple d'une solution d'acétate de sodium, la conductivité suit relativement bien cette loi pour les faibles concentrations (Figure 1.1). Cependant, à des concentrations au-dessus de ~0,02 M, la conductivité ne varie plus linéairement avec la concentration, et devient significativement plus faible que celle prédite par la loi Kohlrausch (Figure 1.1). Cet écart à la linéarité révèle que les ions en solution ne se déplacent plus indépendamment les uns par rapport aux autres, ce qui signifie qu'ils

interagissent entre eux. Cette interaction entre ions est synonyme d'une formation de paires d'ions dans les solutions électrolytiques.

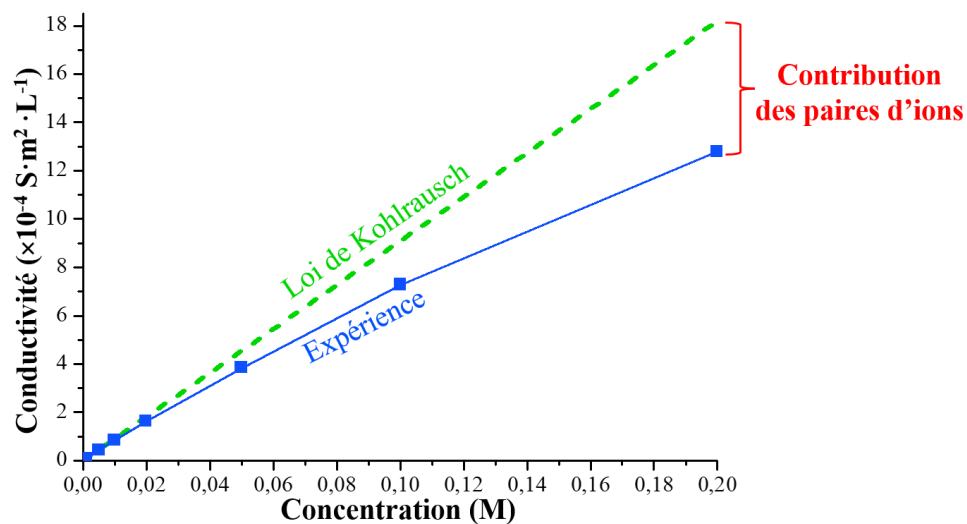


Figure 1.1 – Schéma illustrant la variation de la conductivité en fonction de la concentration pour l'exemple d'une solution d'acétate de sodium. Les valeurs de concentration et de conductivité sont extraites de l'ouvrage « *CRC Handbook of Chemistry and Physics* ». ²²

1.1.2 Le concept d'appariement d'ions

La théorie de dissociation électrolytique d'Arrhenius développée dans les années 1880,²³ a reconnu que les électrolytes sont largement dissociés en solution, mais cette dissociation n'était pas nécessairement complète à des concentrations en électrolytes élevées. Pour ces études, Arrhenius s'appuie sur des données expérimentales alors disponibles, principalement des données de conductivité électrique et de point de congélation (ou point de solidification), qui lui ont permis de calculer des degrés d'association pour divers électrolytes dans l'eau.

Dans les années 1920, le grand succès des théories de Debye-Hückel²⁴ et d'Onsager²⁵, dans lesquelles les solutions électrolytiques diluées ont été modélisées comme des ions complètement dissociés, perturbés par des interactions coulombiennes à longue distance, conduit à l'éclipse presque totale du concept d'appariement d'ions. Cette situation a été renforcée par le fait que les accords apparemment obtenus par Arrhenius concernant les degrés d'association pour la plupart des électrolytes ont été reconnus comme largement fortuits. Néanmoins, l'absence de théories satisfaisantes permettant d'expliquer les données expérimentales sans recourir à des paramètres empiriques, et l'accumulation constante de preuves directes de l'existence de paires d'ions ont conduit au maintien du concept d'appariement d'ions.

Dans sa théorie sur les interactions ioniques spécifiques, Brønsted²⁶ postule que les ions de même charge s'influencent uniformément, tandis que les ions de charges opposées s'influencent de manière électrostatique, dépendant de la nature des ions. Sur la base de cette

idée, Bjerrum a été le premier à fournir un traitement théorique de l'appariement d'ions.¹⁸ L'approche de Bjerrum est fondée sur les interactions électrostatiques entre les ions, en utilisant ce qui est devenu plus tard connu sous le nom de modèle primitif restreint (*RPM, restricted primitive model*) des solutions électrolytiques. Dans ce modèle, les ions sont définis par des sphères dures dans un solvant, considéré comme un continuum, uniquement caractérisé par sa permittivité électrique ϵ . Le travail électrostatique W_{ij} nécessaire pour séparer deux ions, i et j , d'une distance r à l'infini, est défini par $W_{ij}(r) = -z_i z_j e^2 / \epsilon r$, où z_i et z_j sont les charges respectives des ions i et j , et e la charge élémentaire. Bjerrum a alors déterminé que si les ions i et j ont des charges opposées, alors la probabilité de l'ion i de se situer à une distance r de j possède un minimum à une certaine distance. À partir de la comparaison de l'énergie thermique et l'énergie coulombienne, Bjerrum en déduit une équation permettant de calculer une distance limite q en dessous de laquelle les ions sont considérés comme appariés :

$$q = \frac{z_i z_j e^2}{2 \epsilon k_B T} \quad (2)$$

où, z_i et z_j sont les charges respectives des ions i et j , e la charge élémentaire, ϵ correspond à la permittivité électrique de la solution, k_B est la constante de Boltzmann et T la température.

Bjerrum a alors suggéré que tous les ions de charges opposées, séparés par des distances $r \leq q$ doivent être considérées comme des paires d'ions appariés, tandis que les ions à des distances plus grandes doivent être considérés comme libres. Seules les interactions entre les ions sont prises en compte. Bjerrum a fixé la distance limite pour l'appariement d'ions à q , en faisant valoir que, bien que cette distance q soit arbitraire, elle est raisonnable, puisque le travail requis pour séparer ces paires d'ions est au moins deux fois l'énergie thermique.

La principale critique de l'approche de Bjerrum, en dehors du modèle *RPM*, est le caractère arbitraire de la définition de la distance limite q . Dans les années 1950, plusieurs groupes ont constaté indépendamment que le modèle proposé par Bjerrum, limité aux ions en contact direct, n'est pas suffisant pour expliquer certains phénomènes observés dans les solutions électrolytiques. Les données expérimentales suggéraient également la présence de paires d'ions séparées par au moins une ou deux molécules de solvant. Ainsi, Grunwald²⁷ a proposé l'existence de paires d'ions séparés par le solvant sur la base des mesures de la force électromotrice, tandis que Winstein *et al.*²⁸ ont décrit les effets du sel sur la cinétique de solvolysse en terme de paires d'ions « internes » (c'est-à-dire de contact) et « externes » ou paires d'ions séparés par des molécules de solvant. De leur côté, Sadek et Fuoss²⁹ ont également invoqué des paires d'ions séparées par des molécules de solvant pour interpréter certaines données de conductivité, avant que Fuoss ne restreigne finalement l'appariement d'ions aux seules paires de contact.³⁰ Toutefois, une avancée critique dans la compréhension des relations entre les différents types de paires d'ions a été le travail d'Eigen et Tamm.³¹ Sur la base d'expériences d'absorption d'ultrasons, ces auteurs ont suggéré que l'appariement d'ions se faisait par étapes, en raison de la compétition entre la solvation des ions et l'attraction électrostatique entre ions de charges opposées. Eigen et Tamm ont élaboré un modèle d'appariement par étapes, mettant en jeu trois types différents de paires d'ions en équilibre avec les ions libres (Figure 1.2).

La première étape est la formation d'une paire d'ions séparée par le solvant (SSIP, *Solvent Separated Ion Pairs*) à partir des ions libres (FI, *Free Ions*) (Figure 1.2). Le cation et l'anion sont séparés par plusieurs couches de molécules de solvant, préservant ainsi leur première couche de solvation. Dans la deuxième étape, une désolvation partielle de la paire d'ions se produit pour former une paire d'ions à solvant partagé (SIP, *Solvent Shared Ion Pairs*), où les deux ions partagent leur première couche de solvation (Figure 1.2). Une ou plusieurs molécules de solvant sont ainsi communes à la première couche de solvation des deux ions. L'étape finale correspond à une interaction directe des ions entre eux pour former une paire d'ions de contact (CIP, *Contact Ion Pairs*), où les molécules de solvant entre les partenaires ont été éliminées (Figure 1.2).

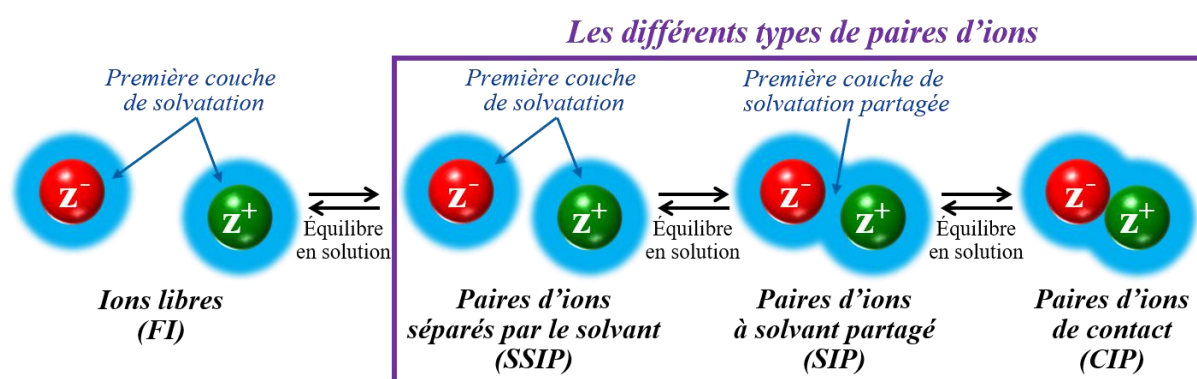


Figure 1.2 – Schéma des différents types de paires en équilibre dans le cadre d'un appariement d'ions en solution : (FI) ions dissociés et indépendants, (SSIP) paires d'ions séparées par le solvant, (SIP) paires d'ions à solvant partagé et (CIP) paires d'ions de contact.

Pour que les paires d'ions soient traitées comme des entités distinctes (espèces chimiques) dans les solutions d'électrolyte, leurs durées de vie doivent être suffisamment longues. Les échelles de temps de la solvation (réarrangement du solvant) sont réputées être de l'ordre de 10-100 ps. Par conséquent, de bref contact entre les ions en raison de leurs mouvements thermiques en solution ne peuvent pas être considérées en soi comme produisant des paires d'ions. Toutefois, aucune durée de vie précise n'est disponible pour les paires d'ions, seule des estimations ont été réalisées à partir de leurs constantes de vitesse de dissociation, correspondant à des durées de vie d'au moins 1 ns.³² Indépendamment de leur durée de vie, les paires d'ions peuvent être considérées comme étant à l'équilibre chimique avec les ions libres.

Cette classification des paires d'ions en trois types (CIP, SIP et SSIP) est ainsi toujours employée de nos jours pour décrire les différents types d'appariement d'ions en équilibre dans les solutions électrolytiques. Il est à noter que les types SIP et SSIP sont souvent traités comme appartenant au même ensemble. Dans le cas général, la distribution des différents types de paires d'ions en solution reste mal connue.¹⁴ Pour les solutions aqueuses à faible concentration en ions, l'absence de CIP est systématiquement supposée, et les SIP ou SSIP sont très souvent considérées comme ayant des propriétés similaires aux ions libres (FI). Dans le cas de solutions

relativement concentrées (≥ 1 M), les paires d'ions sont considérées comme largement majoritaires par rapport aux FI.³³ Néanmoins, la présence de paires d'ions dans les solutions plus diluées ne peut pas être négligée comme plusieurs études l'ont montré.³⁴ L'appariement d'ions, et par conséquent la distribution des différents types de paires, dépend de plusieurs paramètres, tels que la température, la concentration en ions, mais également la nature des ions et de leur environnement (solvant).

1.1.3 L'appariement d'ions dans l'eau

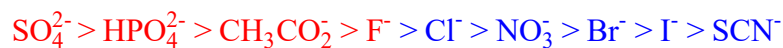
En solution, les ions interagissent, d'une part avec le solvant, et d'autre part, avec les autres ions présents. Cependant à dilution infinie, aucune interaction entre les ions n'a lieu, de sorte que les ions sont entourés seulement de molécules de solvant, et interagissent uniquement avec ces dernières. Les ions créent de forts champs électriques qui réarrangent les molécules de solvant à proximité, en particulier dans le cas de solvant polaire comme l'eau. Les ions interagissent ainsi avec les molécules de solvant, ce qui limite leur liberté de mouvement. Cet effet, appelé liaison au solvant ou électrostriction, conduit à une réduction de l'entropie. La formation de paires d'ions diminue fortement les champs électriques des ions, ce qui diminue l'électrostriction de l'eau. Certaines molécules de solvant sont alors libérées lors de la formation de paires d'ions, correspondant à une désolvatation. La libération de molécules d'eau lors de la formation de paires d'ions entraîne une augmentation de l'entropie du système. Ces effets entropiques ont été bien étudiés expérimentalement pour des paires d'ions en solution aqueuse.^{13,35} Le changement d'entropie, dû à la désolvatation, est généralement plus faible pour les paires de type SIP que pour les CIP, car un plus petit nombre de molécules d'eau est libéré lors de la formation des SIP. L'interaction des ions avec l'eau a été étudiée pendant plus d'un siècle, mais beaucoup reste encore à comprendre. En général, les ions sont classés en deux groupes, kosmotrope et chaotrope, en fonction de leur influence sur le réseau de liaisons d'hydrogènes de l'eau. Les ions kosmotropes provoquent une forte polarisation des molécules d'eau à proximité, alors que les ions chaotropes n'interagissent que faiblement avec l'eau. En 1929, Jones et Dole étudient l'influence des ions sur la viscosité de l'eau et constatent la relation suivante :³⁶

$$\eta/\eta_0 = 1 + A\sqrt{c} + Bc \quad (3)$$

où η/η_0 est la viscosité relative de la solution par rapport à l'eau pure, c la concentration en ions, A un paramètre électrostatique commun à tous les ions, et B un paramètre appelé coefficient de Jones-Dole.

Un coefficient B positif indique que les ions augmentent la viscosité de l'eau en stabilisant le réseau de liaisons hydrogènes de l'eau, et un coefficient B négatif indique que les ions réduisent la viscosité de l'eau, déstabilisant les interactions entre molécules d'eau (eau-eau). Par conséquent, cette équation permet de proposer une définition plus précise du caractère kosmotrope ou chaotrope des ions : le coefficient B est positif pour les ions kosmotropes et négatif pour les ions chaotropes. Les ions kosmotropes ont généralement un petit rayon et une forte densité de charge, tandis que les ions chaotropes présentent un grand rayon ionique et une faible densité de charge. Le coefficient de Jones-Dole peut ainsi être commodément utilisé pour classer les ions.

L'interaction des ions est également étudiée dans les biomolécules, en particulier dans les protéines.^{33,37} Dès 1888, Hofmeister a étudié l'effet des différents ions en solution sur la solubilité de la protéine d'albumine provenant du blanc d'œuf, ce qui lui a permis de proposer une classification des ions en fonction de leur capacité à augmenter la solubilité d'une protéine en solution (*salting in*), ou bien à la diminuer et donc précipiter une protéine (*salting out*).³⁸ Les effets de changement de solubilité sont interprétés comme des effets de changements de structures des protéines possiblement liés à la formation de paires d'ions, mais reste à ce jour largement empirique. Les ions sont qualifiés de kosmotropes lorsqu'ils ont tendance à former des interactions ioniques fortes avec les protéines, provoquant une neutralisation des groupements ioniques, et donc une diminution de la solubilité conduisant à leur précipitation. Les ions sont des chaotropes lorsqu'ils forment des interactions ioniques plus faibles avec les protéines et favorisent leur solubilisation. Deux séries ont ainsi été établies, pour les cations et les anions respectivement, où les ions sont classés en fonction de leur efficacité à précipiter les protéines.³⁹ Ces séries sont connues sous le nom de séries de Hofmeister :



Les ions du côté gauche de ces séries (rouge), définis comme kosmotropes, présentent de fortes interactions avec les protéines, tandis que les ions du côté droit (bleu), définis comme chaotropes, favorisent leur solubilisation dans l'eau. Une hypothèse générale est alors introduite : la tendance des ions kosmotropes à s'engager dans des interactions ioniques fortes et celle des ions chaotropes à former des interactions faibles seraient liées à la plus faible affinité de ces derniers pour l'eau, principal constituant des solutions biologiques.

À partir de cette hypothèse, Collins a fourni une interprétation simple des différentes interactions non-covalentes entre les espèces moléculaires, en les comparant à l'interaction non-covalente entre deux molécules d'eau.⁴⁰ En considérant que chaque ion est une sphère, comportant une charge ponctuelle, il compare l'énergie d'interaction entre deux espèces par rapport à l'eau. Dans le cas de l'appariement de deux ions kosmotropes de charges opposées, les charges ponctuelles des ions sont proches l'une de l'autre, induisant une interaction ionique forte (Figure 1.3). Dans le cas de l'appariement de deux ions chaotropes, de rayon ionique plus grand, les charges ponctuelles sont relativement plus éloignées l'une de l'autre, ce qui conduit à une interaction ionique plus faible par rapport à celle entre deux molécules d'eau (Figure 1.3). Collins en déduit que les ions kosmotropes ont une affinité plus grande pour les molécules d'eau que les ions chaotropes.

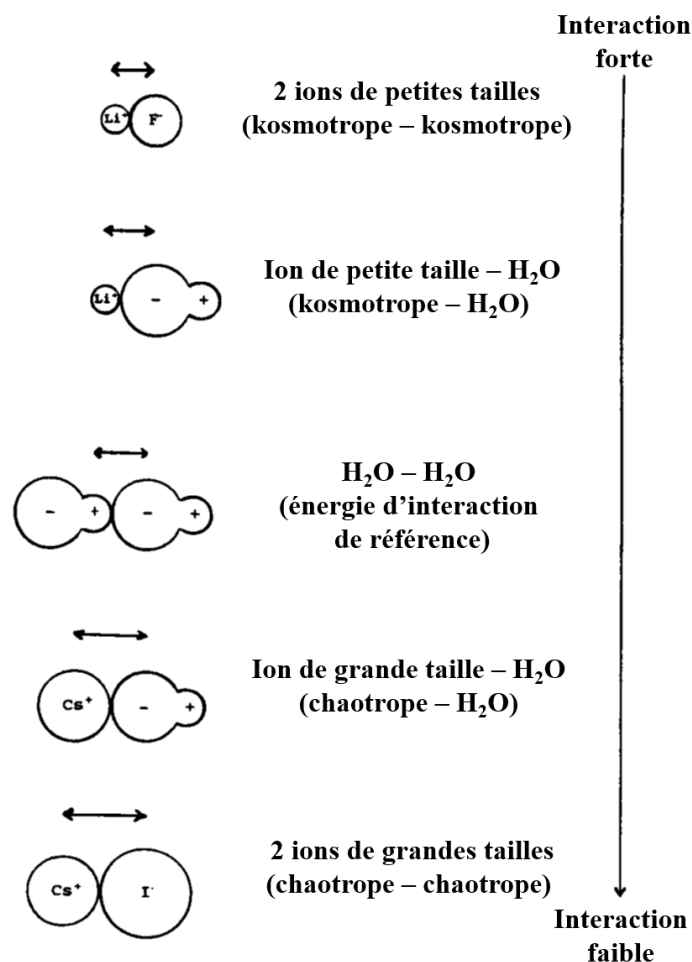


Figure 1.3 – Représentation générale du classement des différentes interactions bimoléculaires entre les ions kosmotropes, chaotropes et des molécules d'eau, classées des plus fortes aux plus faibles. Ce schéma est adapté de la revue de Collins.⁴⁰

Grâce à diverses données sur des sels d'halogénures alcalins (coefficients de Jones-Dole, solubilité et températures standard de la solution),⁴⁰ Collins établit sa règle empirique « *The law of matching water affinity* », qui suggère que deux ions de charges opposées et ayant la même affinité aux molécules du solvant formeront une interaction ionique plus forte que des ions possédant des affinités différentes vis-à-vis du solvant.¹¹ Selon cette loi, un cation et un anion formeront plus facilement des paires d'ions de contact (CIP) s'ils possèdent des affinités similaires pour l'eau. Ainsi, les paires d'ions kosmotrope-kosmotrope et chaotrope-chaotrope préfèrent former des paires CIP (Figure 1.4). Toutefois, la formation ce type de paires est encore plus favorisée pour les ions kosmotropes que pour les chaotropes, car leur interaction ionique est plus forte que les interactions ioniques avec le solvant. Dans le cas de paires chaotrope-chaotrope, l'appariement d'ions favorise les interactions intermoléculaires eau-eau plus stables que les interactions eau-chaotrope (Figure 1.4). Lorsque les ions sont de natures différentes (kosmotrope + chaotrope), la formation d'une paire CIP est défavorable puisque les interactions kosmotrope-eau sont plus fortes que les interactions ioniques kosmotrope-chaotrope ou eau-eau (Figure 1.3). L'énergie nécessaire pour rompre l'interaction kosmotrope-eau au profit de la formation d'une interaction eau-eau ou kosmotrope-chaotrope est alors

relativement élevée. La formation de paires séparées par le solvant (SIP ou SSIP) est dans ce cas favorisée (Figure 1.4). La validité de cette loi empirique a été confirmée pour les paires d'ions alcali-halogénures et alcali-acétate par des plusieurs études théoriques.^{9,20,41-44}

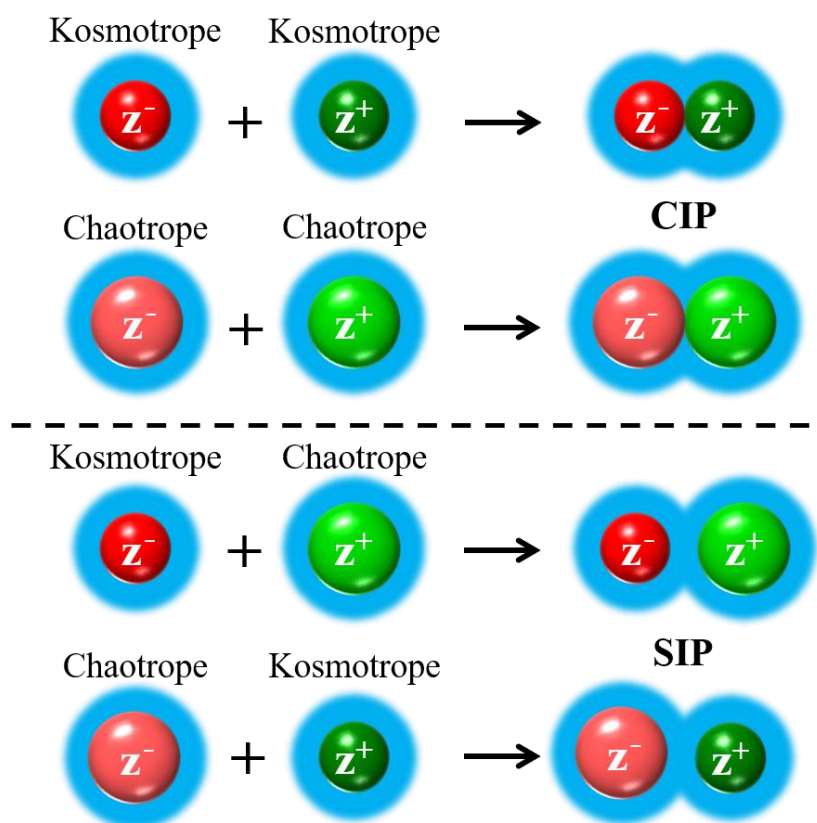


Figure 1.4 – Schéma illustrant « The law of matching water affinity » établie par Collins. Les paires kosmotrope-kosmotrope ou chaotrope-chaotrope préfèrent former des paires de type CIP, lorsque les paires kosmotrope-chaotrope préfèrent former des SIP.

1.2 Les paires d'ions dans la littérature récente

Plusieurs études ont récemment été menées dans l'objectif de mieux connaître ces objets supramoléculaires à l'échelle microscopique. Ces études regroupent une variété d'approches expérimentales et théoriques, en solution ou en phase gazeuse, dont quelques-unes seront détaillées dans ce paragraphe.

1.2.1 Études en solution

Les paires d'ions ont été étudiées dans des solutions électrolytiques modèles par diverses méthodes.¹³ Les études de conductimétrie ont été les premières à mettre en évidence les paires d'ions en solution.²³ Comme présenté au début de ce chapitre, la formation de paires d'ions est révélée par l'écart à la linéarité de l'évolution de la conductivité d'une solution en

fonction de la concentration en ions (Figure 1.1). Toutefois, cette technique ne permet pas de caractériser précisément la population de paires d'ions par rapport aux ions libres, qui contribuent à la conductivité de la solution. D'autres méthodes ont été employées pour l'étude des appariements d'ions en solution telles que la potentiométrie,^{45,46} les mesures de solubilité et de la constante d'activité du sel ou du solvant.⁴⁷ Toutes ces techniques ont permis de caractériser les effets macroscopiques de l'appariement d'ions. Cependant, elles sont limitées par leur incapacité à isoler les signaux provenant des différents types de paires d'ions présents en solution, et ainsi à caractériser les objets supramoléculaires.^{13,34}

En effet, très peu de techniques ont la capacité d'identifier et de distinguer les différents types de paires d'ions, ou de déterminer les équilibres d'appariement. Parmi elles, les méthodes de relaxation se sont révélées relativement efficaces. La spectroscopie de relaxation diélectrique (DRS, *dielectric relaxation spectroscopy*) a été largement employée pour étudier les solutions électrolytiques.^{21,32,48} Cette technique peut être décrite comme la mesure de phénomènes de relaxation liés à la présence de dipôles dans les molécules. Un champ électromagnétique oscillant permet d'exciter les espèces possédant un moment dipolaire permanent μ non nul, comme les molécules d'eau. En faisant varier la fréquence ν , des phénomènes de résonance (oscillation/rotation) peuvent être détectés. La permittivité électrique ϵ d'une solution électrolytique est ainsi mesurée en fonction de la fréquence du champ électromagnétique ν dans la région des micro-ondes ($0,01 \leq \nu \leq 100$ GHz). Cette technique est capable de faire la distinction entre les paires d'ions et les ions libres, en détectant les oscillations des molécules d'eau. Les molécules d'eau ne participant pas à la solvation des ions sont relativement libres d'osciller, et donc répondent à des oscillations rapides du champ électromagnétique. Lorsqu'elles solvatent un ion, leur mouvement est plus contraint, elles oscillent à une fréquence plus faible. Dans le cas des paires d'ions de contact (CIP), les molécules d'eau ont un comportement proche de celles qui solvatent des ions libres. En revanche, lorsque les molécules d'eau solvatent à la fois l'anion et le cation (SIP/SSIP), elles sont plus difficiles à faire osciller, d'où une fréquence de résonance encore plus faible. Cette technique est donc particulièrement sensible à la formation des paires d'ions à solvant partagé (SSIP > SIP > CIP). La Figure 1.5, adaptée de la revue de Buchner *et al.*,²¹ montre que la spectroscopie DRS permet de distinguer la contribution des différents types de paires au signal total mesuré en solution, mais cela nécessite d'avoir un modèle théorique capable de décomposer correctement ce signal. Le modèle sélectionné doit non seulement montrer un bon accord avec le signal, mais aussi produire des paramètres spectraux (temps de relaxation et amplitudes) physiquement raisonnables par rapport à l'expérience.

D'autres méthodes de relaxation ont été utilisées pour l'étude des processus d'appariement d'ions, notamment la relaxation ultrasonique.^{49,50} Toutefois, le principal inconvénient de cette technique par rapport à la relaxation diélectrique est qu'elle détecte des équilibres plutôt que des espèces. Par conséquent, l'interprétation des spectres d'absorption d'ultrasons exige des hypothèses sur les espèces impliquées.

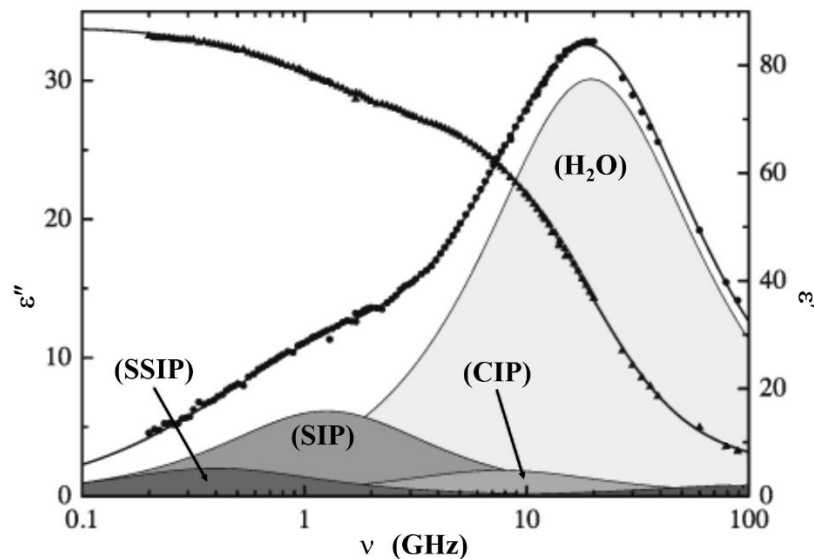


Figure 1.5 – Schéma adapté de la revue de Buchner et al.,²¹ présentant la permittivité diélectrique ϵ' , et les pertes diélectriques ϵ'' d'une solution $[\text{SO}_4^{2-}, \text{Mg}^{2+}]$ à 0,363 M (25 °C), en fonction de la fréquence du champ électromagnétique ν . La décomposition du spectre de pertes diélectriques permet d'identifier les contributions dues aux différents types de paires d'ions (CIP, SIP et SSIP) et au solvant (H_2O).

Sur le plan expérimental, d'autres méthodes spectroscopiques peuvent fournir des informations plus précises sur la nature des paires d'ions. Les techniques, telles que la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS),^{51,52} la spectroscopie électronique (UV, Visible),^{53,54} de résonance magnétique (RMN),^{55,56} et la spectroscopie vibrationnelle (IR, Raman),⁵⁷⁻⁶⁰ ont été utilisées afin d'identifier des signaux spécifiques aux paires d'ions dans des solutions électrolytiques. Dans des cas spécifiques, ces approches permettent d'isoler la signature spectrale des paires d'ions, et ainsi de révéler leur présence.¹³ Cependant, la coexistence des différents types de paires d'ions en solution, couplée au manque de résolution caractéristique de la phase condensée, et le manque de connaissances sur les signatures intrinsèques des différents types de paires font que les méthodes spectroscopiques ne distinguent que difficilement chaque type de paires d'ions séparément, ce qui peut conduire à des interprétations discutables, voire contradictoire, des résultats.^{13,53}

Parmi les études spectroscopiques réalisées, plusieurs se sont concentrées sur la caractérisation de l'appariement d'ions, comme les acétates d'alcalins ($[\text{AcO}^-, \text{M}^+]_{\text{aq}}$; $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ et K) en solution, qui représente un modèle pour l'étude de l'appariement ionique de biomolécules. Le cas de l'acétate de sodium illustre parfaitement les problématiques liées à l'attribution structurale des paires d'ions dans les solutions électrolytiques. Ce système a été étudié à l'aide de différentes approches expérimentales en solution faisant appel aux techniques de spectroscopies d'absorption des rayons X ou vibrationnelle (IR et Raman).

En 2008, Uejio *et al.* ont réalisé la première étude de paires d'ions d'acétates d'alcalins par la technique XAS en micro-jet liquide.⁵¹ Cette étude a été effectuée sur les systèmes ($[\text{AcO}^-, \text{M}^+]$; $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ et K), en ciblant le carbone du carboxylate (*Carbon K-edge*). Pour chaque énergie

de photon absorbé, l'absorption du rayonnement X est alors mesurée en utilisant la technique de spectroscopie de structure fine près d'un seuil d'absorption de l'atome de carbone (*NEXAFS*, *near-edge X-ray absorption fine structure spectroscopy*). Les auteurs ont ainsi obtenu les spectres *NEXAFS* de l'acétate en solution avec le lithium (vert), le sodium (bleu) et le potassium (rouge), à une concentration de 2 M (Figure 1.6). Un léger décalage du maximum vers les énergies les plus élevées a été identifié pour la solution de $[\text{AcO}^-\text{Li}^+]_{\text{aq}}$ par rapport aux deux autres solutions de paires d'ions. Selon les auteurs, ce décalage peut être attribué à la nature du cation. Les auteurs en déduisent que les cations sont assez proches du carboxylate pour le perturber, ce qu'ils attribuent à la présence de paires d'ions. Néanmoins, le léger décalage observé n'est pas suffisant pour identifier précisément le type de paires (CIP ou SIP) présent dans les solutions étudiées.

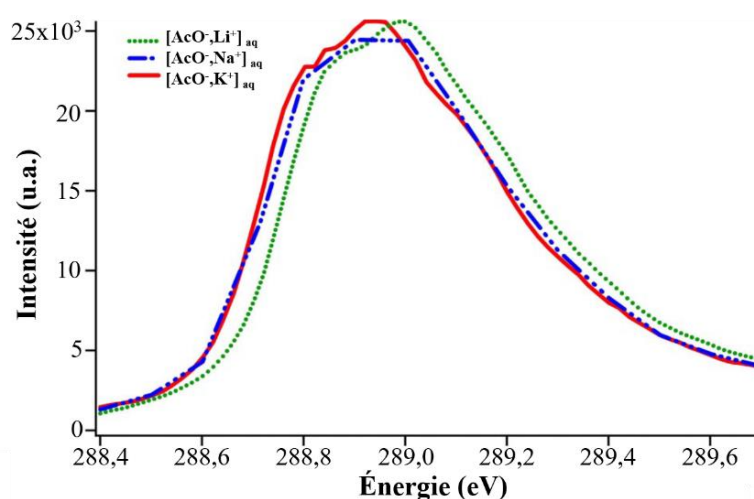


Figure 1.6 – Schéma adapté de l'article de Uejio *et al.*⁵¹ : Spectres *NEXAFS* résultant de l'excitation $1s(\text{C}) \rightarrow \pi_{\text{CO}_2}^*$ de l'acétate dans des solutions d'acétate de lithium (vert), acétate de sodium (bleu) et acétate de potassium (rouge), à une concentration de 2 M.

Aziz *et al.* ont également étudié des solutions d'acétate en présence de cations Li^+ , Na^+ ou K^+ (1 M) par spectroscopie d'absorption des rayons X, mais au seuil d'absorption K de l'oxygène (*Oxygen K-edge*).⁵² Les spectres enregistrés pour les différentes solutions ont permis aux auteurs d'identifier une bande d'absorption associée au groupement carboxylate de l'acétate. L'augmentation de l'intensité de cette bande d'absorption pour certains cations, notamment le sodium, a été interprétée par les auteurs comme le signe de l'engagement du carboxylate dans une interaction ionique forte avec le cation. Les auteurs en concluent donc que le système $[\text{AcO}^-\text{Na}^+]_{\text{aq}}$, possédant la bande la plus intense parmi les solutions étudiées, présente une proportion importante de paires d'ions de contact (CIP) dans la solution étudiée. L'ion sodium est suivi par l'ion lithium et potassium qui induisent des bandes d'absorption de plus faible intensité par rapport au premier système.

En 2014, une autre étude a été effectuée sur des solutions d'acétate de lithium et de sodium par Rudolph *et al.*, à l'aide des spectroscopies IR à transformée de Fourier (IR-TF) et Raman.⁵⁹ Dans cette étude, le groupement carboxylate de l'acétate a été utilisé comme sonde

vibrationnelle pour étudier l'appariement des ions. Sa signature a ainsi été analysée pour des solutions d'acétate de sodium de différentes concentrations, allant de ~0,16 M à ~5 M. Pour l'acétate de lithium, un seul spectre a été enregistré à 0,93 M en présence du chlorure de lithium à 13 M. Par confrontation des spectres expérimentaux aux résultats théoriques obtenus sur de petits agrégats par une méthode de chimie quantique en présence d'un modèle de solvant continu, les auteurs de cette étude concluent que l'acétate de sodium forme des paires d'ions séparées par le solvant (SIP ou SSIP) dans toute la gamme de concentrations étudiée. Malgré les fortes concentrations étudiées, allant jusqu'à 5 M, les auteurs pensent ne pas observer de paires de type CIP, et concluent que ce type de paires n'est pas favorisé en solution. Leur conclusion sur ce système est à l'opposé des conclusions des études RX. Enfin, les décalages spectraux observés entre les solutions contenant du sodium ou du lithium conduisent les auteurs à conclure que l'acétate de lithium forme des CIP.

Ces études montrent la véritable difficulté d'obtenir des données, permettant de réaliser une attribution structurale précise des paires d'ions formées en solution. Pour y parvenir, différentes techniques ont été employées, mais les résultats obtenus conduisent majoritairement à des attributions basées sur des hypothèses formulées a priori, ce qui peut mener à des conclusions contradictoires, illustrant de manière frappante le manque de fiabilité des approches employées.

En 2015, des paires d'ions ont été étudiées en solution par une technique originale de spectroscopie s'appuyant sur l'effet Stark vibrationnel (VSE, *Vibrational Stark Effect*).^{61,62} La base de cette méthode est essentiellement identique à celle utilisée pour les effets Stark électroniques (ESE, *Electronic Stark Effect*). L'effet Stark se réfère à la modification de la spectroscopie d'un système moléculaire lorsqu'il est immergé dans un champ électrique externe.⁶³ Cet effet est à l'origine de la spectroscopie Stark qui consiste à appliquer un champ électrique externe uniforme à un échantillon, soit en phase gazeuse ou condensée, et à mesurer des changements spectraux qui en résultent (déplacements, élargissement...). Plus généralement, tout système moléculaire entouré d'un environnement générant un champ électrique (solvant, solutés) est soumis à des effets Stark. Dans le cas de la spectroscopie VSE, la sensibilité des transitions vibrationnelles par rapport aux variations du champ électrique permet d'utiliser certains vibrateurs moléculaires comme des sondes locales du champ électrique dans des systèmes, tels que les protéines,^{64,65} mais également les paires d'ions.^{61,62} En effet, la formation d'une paire d'ions correspond au rapprochement de deux charges opposées, ce qui produit une variation importante du champ électrique local.

Dans ce cadre, Mani *et al.* ont récemment mis au point un dispositif permettant d'étudier l'appariement d'ions par spectroscopie IR résolue en temps.^{61,62} Ils ont notamment utilisé ce dispositif afin d'étudier la formation de paires d'ions entre l'anion radical fluorène substitué par un groupement nitrile, et le cation TBA⁺ (ion tétrabutylammonium). Dans ce cas, le groupement nitrile a servi de sonde vibrationnelle pour identifier l'appariement d'ions. Les auteurs ont observé que la bande attribuée à l'élongation (C≡N) correspondant à l'ion libre, se déplace vers le rouge lors de la formation de paires d'ions (Figure 1.7). De plus, la déconvolution de cette bande permet de distinguer deux contributions, une attribuée aux paires d'ions SSIP, qui ont une signature proche de l'ion libre, et l'autre aux paires CIP. Ce déplacement vers le rouge de $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ peut être expliqué dans le cadre de l'effet Stark vibrationnel, où la variation du champ électrique induite par la formation des paires d'ions

modifie le comportement de la sonde vibrationnelle ($C\equiv N$) (Figure 1.7). La signature spécifique de chaque type de paires d'ion peut ainsi être identifiée, grâce à l'effet Stark vibrationnel. Ces résultats démontrent le potentiel de la spectroscopie VSE à identifier les structures de paires d'ions en solution.

Grâce à l'équation du déplacement spectral en fonction du champ électrique, il est possible de déduire du spectre mesuré la valeur du champ électrique dans lequel se trouve la sonde, et ainsi de modéliser la distance à laquelle se trouve l'anion du cation.^{64,65}

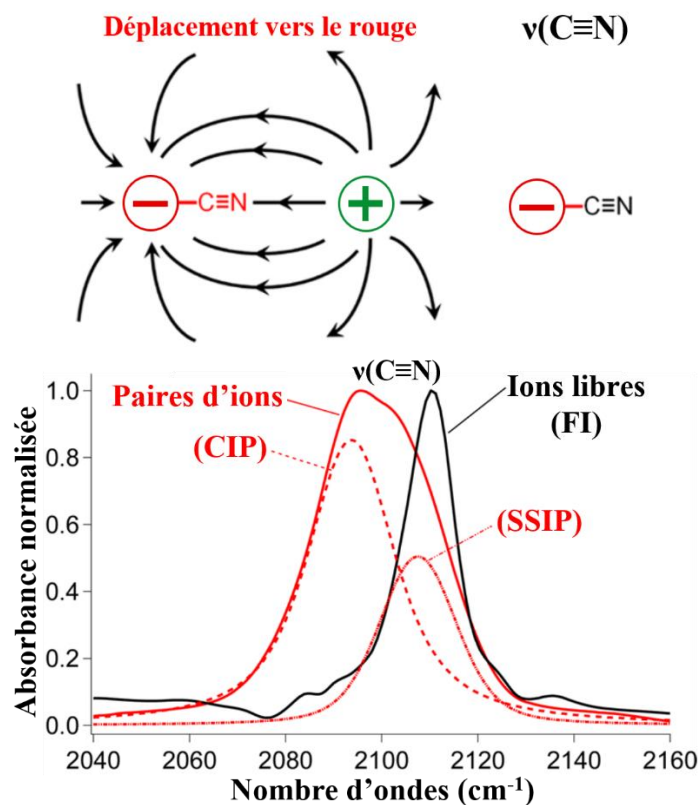


Figure 1.7 – Illustrations adaptées de la revue de Mani et al.,⁶² présentant les spectres IR des ions radicaux fluorènes libres (noir) et appariés avec TBA^+ (rouge) dans le THF (tétrahydrofurane). Le champ électrique créé par la formation des paires d'ions conduit au déplacement vers le rouge de $\nu(C\equiv N)$.

En résumé, les études expérimentales en solution permettent de mettre en évidence des paires d'ions dans les solutions électrolytiques, mais généralement ne réussissent pas à fournir des résultats quantitatifs fiables, ni même à caractériser les structures supramoléculaires. Jusqu'à présent, les résultats obtenus en solution n'ont pas permis d'identifier précisément les signaux caractéristiques propres à chaque type de paires. Le manque de connaissances sur les signatures intrinsèques des paires d'ions, et la résolution expérimentale limitée en solution freine l'identification des paires d'ions, et mène à des interprétations contradictoires même pour des systèmes aussi simples que des solutions d'acétate d'alcalin.^{52,59}

1.2.2 Approches théoriques en solution

Depuis les années 1940, des approches théoriques ont été développées pour caractériser les différents types de paires d'ions, en prenant en compte la description du solvant de manière explicite. Parmi ces approches, les méthodes de dynamique moléculaire classiques et les simulations de Monte-Carlo ont permis de caractériser les paires d'ions en solution, telles que celles formées par les halogénures d'alcalins.^{20,66-68} Parmi ces études, Hess et van der Vegt ont réalisé des simulations de dynamique moléculaire en champ de force classique sur des complexes de chlorure d'alcalins $[Cl^-, M^+]$ et d'acétate d'alcalins $[AcO^-, M^+]$, avec $M = Li, Na, K$, en solution.⁹ Les résultats de leurs simulations leur ont permis d'estimer la distribution des différents types de paires d'ions présents en solution (à 1 M) et révèle que les solutions électrolytiques étudiées sont probablement dominées par des paires d'ions de type SSIP et SIP. Cependant, les résultats des simulations réalisées par Donadio *et al.* sur les acétates d'alcalins avec un champ de force classique convergent vers la formation des paires d'ions CIP.⁶⁹ Ces deux études montrent que les simulations de dynamique moléculaire en champ de force classique sont insuffisantes pour reproduire la thermodynamique des réactions d'appariement, au point de conduire à des interprétations contradictoires sur des systèmes aussi simples que les acétates d'alcalins. En effet, l'utilisation de champ de force classique ne permet pas de décrire correctement les forces de polarisation mises en jeu dans les phénomènes d'appariement d'ions, ce qui peut induire des erreurs au niveau de la description des structures, et conduire à des énergies relatives inexactes entre les différents types de paires. Le niveau champ de force classique non-polarisable n'est donc pas adapté pour déterminer la distribution des types de paires. Cette approche nécessite au minimum une amélioration des champs de force permettant de rendre compte des aspects microscopiques, tels que le mode de coordination des interactions cation-anion.

Des simulations de dynamique moléculaire *ab initio* ont récemment permis une approche plus quantitative de l'appariement d'ions.^{70,71} Ces méthodes hybrides intègrent des méthodes de chimie quantique, telle que la *DFT (Density Functional Theory)*, qui permet de fournir des informations plus précises sur le profil énergétique des paires par rapport aux méthodes de dynamique moléculaire en champ de force classique, et sont donc plus fiables pour une comparaison avec les données expérimentales. Cependant, la précision des résultats dépend largement des fonctionnelles utilisées pour la description des interactions et notamment les non-covalentes présentes dans le système. De plus, ces approches sont relativement coûteuses en temps de calcul, mémoire et espace disque, même dans le cas de systèmes simples comme les paires diatomiques.⁷⁰

D'autres études s'appuient uniquement sur des calculs *ab initio* pour modéliser précisément la structure des paires d'ions en solution et en déduire des données pouvant être comparées directement aux résultats expérimentaux.^{51,52,59} Toutefois, les méthodes *ab initio* sont aussi très coûteuses et constituent le facteur principal limitant la taille et le nombre des systèmes étudiés, aboutissant le plus souvent à une description incomplète et critiquable de l'environnement (modèle de solvant continu, petits agrégats possédant une première couche de solvation incomplète).

1.2.3 Études en phase gazeuse

Malgré le rôle important des paires d'ions, les propriétés intrinsèques de ces systèmes restent mal connues. Les études réalisées en solution révèlent la présence de paires d'ions mais sont très souvent incapables de caractériser précisément les structures formées par les ions.^{13,53} Dans ce contexte, les approches de spectroscopie en phase gazeuse offrent un outil relativement puissant pour la caractérisation des structures des paires d'ions à l'échelle microscopique, voire atomique, et de leurs propriétés intrinsèques. Les techniques employées en phase gazeuse possèdent plusieurs avantages tels que la sélectivité en masse et en conformation ou bien encore l'absence d'élargissement spectral dû au solvant.⁷² Ces approches, couplées à des calculs de chimie quantique, sont capables d'identifier précisément les structures observées.^{15,16,73}

L'étape cruciale de ces approches est la mise en phase gazeuse des systèmes étudiés. Différentes techniques de vaporisation existent, la plus simple est la technique de vaporisation par chauffage. Un liquide ionique peut être chauffé afin d'obtenir des vapeurs de sel qui sont ensuite entraînées dans une expansion supersonique en phase gazeuse,^{74,75} ou déposées dans des gouttelettes d'hélium,^{17,57,76} permettant d'étudier des systèmes d'ions appariés en phase gazeuse. Bien que l'approche par chauffage soit efficace pour la vaporisation des sels les moins sujets à la dégradation thermique, tels que les halogénures d'alcalins, elle présente des limitations, notamment pour l'étude des paires d'ions formées de sels organiques ou d'origine biologique, qui sont sensibles à la dégradation thermique.

L'autre technique de vaporisation qui a été principalement employée pour étudier les paires d'ions en phase gazeuse est l'ionisation par électronebulisation (ESI, *Electrospray Ionization*). Cette technique a notamment permis de caractériser des paires d'ions chargées.^{77,78} De plus, la technique ESI est une technique d'ionisation douce, permettant la mise en phase gazeuse de systèmes fragiles, tel que les peptides. Dunbar *et al.* ont ainsi pu étudier des systèmes analogues à des paires d'ions formées par des peptides modèles zwitterioniques en présence de cations alcalins ou alcalino-terreux.⁷⁹⁻⁸² Un autre avantage de l'ionisation électrospray est la possibilité de réaliser des expériences de microsolvatation contrôlées. Johnson *et al.* ont ainsi analysé la microsolvatation de paires d'ions chargées par spectroscopie IRMPD (*Infrared Multiple Photon Dissociation*).^{16,83}

Zheng *et al.* ont également étudié la microsolvatation de paires d'ions chargées, en vaporisant des sels par désorption laser dans une expansion de gaz supersonique contenant des vapeurs d'eau. Ce dispositif, couplé à la spectroscopie de photodétachement (visible), leur a permis de réaliser des expériences de microsolvatation sur des anions dipolaires où un électron occupe une orbitale de Rydberg, tels que des anions dipolaires d'halogénures d'alcalins ou d'alcalino-terreux,⁸⁴⁻⁸⁷ ainsi que d'acétate de sodium ($[\text{AcO}, \text{Na}]^{\cdot-}(\text{H}_2\text{O})_n$).⁸⁸

Les paires d'ions neutres isolées en phase gazeuse restent en revanche des objets peu étudiés, car ces systèmes sont difficiles à former. Ce verrou expérimental a récemment été levé par mon équipe,¹⁵ qui a développé une approche originale permettant de vaporiser des sels par désorption laser. Cette avancée a permis d'étudier pour la première fois des systèmes modèles de paires d'ions formées par un groupement carboxylate et un cation alcalin (Li, Na, K, Rb et

Ces études de spectroscopie laser en phase gazeuse ont permis de valider l'approche théorique permettant de produire des fréquences théoriques quantitatives afin de réaliser des attributions conformationnelles.^{15,89} Le niveau de calcul validé par les résultats en phase gazeuse a ensuite été transposé et appliqué avec succès à la solution afin de déterminer la signature spectroscopique des différents types de paires d'ions (CIP et SIP) formés par les acétates de lithium et de sodium en solution. La stratégie adoptée repose sur l'exploration de la surface potentielle de paires d'ions solvatés en agrégat à l'aide d'un champ de force polarisable, suivie d'une optimisation de géométrie et du calcul des fréquences *RI-B97-D3/dhf-TZVPP* harmoniques corrigées, qui seront présentés en détail dans la suite du manuscrit. Les premiers résultats obtenus pour les systèmes d'acétate de lithium et de sodium ont été comparés aux expériences en solution de Rudolph *et al.*,⁵⁹ ce qui a permis de valider cette approche originale.⁸⁹ Le travail présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans la continuité de ces études largement présentées dans la thèse de S. Habka (2017).⁸⁹ Ce manuscrit présentera ainsi les derniers développements sur les paires d'ions isolées et microsolvatées en phase gazeuse, ainsi que sur l'extension de ces travaux à la solution.

1.3 Motivations et stratégies d'étude

Ce travail a trois objectifs principaux : d'une part examiner le lien entre le champ électrique produit par la paire d'ions et la spectroscopie de celle-ci en phase gazeuse (effets Stark), d'autre part comprendre les effets d'environnement sur les paires d'ions par des expériences de microsolvatation, et enfin détecter et identifier aussi précisément que possible par spectroscopie les structures formées par les ions dans les solutions électrolytiques. Afin de répondre à ces objectifs traités dans les chapitres 3 à 5, différentes techniques seront employées allant de l'expérience à la théorie, de la phase gazeuse à la solution. Le chapitre 2 sera ainsi consacré à la description des méthodes spectroscopiques, des dispositifs expérimentaux, ainsi que des outils théoriques employés au cours des différentes études en phase gazeuse et en solution.

Les stratégies mises en place pour atteindre ces objectifs sont présentées succinctement dans les paragraphes suivants.

1.3.1 Étude des effets Stark électroniques en paires d'ions isolées

La spectroscopie Stark électronique est couramment employée afin d'étudier les processus photophysiques des chromophores UV-visible en phase condensée.^{91,92} Les effets Stark électroniques fournissent un moyen pratique de détecter et de mesurer les champs électriques dans des milieux condensés, où des valeurs dans la gamme de 0,1 à 10 GV·m⁻¹ peuvent entraîner des déplacements spectraux mesurables allant de ~1 à 100 cm⁻¹. Toutefois, ces champs électriques élevés sont difficiles à reproduire expérimentalement de manière contrôlée en phase gazeuse. Les champs électriques appliqués les plus élevés sont d'environ 0,1 GV·m⁻¹,⁶³ conduisant à des déplacements spectraux faibles, ce qui rend difficile la caractérisation de l'effet Stark et nécessite des sources UV fines spectralement.

L'objectif de ce travail sera d'étudier le champ électrique produit par les paires d'ions et d'analyser quelles en sont les conséquences spectroscopiques. Inspirée des études sur les effets Stark vibrationnel^{61,62} ou électronique^{63,93} au sein des paires d'ions en solution, cette approche consiste à considérer le groupe ionique des paires d'ions comme un dipôle capable de produire un champ électrique suffisamment élevé pour induire des effets Stark électroniques significatifs sur un chromophore UV situé à proximité (Figure 1.9, gauche). Ce dernier tient ainsi le rôle de sonde locale permettant de caractériser le champ électrique produit par la paire d'ions. Différents modèles ont ainsi été choisis, où le chromophore UV phényle est lié par une chaîne carbonée à un groupe ionique formé par un groupement carboxylate et un cation alcalin ($\text{COO}^- \text{M}^+$). Afin de faire varier le champ électrique ressenti par le chromophore, deux approches seront testées, soit en changeant la nature du cation ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ et Cs), soit en augmentant la distance entre le dipôle et le chromophore en allongeant la chaîne carbonée qui les sépare (Figure 1.9, droite). Les différents systèmes seront étudiés en phase gazeuse par spectroscopie électronique, permettant d'obtenir la signature électronique du chromophore. Cette étude s'appuiera également sur des calculs de chimie quantique et des expériences de spectroscopie vibrationnelle.

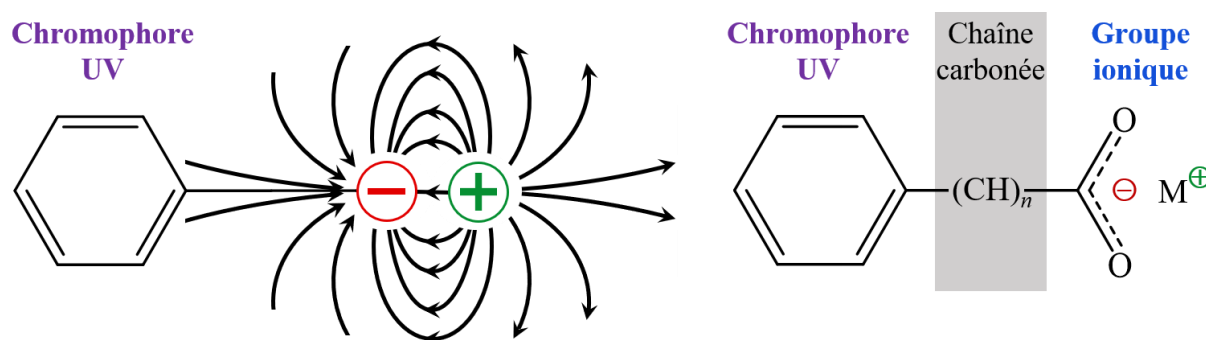


Figure 1.9 – À droite, schéma illustrant le champ électrique produit par le dipôle formé par le contact de l'anion et du cation, à proximité du chromophore phényle. À gauche, schéma de la structure des paires d'ion étudiées, où M^+ représente un cation $\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ ou Cs et n varie de 1 à 3.

La première étape de cette étude sera de mettre en évidence l'effet Stark électronique au sein de paires d'ions de phénylacétate d'alcalin (PA^-, M^+ ; $n = 1$), en faisant varier la nature du cation ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ et Cs). Dans ces systèmes, le chromophore phényle est très proche du dipôle, ce qui est favorable à un fort effet Stark électronique (ESE) détectable par spectroscopie UV.

L'étude s'intéressera ensuite aux systèmes plus complexes, d'une part, correspondant à $n = 2$, les benzylacétates d'alcalins (BA^-, M^+ ; $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$), et d'autre part à $n = 3$, les phénylbutyrates d'alcalins (PB^-, M^+ ; $M = \text{Li}, \text{Na}$), qui possèdent des chaînes carbonées de plus en plus longues et donc un nombre de conformères de plus en plus important. Cette complexité conformationnelle permettra de rationaliser les ESEs mesurés, qui seront ensuite exploités afin de réaliser des attributions conformationnelles, notamment dans le cas des conformères O-O.¹⁵

1.3.2 Étude de paires d'ions environnées en phase gazeuse

Cette deuxième étude a pour objectif d'analyser les effets d'environnement sur l'appariement d'ions entre l'anion acétate et un cation alcalin ou alcalino-terreux. Le groupement carboxylate étant sensible à son environnement, c'est une bonne sonde vibrationnelle pour étudier l'appariement des ions et l'influence de la solvation sur les interactions cation-anion.

Dans un premier temps, la paire d'ions d'acétate de sodium $[\text{AcO}^-, \text{Na}^+]$ sera étudiée pour la première fois dans un complexe trimère avec le *p*-xylène. Jusqu'à présent, les différents systèmes étudiés en phase gazeuse étaient composés d'un groupe ionique lié par une chaîne carbonée à un chromophore UV phényle nécessaire aux techniques de spectroscopie employées (Figure 1.8). Cette expérience permettra d'une part de tester les capacités du dispositif expérimental employé pour l'étude de ce système relativement complexe, et d'autre part d'étudier l'influence de la formation d'un tel complexe sur l'interaction entre les deux ions.

La seconde partie de cette étude s'intéressera aux paires d'ions chargées formées par l'ion acétate et un dication alcalino-terreux ($[\text{AcO}^-, \text{M}^{2+}]$; $\text{M} = \text{Ca}, \text{Ba}$), permettant d'analyser l'influence de la charge du contre ion, ainsi que sa taille, sur la signature du carboxylate. Des expériences de microsolvatation seront ensuite réalisées sur ces paires d'ions, afin de comprendre comment les molécules d'eau interagissent avec ces systèmes, et peuvent modifier l'interaction entre les ions. Ces expériences permettront alors d'analyser la capacité d'un solvant à dissocier une paire d'ions.

1.3.3 Vers l'identification des paires d'ions en solution

La dernière étude sera consacrée à l'identification de paires d'ions neutres en solution aqueuses par spectroscopie.

Dans un premier temps, des solutions électrolytiques ($[\text{AcO}^-, \text{M}^+]_{\text{aq}}$; $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ et K) seront analysées par spectroscopie vibrationnelle IR-TF. Cette analyse sera réalisée en variant la concentration en ions, afin de faire varier la distribution des paires d'ions présentes en solution. Les expériences en solution seront ensuite complétées par une étude théorique plus poussée que celles réalisées précédemment sur les paires d'ions en solution,^{14,67,88,94} afin de réaliser une interprétation fine des spectres expérimentaux. L'objectif de cette étude théorique est de générer la signature vibrationnelle en solution spécifique des différents types de paires d'ions (CIP et SIP) pour les systèmes ($[\text{AcO}^-, \text{M}^+]$; $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ et Cs), ainsi que de l'anion acétate libre par des calculs de chimie quantique quantitatifs. Afin de modéliser précisément l'environnement des paires d'ions, ces systèmes seront étudiés grâce à un modèle d'agrégat, où les premières couches de solvant des ions sont décrites explicitement et les suivantes décrites par un modèle de solvant continu. Cette étude s'appuie sur la stratégie de calcul multi-étapes, multi-niveaux développée précédemment par l'équipe à partir de données expérimentales en phase gazeuses.^{89,95} Par comparaison avec les spectres expérimentaux, les

résultats théoriques obtenus permettront de proposer une attribution conformationnelle des systèmes détectés par spectroscopie IR-TF.

Enfin, une nouvelle technique de spectroscopie des rayons X, nommée *FZRET* (*Far-Zone Resonant Energy Transfer*),⁹⁶ sera employée pour la première fois afin de détecter et caractériser des paires d'ions dans un micro-jet liquide. En effet, cette technique offre l'opportunité de mesurer les distributions de distance entre des atomes donneur et accepteurs, et peut être appliquée aux cations et aux anions au sein des solutions électrolytiques. Afin de démontrer de la capacité de la technique *FZRET* à détecter l'appariement des ions, des expériences en micro-jet liquide ont été réalisées sur un système modèle, une solution aqueuse d'acétate de potassium ($[\text{AcO}^-, \text{K}^+]$).

1.4 Bibliographie

- (1) Li, Q.-G.; Xu, K.; Ren, Y. Origin of Enhanced Reactivity of a Microsolvated Nucleophile in Ion Pair S_N2 Reactions: The Cases of Sodium *p*-Nitrophenoxide with Halomethanes in Acetone. *The Journal of Physical Chemistry A* **2015**, *119* (17), 3878–3886. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b01045>.
- (2) Iftimie, R.; Tremblay, M.-H.; Thomas, V.; Héту, S.; de Lasalle, F.; Rivard, U. Moderately Strong Phenols Dissociate by Forming an Ion-Pair Kinetic Intermediate. *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117* (51), 13976–13987. <https://doi.org/10.1021/jp410858d>.
- (3) Merten, C.; Pollok, C. H.; Liao, S.; List, B. Stereochemical Communication within a Chiral Ion Pair Catalyst. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54* (30), 8841–8845. <https://doi.org/10.1002/anie.201501271>.
- (4) Saito, K.; Kajiwara, Y.; Akiyama, T. Chiral Copper(II) Phosphate Catalyzed Enantioselective Synthesis of Isochromene Derivatives by Sequential Intramolecular Cyclization and Asymmetric Transfer Hydrogenation of *o*-Alkynylacetophenones. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52* (50), 13284–13288. <https://doi.org/10.1002/anie.201308303>.
- (5) Zhao, W.; Huang, L.; Guan, Y.; Wulff, W. D. Three-Component Asymmetric Catalytic Ugi Reaction-Concinnity from Diversity by Substrate-Mediated Catalyst Assembly. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53* (13), 3436–3441. <https://doi.org/10.1002/anie.201310491>.
- (6) Wang, H.-Y.; Zhang, K.; Zheng, C.-W.; Chai, Z.; Cao, D.-D.; Zhang, J.-X.; Zhao, G. Asymmetric Dual-Reagent Catalysis: Mannich-Type Reactions Catalyzed by Ion Pair. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54* (6), 1775–1779. <https://doi.org/10.1002/anie.201409342>.
- (7) García Mancheño, O.; Asmus, S.; Zurro, M.; Fischer, T. Highly Enantioselective Nucleophilic Dearomatization of Pyridines by Anion-Binding Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54* (30), 8823–8827. <https://doi.org/10.1002/anie.201502708>.
- (8) Kwapien, K.; Paier, J.; Sauer, J.; Geske, M.; Zavyalova, U.; Horn, R.; Schwach, P.; Trunschke, A.; Schlögl, R. Sites for Methane Activation on Lithium-Doped Magnesium Oxide Surfaces. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53* (33), 8774–8778. <https://doi.org/10.1002/anie.201310632>.
- (9) Hess, B.; van der Vegt, N. F. A. Cation Specific Binding with Protein Surface Charges. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2009**, *106* (32), 13296–13300. <https://doi.org/10.1073/pnas.0902904106>.
- (10) Anderson, K. M.; Esadze, A.; Manoharan, M.; Brüschweiler, R.; Gorenstein, D. G.; Iwahara, J. Direct Observation of the Ion-Pair Dynamics at a Protein–DNA Interface by NMR Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (9), 3613–3619. <https://doi.org/10.1021/ja312314b>.
- (11) Collins, K. D. Why Continuum Electrostatics Theories Cannot Explain Biological Structure, Polyelectrolytes or Ionic Strength Effects in Ion–Protein Interactions. *Biophysical Chemistry* **2012**, *167*, 43–59. <https://doi.org/10.1016/j.bpc.2012.04.002>.
- (12) Collins, K. D. Ion Hydration: Implications for Cellular Function, Polyelectrolytes, and Protein Crystallization. *Biophysical Chemistry* **2006**, *119* (3), 271–281. <https://doi.org/10.1016/j.bpc.2005.08.010>.
- (13) Marcus, Y.; Hefter, G. Ion Pairing. *Chemical Reviews* **2006**, *106* (11), 4585–4621. <https://doi.org/10.1021/cr040087x>.

- (14) Jungwirth, P. Ion Pairing: From Water Clusters to the Aqueous Bulk. *The Journal of Physical Chemistry B* **2014**, *118* (35), 10333–10334. <https://doi.org/10.1021/jp507964q>.
- (15) Habka, S.; Brenner, V.; Mons, M.; Gloaguen, E. Gas-Phase Spectroscopic Signatures of Carboxylate–Li⁺ Contact Ion Pairs: New Benchmarks For Characterizing Ion Pairing in Solution. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2016**, *7* (7), 1192–1197. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.6b00454>.
- (16) Johnson, C. J.; Dzugan, L. C.; Wolk, A. B.; Leavitt, C. M.; Fournier, J. A.; McCoy, A. B.; Johnson, M. A. Microhydration of Contact Ion Pairs in M²⁺ OH⁻ (H₂O)_{n=1-5} (M = Mg, Ca) Clusters: Spectral Manifestations of a Mobile Proton Defect in the First Hydration Shell. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118* (35), 7590–7597. <https://doi.org/10.1021/jp504139j>.
- (17) Obi, E. I.; Leavitt, C. M.; Raston, P. L.; Moradi, C. P.; Flynn, S. D.; Vaghjiani, G. L.; Boatz, J. A.; Chambreau, S. D.; Douberly, G. E. Helium Nanodroplet Isolation and Infrared Spectroscopy of the Isolated Ion-Pair 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Bis(Trifluoromethylsulfonyl)Imide. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117* (37), 9047–9056. <https://doi.org/10.1021/jp4078322>.
- (18) Bjerrum, N. Untersuchem Uber Ionenassoziation I. *K. Dan. Vidensk. Selsk* **1926**, *7* (9), 1–48.
- (19) Pitzer, K. S.; Mayorga, G. Thermodynamics of Electrolytes. II. Activity and Osmotic Coefficients for Strong Electrolytes with One or Both Ions Univalent. *The Journal of Physical Chemistry* **1973**, *77* (19), 2300–2308.
- (20) Fennell, C. J.; Bizjak, A.; Vlachy, V.; Dill, K. A. Ion Pairing in Molecular Simulations of Aqueous Alkali Halide Solutions. *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113* (19), 6782–6791. <https://doi.org/10.1021/jp809782z>.
- (21) Buchner, R.; Chen, T.; Hefter, G. Complexity in “Simple” Electrolyte Solutions: Ion Pairing in MgSO₄ (Aq). *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108* (7), 2365–2375.
- (22) Lide, D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 82th Edition. *CRC press* **2001**, 5–94.
- (23) Arrhenius, S. On the Dissociation of Substances Dissolved in Water. *Z. Phys. Chem* **1887**, *1*, 631.
- (24) Debye, P.; Hückel, E. Zur Theorie Der Elektrolyte. II. *Das Grenzgesetz für die elektrische Leitfähigkeit. Phys* **1923**, *305* (24), 185.
- (25) Onsager, L. Zur Theorie Der Elektrolyte. II. **1927**, 288 (28).
- (26) Brønsted, J. N. Studies on Solubility. I. The Solubility of Salts in Salt Solutions. *J. Am. Chem. Soc.* **1920**, *42* (4), 761–786.
- (27) Grunwald, E. Interpretation of Data Obtained in Nonaqueous Media. *Analytical Chemistry* **1954**, *26* (11), 1696–1701.
- (28) Winstein, S.; Clippinger, E.; Fainberg, A. H.; Robinson, G. C. Salt Effects and Ion-Pairs in Solvolysis1. *Journal of the American chemical society* **1954**, *76* (9), 2597–2598.
- (29) Sadek, H.; Fuoss, R. M. Electrolyte-Solvent Interaction. VI. Tetrabutylammonium Bromide in Nitrobenzene-Carbon Tetrachloride Mixtures1. *Journal of the American Chemical Society* **1954**, *76* (23), 5905–5909.
- (30) Fuoss, R. M. Ionic Association. III. The Equilibrium between Ion Pairs and Free Ions. *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80* (19), 5059–5061. <https://doi.org/10.1021/ja01552a016>.
- (31) Eigen, M.; Tamm, K. Sound Absorption in Electrolytes as a Consequence of Chemical Relaxation. I. Relaxation Theory of Stepwise Dissociation. *Z. Elektrochem* **1962**, *66*, 107–121.
- (32) Buchner, R.; Samani, F.; May, P. M.; Sturm, P.; Hefter, G. Hydration and Ion Pairing in Aqueous Sodium Oxalate Solutions. *ChemPhysChem* **2003**, *4* (4), 373–378.

- (33) Marcus, Y. Effect of Ions on the Structure of Water: Structure Making and Breaking. *Chemical Reviews* **2009**, *109* (3), 1346–1370. <https://doi.org/10.1021/cr8003828>.
- (34) van der Vegt, N. F. A.; Haldrup, K.; Roke, S.; Zheng, J.; Lund, M.; Bakker, H. J. Water-Mediated Ion Pairing: Occurrence and Relevance. *Chemical Reviews* **2016**, *116* (13), 7626–7641. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00742>.
- (35) Marcus, Y. Ionic Volumes in Solution. *Biophysical chemistry* **2006**, *124* (3), 200–207.
- (36) Jones, G.; Dole, M. The Viscosity of Aqueous Solutions of Strong Electrolytes with Special Reference to Barium Chloride. *Journal of the American Chemical Society* **1929**, *51* (10), 2950–2964.
- (37) Collins, K. D.; Washabaugh, M. W. The Hofmeister Effect and the Behaviour of Water at Interfaces. *Quarterly Reviews of Biophysics* **1985**, *18* (04), 323. <https://doi.org/10.1017/S0033583500005369>.
- (38) Hofmeister, F. Zur Lehre von Der Wirkung Der Salze. *Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie* **1888**, *24* (4), 247–260. <https://doi.org/10.1007/BF01918191>.
- (39) Collins, K. Ions from the Hofmeister Series and Osmolytes: Effects on Proteins in Solution and in the Crystallization Process. *Methods* **2004**, *34* (3), 300–311. <https://doi.org/10.1016/j.ymeth.2004.03.021>.
- (40) Collins, K. D. Charge Density-Dependent Strength of Hydration and Biological Structure. *Biophysical Journal* **1997**, *72* (1), 65–76. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(97\)78647-8](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(97)78647-8).
- (41) Duignan, T. T.; Parsons, D. F.; Ninham, B. W. Collins’s Rule, Hofmeister Effects and Ionic Dispersion Interactions. *Chemical Physics Letters* **2014**, *608*, 55–59. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2014.05.056>.
- (42) Hribar, B.; Southall, N. T.; Vlachy, V.; Dill, K. A. How Ions Affect the Structure of Water. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124* (41), 12302–12311.
- (43) Lukšič, M.; Fennell, C. J.; Dill, K. A. Using Interpolation for Fast and Accurate Calculation of Ion–Ion Interactions. *The Journal of Physical Chemistry B* **2014**, *118* (28), 8017–8025. <https://doi.org/10.1021/jp501141j>.
- (44) Lund, M.; Jagoda-Cwiklik, B.; Woodward, C. E.; Vácha, R.; Jungwirth, P. Dielectric Interpretation of Specificity of Ion Pairing in Water. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, *1* (1), 300–303.
- (45) Monk, C. B.; King, C. V. Electrolytic Dissociation. *Journal of The Electrochemical Society* **1961**, *108* (11), 247C–247C.
- (46) Nancollas, G. H. *Interactions in Electrolyte Solutions: Metal Complex and Ion-Pair Formation in Solution*; Elsevier Pub. Co., 1966; Vol. 8.
- (47) Pitzer, K. S. Ion Interaction Approach: Theory and Data Correlation. *Activity coefficients in electrolyte solutions* **1991**, *2*, 75–153.
- (48) Buchner, R.; Hefter, G. Interactions and Dynamics in Electrolyte Solutions by Dielectric Spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11* (40), 8984. <https://doi.org/10.1039/b906555p>.
- (49) Kaatze, U.; Hushcha, T. O.; Eggers, F. Ultrasonic Broadband Spectrometry of Liquids A Research Tool in Pure and Applied Chemistry and Chemical Physics. *J. Solution Chem.* **2000**, *29* (4), 299.
- (50) Bonsen, A.; Knoche, W.; Berger, W.; Giese, K.; Petrucci, S. Ultrasonic Relaxation Studies in Aqueous Solutions of Aluminium Sulphate and Scandium Sulphate. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1978**, *82* (7), 678–683.
- (51) Uejio, J. S.; Schwartz, C. P.; Duffin, A. M.; Drisdell, W. S.; Cohen, R. C.; Saykally, R. J. Characterization of Selective Binding of Alkali Cations with Carboxylate by X-Ray

- Absorption Spectroscopy of Liquid Microjets. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2008**, *105* (19), 6809–6812. <https://doi.org/10.1073/pnas.0800181105>.
- (52) Aziz, E. F.; Ottosson, N.; Eisebitt, S.; Eberhardt, W.; Jagoda-Cwiklik, B.; Vácha, R.; Jungwirth, P.; Winter, B. Cation-Specific Interactions with Carboxylate in Amino Acid and Acetate Aqueous Solutions: X-Ray Absorption and *Ab Initio* Calculations. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112* (40), 12567–12570. <https://doi.org/10.1021/jp805177v>.
- (53) Hefter, G. When Spectroscopy Fails: The Measurement of Ion Pairing. *Pure and Applied Chemistry* **2006**, *78* (8), 1571–1586. <https://doi.org/10.1351/pac200678081571>.
- (54) Oliveira, C. S.; Branco, K. P.; Baptista, M. S.; Indig, G. L. Solvent and Concentration Effects on the Visible Spectra of Tri-Para-Dialkylamino-Substituted Triarylmethane Dyes in Liquid Solutions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2002**, *58* (13), 2971–2982. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(02\)00044-6](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(02)00044-6).
- (55) Howe, E. N. W.; Bhadbhade, M.; Thordarson, P. Cooperativity and Complexity in the Binding of Anions and Cations to a Tetratopic Ion-Pair Host. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (20), 7505–7516. <https://doi.org/10.1021/ja503383e>.
- (56) Mohamed, S. H.; Issa, Y. M.; Elfeky, S. A.; Ahmed, A. A.; Abdelkader, N. S. Spectroscopic, Thermogravimetric Studies and DFT Calculations of Pentoxyverine Citrate Ion-Pairs with Sulfonaphthalein Dyes. *Journal of Molecular Structure* **2020**, 128074. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128074>.
- (57) Tandy, J.; Feng, C.; Boatwright, A.; Sarma, G.; Sadoon, A. M.; Shirley, A.; Das Neves Rodrigues, N.; Cunningham, E. M.; Yang, S.; Ellis, A. M. Communication: Infrared Spectroscopy of Salt-Water Complexes. *The Journal of Chemical Physics* **2016**, *144* (12), 121103. <https://doi.org/10.1063/1.4945342>.
- (58) Sun, Z.; Zhang, W.; Ji, M.; Hartsock, R.; Gaffney, K. J. Contact Ion Pair Formation between Hard Acids and Soft Bases in Aqueous Solutions Observed with 2DIR Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117* (49), 15306–15312. <https://doi.org/10.1021/jp4033854>.
- (59) Rudolph, W. W.; Fischer, D.; Irmer, G. Vibrational Spectroscopic Studies and DFT Calculations on NaCH_3CO_2 (Aq) and CH_3COOH (Aq). *Dalton Trans.* **2014**, *43* (8), 3174–3185. <https://doi.org/10.1039/C3DT52580E>.
- (60) Bian, H.; Chen, H.; Zhang, Q.; Li, J.; Wen, X.; Zhuang, W.; Zheng, J. Cation Effects on Rotational Dynamics of Anions and Water Molecules in Alkali (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+) Thiocyanate (SCN^-) Aqueous Solutions. *The Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117* (26), 7972–7984. <https://doi.org/10.1021/jp4016646>.
- (61) Mani, T.; Grills, D. C.; Miller, J. R. Vibrational Stark Effects To Identify Ion Pairing and Determine Reduction Potentials in Electrolyte-Free Environments. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (3), 1136–1140. <https://doi.org/10.1021/ja512302c>.
- (62) Hack, J.; Grills, D. C.; Miller, J. R.; Mani, T. Identification of Ion-Pair Structures in Solution by Vibrational Stark Effects. *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120* (6), 1149–1157. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11893>.
- (63) Boxer, S. G. Stark Realities. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 2972.
- (64) Fried, S. D.; Boxer, S. G. Measuring Electric Fields and Noncovalent Interactions Using the Vibrational Stark Effect. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 998.
- (65) Slocum, J. D.; Webb, L. J. Measuring Electric Fields in Biological Matter Using the Vibrational Stark Effect of Nitrile Probes. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2018**, *69*, 253.
- (66) Fyta, M.; Netz, R. R. Ionic Force Field Optimization Based on Single-Ion and Ion-Pair Solvation Properties: Going beyond Standard Mixing Rules. *The Journal of Chemical Physics* **2012**, *136* (12), 124103. <https://doi.org/10.1063/1.3693330>.

- (67) Rajput, N. N.; Qu, X.; Sa, N.; Burrell, A. K.; Persson, K. A. The Coupling between Stability and Ion Pair Formation in Magnesium Electrolytes from First-Principles Quantum Mechanics and Classical Molecular Dynamics. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137* (9), 3411–3420. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b01004>.
- (68) Aragoes, J. L.; Rovere, M.; Vega, C.; Gallo, P. Computer Simulation Study of the Structure of LiCl Aqueous Solutions: Test of Non-Standard Mixing Rules in the Ion Interaction. *The Journal of Physical Chemistry B* **2014**, *118* (28), 7680–7691. <https://doi.org/10.1021/jp500937h>.
- (69) Kahlen, J.; Salimi, L.; Sulpizi, M.; Peter, C.; Donadio, D. Interaction of Charged Amino-Acid Side Chains with Ions: An Optimization Strategy for Classical Force Fields. *The Journal of Physical Chemistry B* **2014**, *118* (14), 3960–3972. <https://doi.org/10.1021/jp412490c>.
- (70) Pluhařová, E.; Marsalek, O.; Schmidt, B.; Jungwirth, P. Ab Initio Molecular Dynamics Approach to a Quantitative Description of Ion Pairing in Water. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2013**, *4* (23), 4177–4181. <https://doi.org/10.1021/jz402177q>.
- (71) Bankura, A.; Carnevale, V.; Klein, M. L. Hydration Structure of Salt Solutions from Ab Initio Molecular Dynamics. *The Journal of chemical physics* **2013**, *138* (1), 014501.
- (72) Schermann, J.-P. *Spectroscopy and Modeling of Biomolecular Building Blocks*; Elsevier, Chapitre 3, 2007.
- (73) Ishiuchi, S.; Sasaki, Y.; Lisy, J. M.; Fujii, M. Ion–Peptide Interactions between Alkali Metal Ions and a Termini-Protected Dipeptide: Modeling a Portion of the Selectivity Filter in K⁺ Channels. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21* (2), 561–571. <https://doi.org/10.1039/C8CP05839C>.
- (74) Cooper, R.; Zolot, A. M.; Boatz, J. A.; Sporleder, D. P.; Stearns, J. A. IR and UV Spectroscopy of Vapor-Phase Jet-Cooled Ionic Liquid [Emim]⁺[Tf₂N]⁻: Ion Pair Structure and Photodissociation Dynamics. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117* (47), 12419–12428. <https://doi.org/10.1021/jp409670n>.
- (75) Strasser, D.; Goulay, F.; Kelkar, M. S.; Maginn, E. J.; Leone, S. R. Photoelectron Spectrum of Isolated Ion-Pairs in Ionic Liquid Vapor. *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111* (17), 3191–3195. <https://doi.org/10.1021/jp071323l>.
- (76) Hanke, K.; Kaufmann, M.; Schwaab, G.; Havenith, M.; Wolke, C. T.; Gorlova, O.; Johnson, M. A.; Kar, B. P.; Sander, W.; Sanchez-Garcia, E. Understanding the Ionic Liquid [NC 4111][NTf₂] from Individual Building Blocks: An IR-Spectroscopic Study. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17* (13), 8518–8529.
- (77) Bush, M. F.; Oomens, J.; Saykally, R. J.; Williams, E. R. Effects of Alkaline Earth Metal Ion Complexation on Amino Acid Zwitterion Stability: Results from Infrared Action Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (20), 6463–6471. <https://doi.org/10.1021/ja711343q>.
- (78) Kapota, C.; Lemaire, J.; Maître, P.; Ohanessian, G. Vibrational Signature of Charge Solvation vs Salt Bridge Isomers of Sodiated Amino Acids in the Gas Phase. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (6), 1836–1842. <https://doi.org/10.1021/ja036932v>.
- (79) Dunbar, R. C.; Polfer, N. C.; Oomens, J. Gas-Phase Zwitterion Stabilization by a Metal Dication. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (47), 14562–14563. <https://doi.org/10.1021/ja076131i>.
- (80) Dunbar, R. C.; Berden, G.; Oomens, J. How Does a Small Peptide Choose How to Bind a Metal Ion? IRMPD and Computational Survey of CS versus Iminol Binding Preferences. *International Journal of Mass Spectrometry* **2013**, *354*, 356–364.
- (81) Dunbar, R. C.; Steill, J. D.; Oomens, J. Cationized Phenylalanine Conformations Characterized by IRMPD and Computation for Singly and Doubly Charged Ions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12* (41), 13383. <https://doi.org/10.1039/c0cp00784f>.

- (82) Dunbar, R. C.; Hopkinson, A. C.; Oomens, J.; Siu, C.-K.; Siu, K. W. M.; Steill, J. D.; Verkerk, U. H.; Zhao, J. Conformation Switching in Gas-Phase Complexes of Histidine with Alkaline Earth Ions. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113* (30), 10403–10408. <https://doi.org/10.1021/jp903064w>.
- (83) DePalma, J. W.; Kelleher, P. J.; Tavares, L. C.; Johnson, M. A. Coordination-Dependent Spectroscopic Signatures of Divalent Metal Ion Binding to Carboxylate Head Groups: H₂ - and He-Tagged Vibrational Spectra of M²⁺ · RCO₂⁻ (M = Mg and Ca, R = -CD₃, -CD₂CD₃) Complexes. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2017**, *8* (2), 484–488. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b02964>.
- (84) Hou, G.-L.; Liu, C.-W.; Li, R.-Z.; Xu, H.-G.; Gao, Y. Q.; Zheng, W.-J. Emergence of Solvent-Separated Na⁺ - Cl⁻ Ion Pair in Salt Water: Photoelectron Spectroscopy and Theoretical Calculations. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2017**, *8* (1), 13–20. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b02670>.
- (85) Feng, G.; Liu, C.-W.; Zeng, Z.; Hou, G.-L.; Xu, H.-G.; Zheng, W.-J. Initial Hydration Processes of Magnesium Chloride: Size-Selected Anion Photoelectron Spectroscopy and Ab Initio Calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19* (23), 15562–15569. <https://doi.org/10.1039/C7CP02965A>.
- (86) Li, R.-Z.; Liu, C.-W.; Gao, Y. Q.; Jiang, H.; Xu, H.-G.; Zheng, W.-J. Microsolvation of LiI and CsI in Water: Anion Photoelectron Spectroscopy and Ab Initio Calculations. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (13), 5190–5199. <https://doi.org/10.1021/ja4006942>.
- (87) He, Z.; Feng, G.; Yang, B.; Yang, L.; Liu, C.-W.; Xu, H.-G.; Xu, X.-L.; Zheng, W.-J.; Gao, Y. Q. Molecular Dynamics Simulation, Ab Initio Calculation, and Size-Selected Anion Photoelectron Spectroscopy Study of Initial Hydration Processes of Calcium Chloride. *The Journal of Chemical Physics* **2018**, *148* (22), 222839. <https://doi.org/10.1063/1.5024279>.
- (88) Zhang, W.-J.; Hou, G.-L.; Wang, P.; Xu, H.-G.; Feng, G.; Xu, X.-L.; Zheng, W.-J. Microsolvation of Sodium Acetate in Water: Anion Photoelectron Spectroscopy and Ab Initio Calculations. *The Journal of Chemical Physics* **2015**, *143* (5), 054302. <https://doi.org/10.1063/1.4927668>.
- (89) Habka, S. Spectroscopie optique des paires d'ions: De la caractérisation des modèles en phase gazeuse à l'identification des paires d'ions en solution. *Chimie théorique et/ou physique. Université Paris-Saclay*, **2017**, Français. NNT: 2017SACLS227. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01618558>.
- (90) Collins, K. D. Why Continuum Electrostatics Theories Cannot Explain Biological Structure, Polyelectrolytes or Ionic Strength Effects in Ion-Protein Interactions. *Biophysical Chemistry* **2012**, *167*, 43–59. <https://doi.org/10.1016/j.bpc.2012.04.002>.
- (91) Drobizhev, M.; Tillo, S.; Makarov, N. S.; Hughes, T. E.; Rebane, A. Color Hues in Red Fluorescent Proteins Are Due to Internal Quadratic Stark Effect. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 12860.
- (92) Chatteraj, M.; King, B. A.; Bublitz, G. U.; Boxer, S. G. Ultra-Fast Excited State Dynamics in Green Fluorescent Protein: Multiple States and Proton Transfer. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1996**, *93*, 8362.
- (93) Westerlund, F.; Elm, J.; Lykkebo, J.; Carlsson, N.; Thyraug, E.; Akerman, B.; Sorensen, T. J.; Mikkelsen, K. V.; Laursen, B. W. Direct Probing of Ion Pair Formation Using a Symmetric Triangulenium Dye. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2011**, *10*, 1963.
- (94) Sutton, C. C. R.; da Silva, G.; Franks, G. V. Modeling the IR Spectra of Aqueous Metal Carboxylate Complexes: Correlation between Bonding Geometry and Stretching Mode Wavenumber Shifts. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21* (18), 6801–6805. <https://doi.org/10.1002/chem.201406516>.

- (95) Habka, S.; Very, T.; Donon, J.; Vaquero-Vara, V.; Tardivel, B.; Charnay-Pouget, F.; Mons, M.; Aitken, D. J.; Brenner, V.; Gloaguen, E. Identification of Ion Pairs in Solution by IR Spectroscopy: Crucial Contributions of Gas Phase Data and Simulations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21* (24), 12798–12805. <https://doi.org/10.1039/C9CP00700H>.
- (96) Céolin, D.; Rueff, J.-P.; Zimin, A.; Morin, P.; Kimberg, V.; Polyutov, S.; Ågren, H.; Gel'mukhanov, F. Far-Zone Resonant Energy Transfer in X-Ray Photoemission as a Structure Determination Tool. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8* (12), 2730–2734. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b00835>.

Chapitre 2 :

Méthodologie générale

Dans ce chapitre, les différentes approches expérimentales et théoriques employées au cours de l'étude des paires d'ions sont présentées.

Les trois premières parties sont consacrées aux méthodes expérimentales que j'ai principalement utilisées afin d'étudier des paires d'ions neutres en phase gazeuse. Il y sera expliqué le principe des techniques spectroscopiques mises en place pour obtenir les signatures spectrales précises des différents systèmes, et pouvoir ainsi identifier leur structure. Les aspects pratiques et matériels utilisés seront ensuite détaillés.

Dans la quatrième partie, les autres dispositifs expérimentaux que j'ai employés ponctuellement lors de l'étude des paires d'ions seront présentés succinctement.

La dernière partie détaille les méthodes théoriques et stratégies de calculs adoptées afin d'obtenir les fréquences théoriques des systèmes étudiés et d'autres propriétés telles que l'énergie et le champ électrique. Ces données théoriques permettront de rationaliser les résultats expérimentaux.

2.1 Méthodes spectroscopiques

L'étude des paires d'ions neutres isolées en phase gazeuse a été réalisée grâce à deux techniques spectroscopiques. La première est une technique de spectroscopie UV qui permet d'obtenir la signature électronique des différents systèmes étudiés, comportant un chromophore UV, dont la signature est spectralement bien identifiée (proche UV) et dépend de façon générale de l'environnement. La seconde technique est la spectroscopie IR qui fournit les fréquences de vibration permettant de caractériser une structure des paires d'ions, le spectre IR étant propre à chaque conformation. Ces techniques offrent l'avantage d'apporter une sélectivité en masse et en conformation lorsqu'elles sont couplées à la spectrométrie de masse à temps de vol (TOF-MS) et à un jet supersonique qui permet de refroidir les systèmes dans leurs conformations les plus stables.

2.1.1 Ionisation résonante à deux photons IR2P

La méthode d'ionisation résonante à deux photons ou IR2P permet d'acquérir les spectres électroniques des différentes paires d'ions étudiées. Son principe est le suivant :

La première étape correspond à l'absorption d'un photon par le chromophore UV du système qui passe alors de son état fondamental S_0 à son premier état excité S_1 , correspondant au premier état $\pi\pi^*$ pour un cycle aromatique. L'absorption d'un second photon permet ensuite d'ioniser le système (Figure 2.1). Ce processus d'ionisation peut s'accompagner d'une fragmentation du système, produisant des ions fragments.

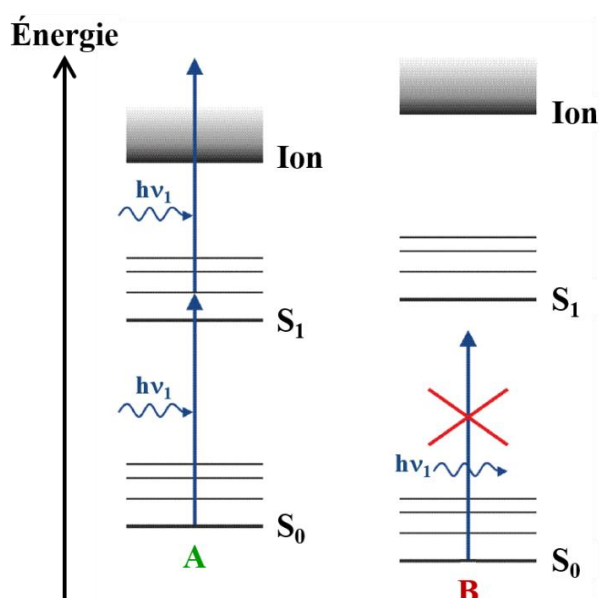


Figure 2.1 – Schéma de principe de la spectroscopie d'ionisation résonante à deux photons à une couleur pour deux conformations A et B d'une même paire d'ions. L'énergie du photon $h\nu_1$ est résonante avec une transition électronique $S_1 \leftarrow S_0$ du conformère A mais avec aucune du conformère B. Avec des photons de cette énergie, seul le conformère A est excité par un premier photon, puis ionisé par un second. Le conformère A peut ainsi être détecté sélectivement.

Comme il sera décrit dans la suite du chapitre, ces deux photons sont issus de la même impulsion laser et possèdent la même énergie. Le système est excité seulement lorsque l'énergie du premier photon est résonante avec celle d'une transition de l'état fondamental S_0 vers l'état électronique excité S_1 . Si un système possède plusieurs conformères, ces derniers pourront ainsi être ionisés sélectivement. Par ailleurs, la durée de vie de l'état excité S_1 doit être suffisamment longue pour ne pas limiter l'ionisation du système, ce qui conditionne le choix du chromophore utilisé.

Le couplage de cette technique d'ionisation IR2P avec la spectrométrie de masse à temps de vol permet de distinguer les ions formés selon leur rapport masse/charge. Plusieurs canaux de masse peuvent être enregistrés. Le spectre électronique d'un système neutre peut ainsi être obtenu à partir du signal de l'ion parent mais également des fragments produits lors de l'ionisation.

Pour pouvoir utiliser cette méthode, les systèmes considérés doivent posséder un chromophore UV qui puisse être excité et ionisé par la même impulsion laser, c'est-à-dire, dont l'énergie de la transition est au moins deux fois plus basse que l'énergie d'ionisation. C'est pourquoi les principaux systèmes choisis pour cette étude possèdent un phényle qui est lié de manière covalente à la paire d'ion par une chaîne carbonée dont la longueur peut varier (Chapitre 1, paragraphe 1.3.1). Le groupement phényle possède également l'avantage d'avoir sa transition $S_1 \leftarrow S_0$ dans un domaine facilement accessible aux technologies laser. Ainsi, l'énergie des photons UV balayée correspond à la région spectrale de la transition origine de la première transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$ localisée sur le cycle aromatique, c'est-à-dire, la transition $S_1 \leftarrow S_0$, située dans la même région spectrale que la transition du toluène ($37477,5 \text{ cm}^{-1}$).¹

Au sein des différents systèmes considérés, l'environnement du chromophore UV varie plus ou moins par rapport au toluène. En effet, la présence du groupe ionique à proximité et de la chaîne carbonée flexible perturbe la densité électronique du cycle aromatique, notamment par des effets électrostatiques et de polarisation, ce qui modifie l'énergie des états électroniques. La transition électronique correspondante à l'excitation $\pi \rightarrow \pi^*$ est suffisamment déplacée par rapport à celle du toluène pour permettre de discriminer les conformations.

Par ailleurs, la flexibilité de la chaîne offre la possibilité aux systèmes de former différentes conformations stables, créant un mélange conformationnel. L'environnement du groupement phényle au sein de ces conformations peut être ainsi différent. Par conséquent, chaque conformère possède sa propre signature électronique, ce qui permet une excitation sélective à la longueur d'onde de leur transition électronique (Figure 2.1).

D'autres phénomènes peuvent également apparaître lorsque le phényle interagit de façon non-covalente avec des atomes présents à proximité. Ces interactions peuvent conduire à des changements de géométrie du groupement phényle entre les structures d'équilibre de l'état fondamental S_0 et de l'état excité S_1 . L'absorption du premier photon s'accompagne alors d'une excitation de nombreux niveaux vibrationnels de l'état S_1 (voir Figure 2.2, gauche). Ce phénomène marque l'activité Franck-Condon, qui donne lieu à des progressions vibrationnelles dans les modes de vibration impliqués dans le changement de géométrie. La progression observée est une série de bandes vibroniques quasi-équidistantes qui est en général facilement identifiable, correspondant à des modes de basses fréquences (Figure 2.2, droite).²

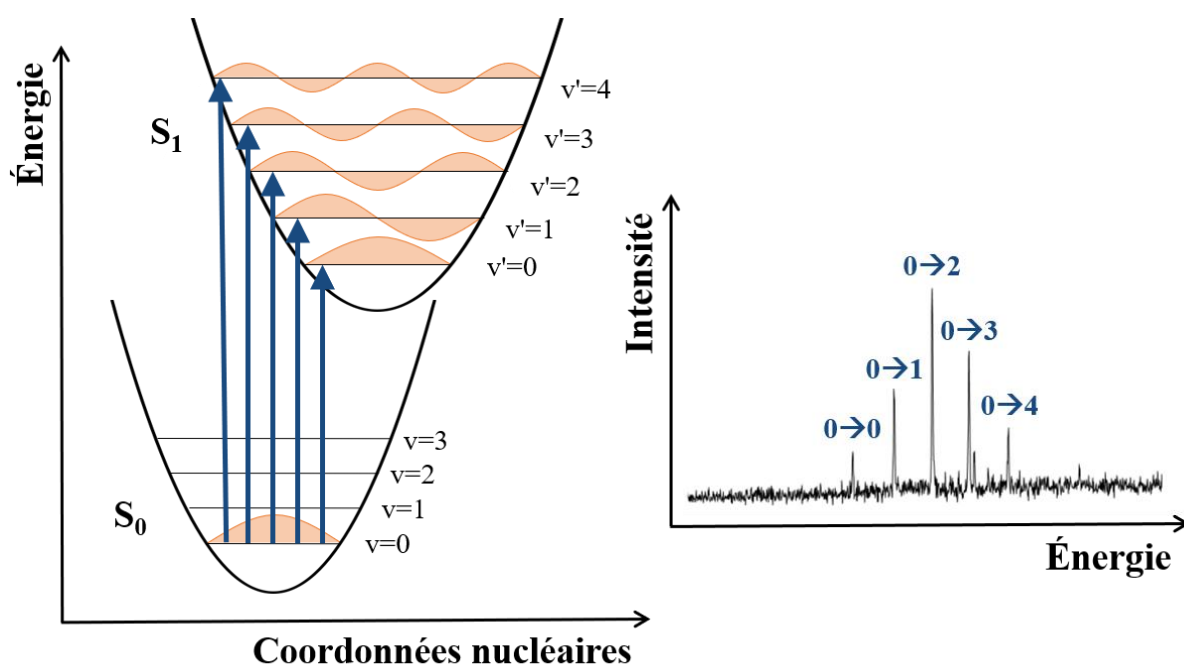


Figure 2.2 – Schéma d'un diagramme énergétique illustrant l'activité Frank-Condon au sein d'un système (gauche) et du spectre d'absorption correspondant (droite). Les photons absorbés, représentés par les flèches bleues, excitent les niveaux vibrationnels v' de l'état S_1 à partir du niveau v_0 de l'état fondamental S_0 . Le spectre électronique présente alors une progression de bandes vibroniques. Ce phénomène traduit un changement de structure du chromophore UV entre les deux états S_0 et S_1 .

2.1.2 Spectroscopie de double résonance IR-UV

La spectroscopie de double résonance IR-UV permet de sonder les fréquences de vibration d'un système en bénéficiant de la sélectivité en masse et en conformation de la technique IR2P vue précédemment. C'est une méthode de type pompe-sonde³ qui emploie deux types de lasers impulsions différents. Un premier laser infrarouge sert de pompe et un deuxième laser UV permet de sonder.

Le laser pompe émet des photons infrarouges de longueur d'onde variable permettant de balayer le domaine d'absorption des modes de vibration à l'état fondamental de la molécule considérée. Après plusieurs dizaines de nanosecondes, un premier photon produit par le laser de sonde excite sélectivement l'un des conformères présents avec une énergie fixe. Ce conformère est alors ionisé par un second photon, et le signal d'ions qui en résulte est détecté par spectrométrie de masse à temps de vol.

Lorsque l'énergie des photons IR est en résonance avec l'une des transitions vibrationnelles du conformère considéré, le niveau fondamental de celui-ci est dépeuplé. Par conséquent, le signal d'ions obtenu par IR2P diminue proportionnellement au taux de dépopulation de l'état fondamental (Figure 2.3.a). Au contraire, si aucun photon n'est résonant avec une transition vibrationnelle du conformère, le signal d'ions reste constant (Figure 2.3.b). Il en est de même si les photons IR sont résonants avec des transitions d'autres conformères, car ces derniers ne sont pas ionisés par le laser UV.

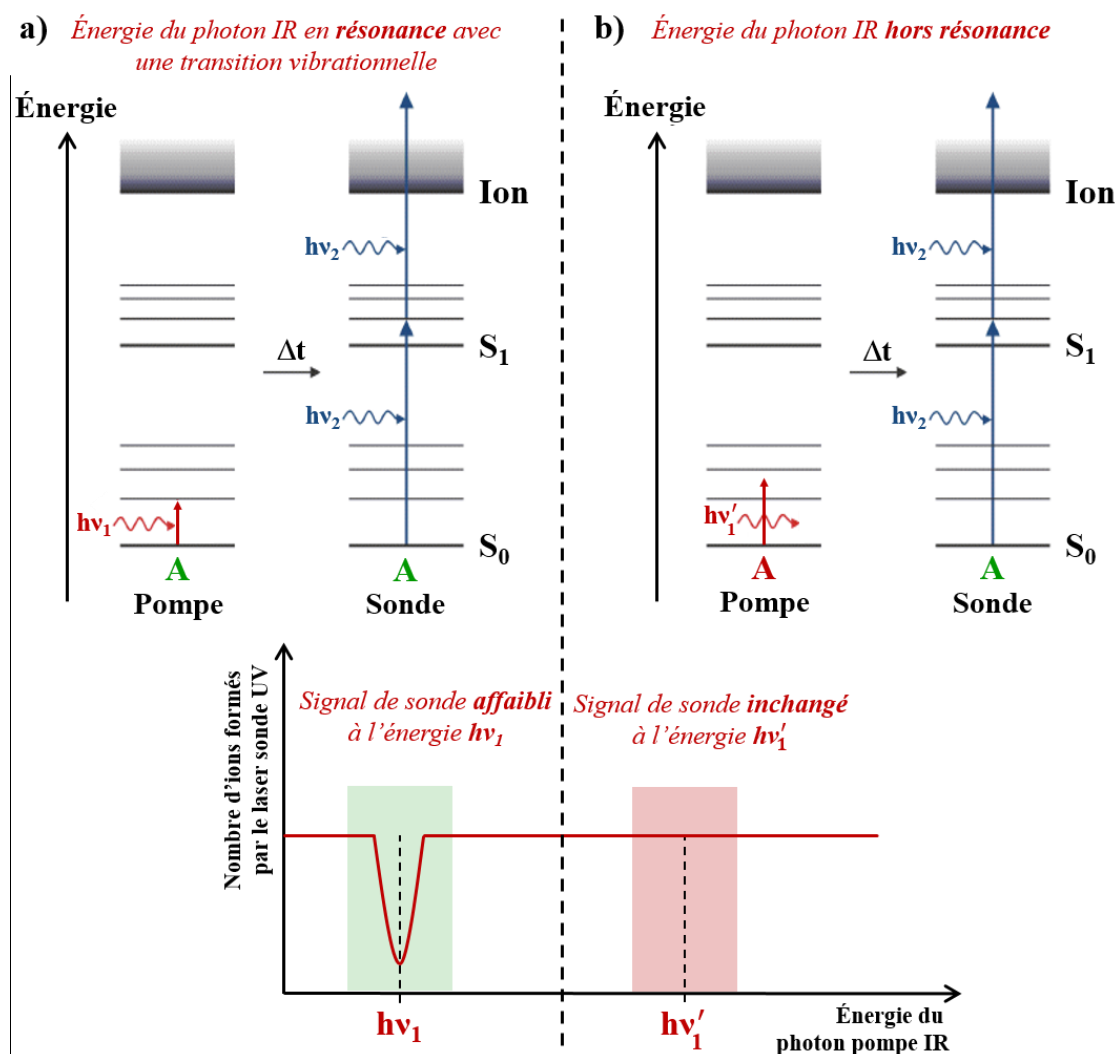


Figure 2.3 – Schéma de principe de la spectroscopie de double résonance IR-UV.

- a) L'énergie du photon IR est en résonance avec une transition vibrationnelle du conformère A induisant une diminution du signal de sonde.
- b) L'énergie du photon IR n'est pas en résonance avec une transition vibrationnelle du conformère A ; le signal de sonde reste constant.

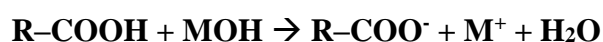
L'intérêt principal de cette méthode de spectroscopie de double résonance IR-UV est d'enregistrer indépendamment le spectre vibrationnel de chacune des conformations du système étudié grâce à la sélectivité en conformation.

2.2 Génération de paires d'ions isolées et froides en phase gazeuse

Les paires d'ions sont des systèmes assez fragiles qui peuvent se dégrader et demandent des conditions particulières pour se former, notamment en phase gazeuse. Afin de vaporiser les paires d'ions, la technique de désorption laser a été choisie pour cette étude. Comme décrit dans la suite de ce paragraphe, la préparation des échantillons est une étape importante pour pouvoir utiliser efficacement la désorption laser.

2.2.1 Préparation des échantillons de paires d'ions

Les paires d'ions neutres étudiées au cours de ce travail sont constituées de deux ions de charges opposées : l'anion possède un groupement carboxylate ($R-COO^-$) et le cation est un métal alcalin (M^+). Ces paires d'ions sont formées à partir de l'acide ($R-COOH$) et de la base (MOH) correspondants fournis par *SIGMA-ALDRICH*. La réaction acido-basique réalisée en solution est la suivante :



où, $R-COOH$ représente l'un des acides carboxyliques suivants : l'acide acétique (CH_3-COOH), phénylacétique ($C_6H_5-CH_2-COOH$), benzylacétique ($C_6H_5-(CH_2)_2-COOH$) et 4-phénylbutyrique ($C_6H_5-(CH_2)_3-COOH$).

MOH correspond à l'hydroxyde d'alcalin considéré : l'hydroxyde de lithium ($LiOH$), de sodium ($NaOH$), de potassium (KOH), de rubidium ($RbOH$) et de césium ($CsOH$).

La préparation des échantillons de paires d'ions comprend trois étapes (Figure 2.4) :

La première correspond à la préparation d'une solution contenant l'acide et la base appropriés, ainsi que de la poudre de graphite. Au départ, l'acide et la base se présentent sous forme solide (poudre ou pastille). Les deux réactifs sont ajoutés et dissous dans 50 mL d'eau standard avec un excès molaire de base d'environ 1,05. Ce léger excès de base assure la déprotonation totale de l'acide. Le pH de la solution obtenue varie typiquement entre 12 et 14. Le graphite servant de matrice est ajouté dans des proportions 4:1 (graphite:sel).

Le mélange est ensuite agité et chauffé légèrement jusqu'à évaporation complète de l'eau. La poudre obtenue contient les complexes d'ions ($R-COO^-, M^+$) formés lors de la réaction acido-basique et le graphite.

Enfin, cette poudre est placée dans une matrice, afin d'obtenir une tablette en appliquant une force d'environ 1,8 tonne grâce à une presse mécanique. La quantité totale de produits introduits au départ correspond à l'obtention d'une tablette d'environ 25 mg. La tablette obtenue mesure 6 mm de diamètre et environ 2 mm d'épaisseur.

Des tests ont été réalisés précédemment afin de déterminer les meilleures proportions à la fois en acide et en base, ainsi qu'en graphite permettant d'obtenir un signal d'ions intense par IR2P.

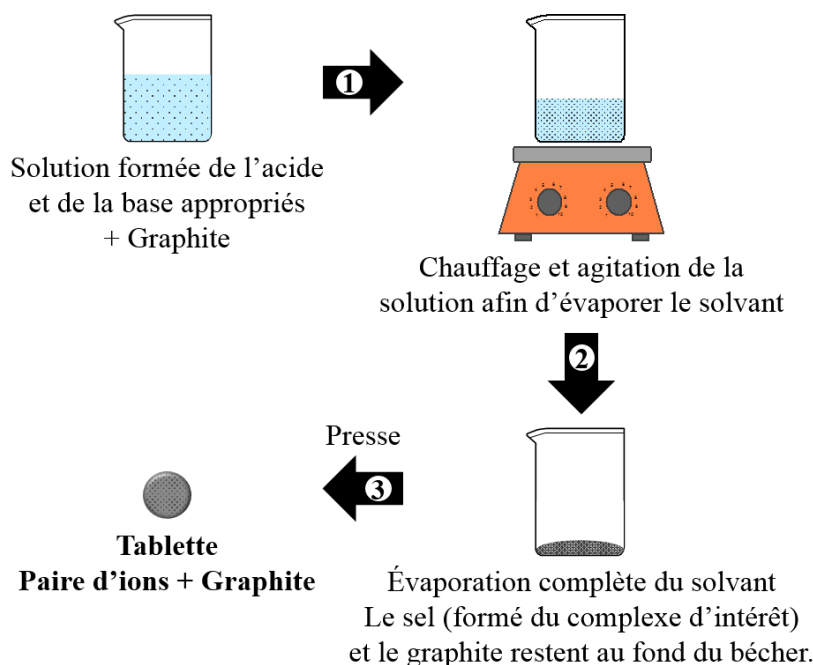


Figure 2.4 – Schéma représentant les différentes étapes de la préparation des échantillons de paires d'ions.

2.2.2 Source de vaporisation par désorption laser

Dans la littérature, des études portant sur des liquides ioniques ont démontré la possibilité d'étudier les paires d'ions en phase gazeuse. Afin de vaporiser les paires d'ions, le liquide ionique est chauffé à des températures élevées, puis les vapeurs peuvent être refroidies soit dans une expansion supersonique,⁴⁻⁶ soit piégées dans des gouttelettes d'hélium.⁷ Toutefois, cette méthode comporte de nombreuses limitations à cause notamment de la température de vaporisation élevée de certaines paires d'ions, comme celles formées de sels organiques sensibles à la dégradation thermique.

Afin de limiter ce phénomène de dégradation, un dispositif, reposant sur une technique de désorption laser couplée à une détente supersonique, a été conçu précédemment par notre équipe, ce qui a permis d'étudier des biomolécules en phase gazeuse.⁸ Cette technique de vaporisation est assez proche de la technique *MALDI* (*Matrix Assisted Laser Desorption Ionization*) classiquement utilisée en spectrométrie de masse pour porter des molécules chargées en phase gazeuse.

Son principe est de désorber une matrice capable d'absorber un rayonnement lumineux, dans notre cas le graphite. En absorbant le rayonnement, le graphite s'échauffe, ce qui permet de vaporiser les paires d'ions présentes dans la tablette d'échantillon. La désorption du graphite est contrôlée par un laser émettant des impulsions à 532 nm, dont l'énergie peut être ajustée. Ce laser de désorption est dirigé, grâce à une fibre optique, perpendiculairement à la surface de la tablette juste au niveau de la sortie de la vanne pulsée (Figure 2.5). En se vaporisant, le graphite emporte avec lui les molécules de sel contenu dans la tablette. La surface de désorption

(éclairée par le laser) est d'environ 1 mm de diamètre, correspondant à la taille de la tuyère. Afin de limiter la dégradation trop rapide de la tablette, celle-ci est fixée sur un chariot de translation qui se déplace en continu par des mouvements d'aller et retour perpendiculaires au laser de désorption et à la détente supersonique, ce qui permet de balayer une grande partie de la surface de la tablette.

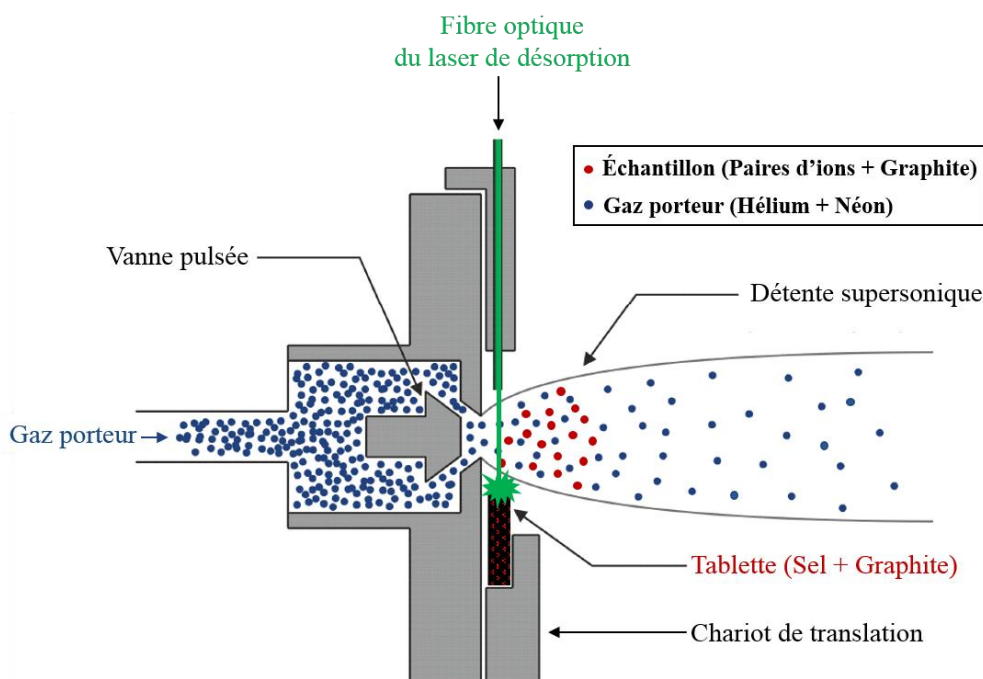


Figure 2.5 – Schéma du dispositif de vaporisation par désorption laser.

Les paires d'ions vaporisées à la suite de l'impulsion laser sont assez chaudes et possèdent suffisamment d'énergie interne pour adopter différentes conformations. Il est donc nécessaire de les refroidir, ce qui permet de simplifier et de rendre possible l'analyse de leur spectroscopie. C'est pourquoi, la désorption laser est couplée à un jet supersonique, dans lequel un gaz porteur se détend à travers un orifice de faible diamètre dans une enceinte sous un vide secondaire, conduisant à un écoulement supersonique dans lequel l'enthalpie initiale du gaz est transférée dans un mouvement d'ensemble du gaz. Le gaz porteur est constitué d'hélium et de néon dans des proportions respectives 3:7 et à une pression d'environ 18 bars. La détente est créée par l'introduction du gaz, grâce à une vanne pulsée (*General Valve*, orifice de 1,0 mm, cadence de 10 Hz), dans une chambre fermée maintenue à une pression inférieure à 10^{-4} mbar. Une fois vaporisées, les paires d'ions sont entraînées dans le jet de gaz qui, par collisions dans sa détente supersonique, les refroidit dans leurs conformations les plus stables, ce qui permet de les isoler (Figure 2.6).

Les paires d'ions refroidies, isolées et piégées dans leurs conformations les plus stables sont ensuite entraînées par le jet supersonique dans la zone d'interaction avec les faisceaux lasers. Dans ces conditions, les différents conformères peuvent être étudiés indépendamment par spectroscopies électronique et vibrationnelle, permettant d'obtenir des signatures fines et précises, exploitables pour des attributions de structure.⁹⁻¹²

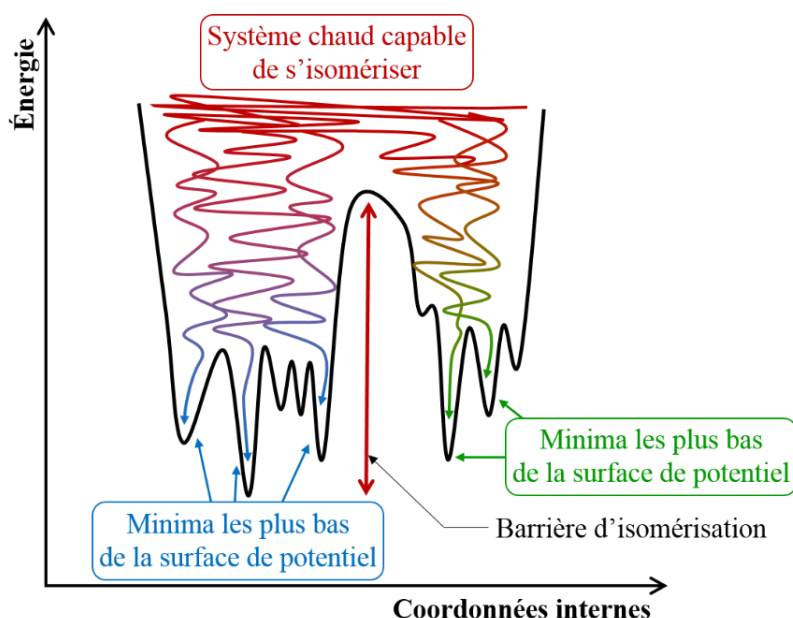


Figure 2.6 – Schéma d'un diagramme illustrant le refroidissement d'un système vers ces conformations les plus stables dans la détente supersonique.

2.3 Dispositif expérimental employé pour l'étude des paires d'ions neutres isolées

Le dispositif expérimental comporte trois parties principales qui correspondent aux trois étapes de l'approche permettant l'étude des paires d'ions neutres en phase gazeuse. La première étape est la mise en phase gazeuse des paires d'ions par désorption laser et leur refroidissement dans une expansion supersonique. Cette étape se produit dans une première chambre isolée dans laquelle se situe la source de vaporisation et la vanne pulsée produisant le jet supersonique (Figure 2.7).

Les paires d'ions refroidies passent ensuite au travers d'un écorceur pour arriver dans la zone d'interaction avec les faisceaux UV et IR. La deuxième étape correspond à l'excitation des systèmes par un premier faisceau laser (IR ou UV selon l'étude menée), puis à leur ionisation par un faisceau UV (Figure 2.7).

Enfin, les ions formés sont envoyés dans le spectromètre de masse à temps de vol (TOF-MS) afin d'être séparés en fonction de leur masse et détectés. Ce dernier est localisé dans une deuxième chambre d'une longueur d'environ 1,0 m, où la pression est inférieure à 10^{-5} mbar (Figure 2.7).

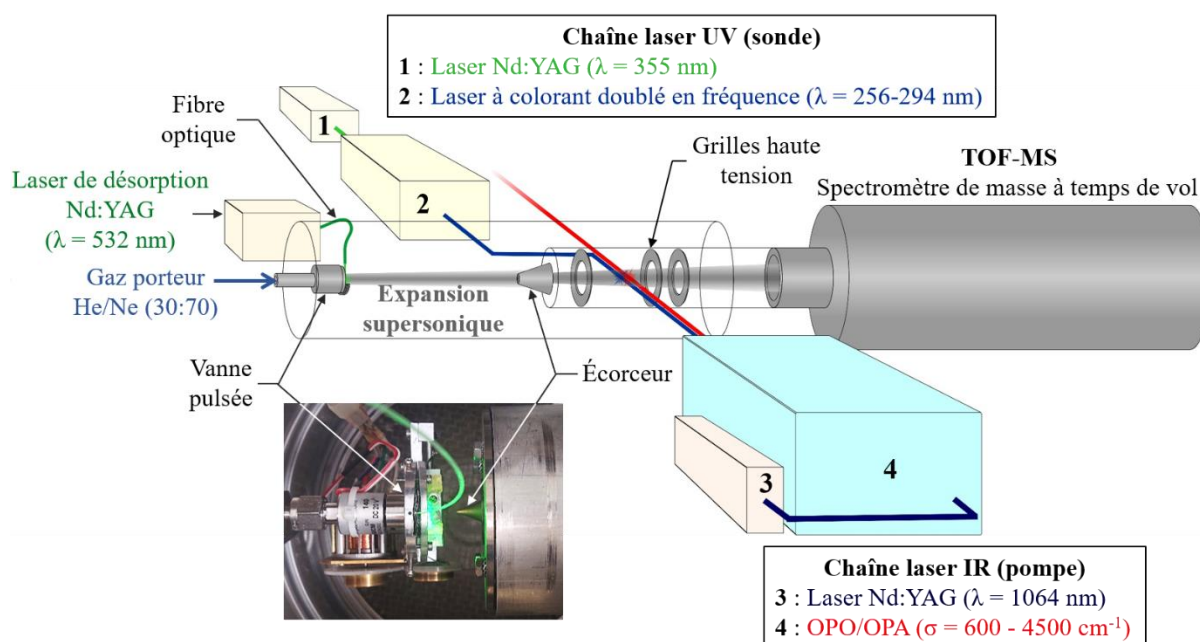


Figure 2.7 – Schéma général du dispositif expérimental.

2.3.1 Laser de désorption

Le laser employé pour la désorption est un laser pulsé (10 Hz) *Continuum Minilite*. Ce laser possède un cristal de grenat d'yttrium et d'aluminium ($Y_3^{3+}Al_5^{3+}O_{12}^{2-}$) dans lequel une partie des ions Y^{3+} sont substitués par des ions néodyme Nd^{3+} . Un pompage optique par des lampes flash permet de créer une inversion de population des ions Nd^{3+} qui conduit à l'émission d'un rayonnement laser à 1064 nm. Ce rayonnement est ensuite doublé en fréquence, pour atteindre une longueur d'onde de 532 nm. À la sortie du laser, le faisceau, dont les impulsions ont une durée de l'ordre de quelques nanosecondes, est guidé au travers d'une fibre optique jusqu'à la surface de la tablette d'échantillon. L'énergie des impulsions laser peut être ajustée entre 250 μ J et 1 mJ par tir.

2.3.2 Laser UV

La chaîne laser UV est composée de deux lasers impulsions en régime nanoseconde (Figure 2.7). Le premier laser Nd:YAG (*Continuum Precision II* et *Quantel Brilliant B*) sert de pompe au laser à colorant (*Radiant Dyes Narrow Scan* et *Lambda Physik LPD3000*).

Le laser de pompe est un laser pulsé Nd :YAG émettant à 1064 nm, qui est doublé ou triplé en fréquence à l'aide de cristaux non-linéaires afin d'obtenir un rayonnement de longueur d'onde 532 nm ou 355 nm avec une énergie d'environ 100 mJ par impulsion. La longueur d'onde du laser Nd:YAG étant fixe, ce dernier pompe un laser à colorant accordable en longueur d'onde nécessaire à nos études spectroscopiques (Figure 2.8). En effet, les systèmes étudiés possèdent

tous un chromophore UV phényle dont la bande d'absorption dans la proche UV se situe autour de 266 nm.

Deux colorants en solution dans l'éthanol ont été utilisés au cours de nos expériences, la coumarine 540A (laser pompe à 355 nm) avec un maximum d'émission situé à 540 nm et la rhodamine 6G (laser pompe à 532 nm) avec un maximum d'émission à 556 nm. Ces colorants sont efficaces pour des domaines qui s'étendent respectivement de 512 à 588 nm et de 560 à 650 nm. Une première cuve à colorant absorbe le faisceau de pompe et émet un rayonnement qui oscille dans une cavité optique grâce à un réseau permettant de balayer et de sélectionner la longueur d'onde du faisceau laser. Ce dernier est ensuite amplifié en passant à travers une deuxième cuve à colorant et doublé en fréquence par un cristal non-linéaire de BBO (β -borate de baryum BaB_2O_4) pour obtenir une longueur d'onde dans la gamme d'absorption du chromophore UV. Enfin, les rayonnements UV et visible sont séparés grâce à des prismes de Pellin-Broca. Le faisceau UV obtenu est caractérisé par des durées d'impulsion de l'ordre d'une dizaine de nanosecondes, une largeur spectrale de $0,2 \text{ cm}^{-1}$ et des énergies d'environ $700 \mu\text{J}$ par impulsion.

Le faisceau laser UV est dirigé vers la chambre d'expérience par un ensemble de prismes et focalisé par une lentille de 1000 mm dans la zone d'extraction du spectromètre de masse à temps de vol (voir Figure 2.8).

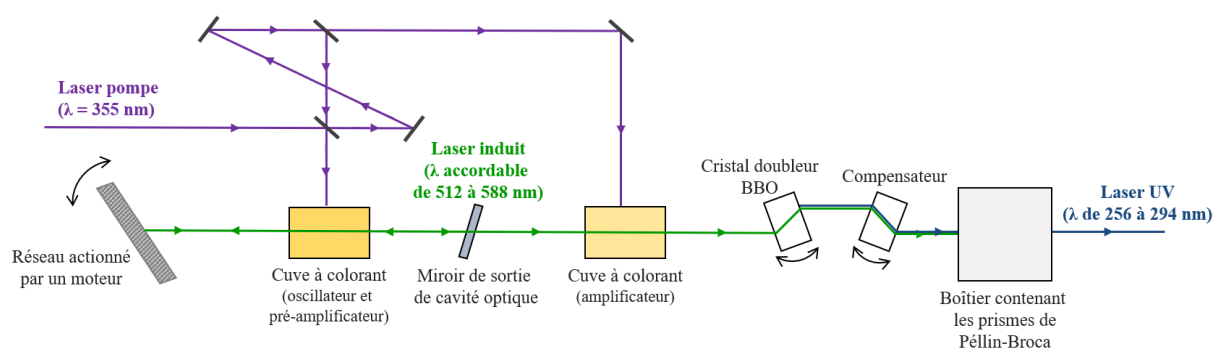


Figure 2.8 – Schéma de principe du laser à colorant dans le cas de l'utilisation de la coumarine 540A.

2.3.3 Laser IR

La chaîne laser IR est également composée de deux parties, un laser de pompe Nd:YAG (*Continuum Surelite*) et une cavité optique constituée de deux étages, un étage d'oscillation (OPO) et un d'amplification (OPA) paramétrique optique (*LaserVision*).

Le laser de pompe Nd:YAG émet à une longueur d'onde fixe de 1064 nm avec une intensité de l'ordre de 740 mJ par impulsion. Dans le premier étage, le laser de pompe est d'abord doublé en fréquence, puis pompe une cavité OPO assurant l'accordabilité en longueur d'onde. Cette cavité contient deux cristaux non-linéaires de phosphate de potassium titanyl ($KTiOPO_4$, KTP) générant, suite à l'excitation par le faisceau 532 nm, un rayonnement *signal* situé dans le proche

IR (710 nm à 880 nm) et un faisceau complémentaire *idler* (1350 nm à 2100 nm) (Figure 2.9). Un miroir semi-réfléchissant (OC) réfléchit une partie des faisceaux *signal* et *idler* vers un réseau situé à l'intérieur de la cavité dont le fond est défini par un miroir dichroïque, ce qui permet d'obtenir une largeur spectrale à la sortie du laser de l'ordre de quelques cm^{-1} .

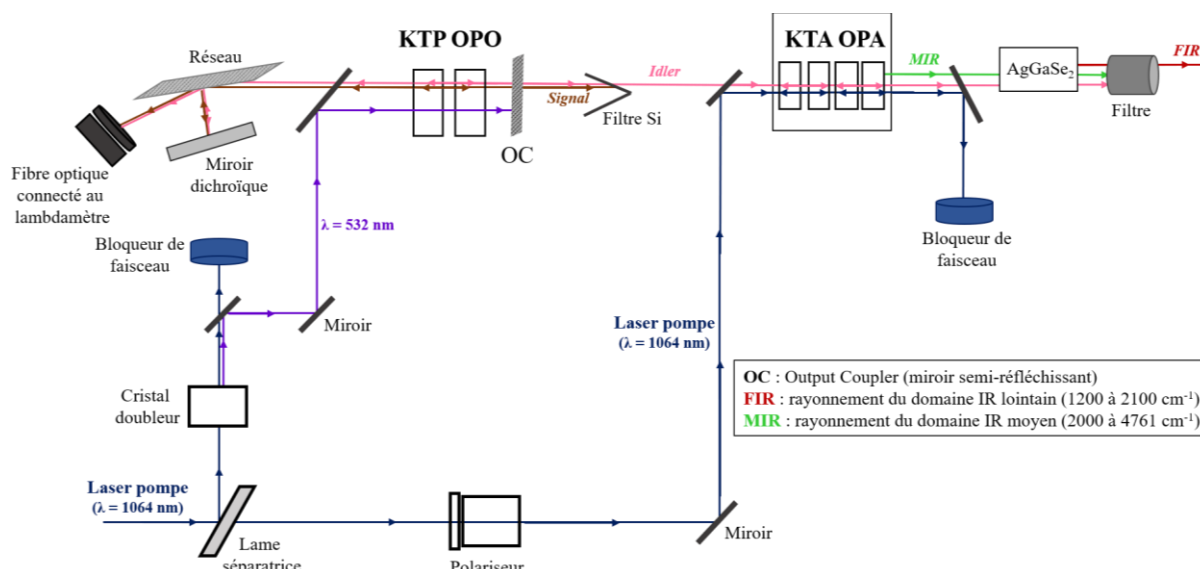


Figure 2.9 – Schéma de principe de la chaîne laser IR OPO/OPA.

Une fibre optique collecte la réflexion spéculaire du réseau et amène le rayonnement du proche IR à un lambda-mètre (*Wavelength meter WS-6*) qui mesure précisément sa longueur d'onde. Au cours du balayage en longueur d'onde par le réseau, la fréquence du faisceau émis est ainsi mesurée en continu, permettant de s'affranchir d'une calibration. Le réseau assure une résolution spectrale de l'ordre du cm^{-1} . À la sortie de la cavité OPO, un filtre à base de silicium laisse passer uniquement le faisceau *idler* vers un oscillateur paramétrique amplificateur (OPA).

L'OPA contient quatre cristaux d'arsenate de potassium titanyl (KTiOAsO_4 , KTA), pompés par le faisceau pompe résiduel, issu de la séparation du faisceau pompe initial par la lame séparatrice. L'OPA est injecté par l'*idler* issu de l'OPO, qui s'y comporte en signal ; son complémentaire couvre le domaine IR moyen (*MIR*) qui s'étend de 2000 cm^{-1} à 4800 cm^{-1} . Enfin, les rayonnements signal et *idler* (*MIR*) de l'OPA sont mélangés dans un étage de génération de fréquence différence (DFG) basé sur un cristal d' AgGaSe_2 . Le rayonnement IR lointain (*FIR*) ainsi généré couvre le domaine 1200 cm^{-1} à 2100 cm^{-1} , et permet d'exciter les modes d'élongation du carboxylate. Les rayonnements résiduels en sortie du cristal sont bloqués par un filtre passe-bas.

Le faisceau sort de la chaîne laser IR par impulsions de quelques nanosecondes avec une largeur spectrale de quelques cm^{-1} et une énergie d'environ 1 mJ. Ce faisceau *FIR* est envoyé et focalisé par une lentille en CaF_2 de focale 300 mm dans la zone d'extraction du spectromètre de masse à temps de vol et dans le même espace que le faisceau UV (voir Figure 2.7).

2.3.4 Spectromètre de masse à temps de vol TOF-MS

Le système de détection choisi pour nos expériences est un spectromètre de masse à temps de vol (TOF-MS) qui permet de séparer et détecter les ions selon leur masse.¹³ Son principe repose sur le fait que des ions de même charge z mais de masse m différente n'acquièrent pas la même énergie cinétique après leur accélération dans un champ électrique. Le temps mis par les ions pour parcourir la zone de vol libre est alors proportionnel à la racine carrée du rapport masse sur charge $\sqrt{m/z}$. Le parcours des ions dans le spectromètre de masse à temps de vol peut être divisé en trois étapes.

Après leur formation par le laser UV selon le processus d'ionisation à deux photons IR2P, les ions sont extraits de cette zone d'interaction grâce au champ électrique créé par la tension imposée entre les grilles de répulsion et d'extraction (Figure 2.10). La différence de potentiel d'environ 0,6 kV entre ces grilles génère un champ électrique uniforme qui envoie les ions dans la zone d'accélération.

Dans cette zone, les ions sont accélérés et acquièrent leur vitesse finale suite à l'application d'une différence de potentiel de l'ordre de 1,4 kV entre les grilles d'extraction et de sortie. La trajectoire des ions est ensuite contrôlée latéralement par des plaques de déflexion. Le spectromètre de masse possède deux modes de fonctionnement. Lorsqu'il est utilisé en mode linéaire,¹⁴ les ions volent dans une zone sans champ, dite de vol libre, jusqu'au détecteur constitué de galettes de micro-canaux (MCP) (voir Figure 2.10). Deux systèmes de même charge et de masse différente auront des temps de parcours différents dans la zone de vol libre. Plus la masse du système est élevée, plus celui-ci mettra de temps pour arriver jusqu'aux galettes micro-canaux. Les ions sont ainsi détectés les uns après les autres selon leur masse. En mode réflectron,¹⁵ la zone de vol comprend également un miroir électrostatique qui permet de réfléchir les ions. Cela améliore notablement la résolution de l'appareil en corrigeant la dispersion initiale d'énergie cinétique et en allongeant le temps de vol, pour une même taille d'analyseur. Le réflectron fonctionne comme un miroir électrostatique, où les ions sont d'abord freinés par un premier champ à l'entrée du miroir puis réfléchis dans un champ électrique uniforme dans le fond du miroir ; les ions les plus rapides s'enfonçant plus loin dans le miroir que les plus lents. Une relation permet de définir les paramètres électrostatiques de la source et du miroir en fonction de la position du détecteur. Leurs paramètres peuvent ainsi être ajustés pour permettre à des ions créés en des points différents d'arriver ensemble sur le détecteur (condition de focalisation spatiale). Le spectromètre employé est capable de séparer de manière efficace des ions ayant une différence m/z d'au moins 1, avec une résolution en masse d'environ 500.

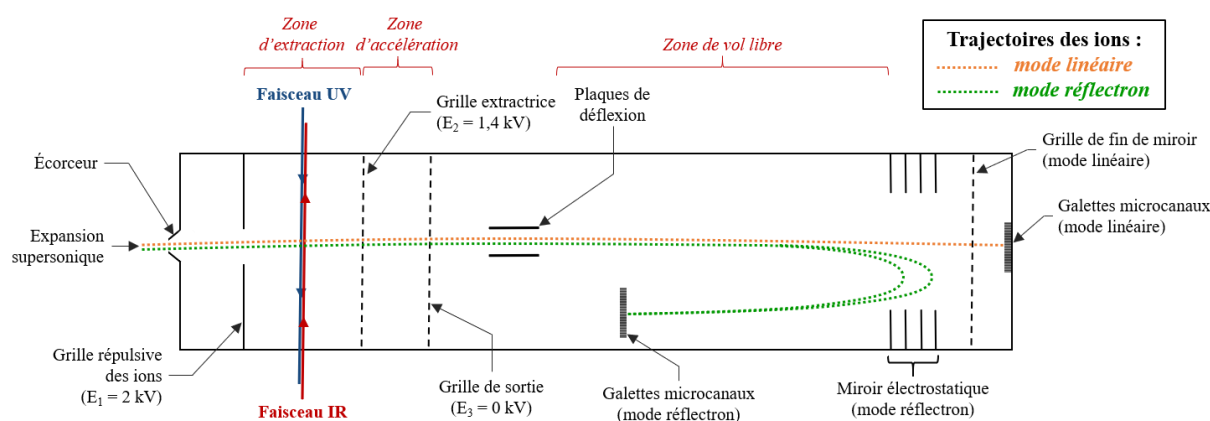


Figure 2.10 – Schéma de principe du spectromètre de masse à temps de vol.

Un des avantages majeurs du spectromètre de masse à temps de vol est de détecter les ions en fonction de leur temps de vol qui dépend de leur masse. Cette propriété permet de distinguer le système d'intérêt des autres systèmes moléculaires présents dans la détente supersonique sans avoir besoin d'une purification préalable de l'échantillon, ou encore de caractériser les fragments éventuellement produits lors de l'excitation du système par le laser UV.

2.3.5 Mise en œuvre expérimentale

Après leur vaporisation par le laser de désorption, les paires d'ions sont entraînées dans le jet supersonique. Un écorceur permet ensuite de sélectionner la partie centrale qui est la plus froide du nuage moléculaire. Les systèmes passant au travers de l'écorceur entrent dans la zone d'extraction, où ils peuvent interagir avec les différents faisceaux laser (Figure 2.11).

Lors des expériences d'ionisation résonante à deux photons IR2P, le faisceau UV traverse le jet moléculaire. Les paires d'ions peuvent absorber ce rayonnement et sont alors excitées et ionisées. Ce paquet de photoions est ensuite extrait de cette zone et accéléré pour voler jusqu'au détecteur du spectromètre de masse à temps de vol.

Pour les expériences de double résonance IR-UV, deux paquets de photoions (A et B) de même rapport m/z sont formés à des endroits différents dans la zone d'extraction (Figure 2.11). Le faisceau IR entrant dans cette zone recouvre spatialement le faisceau UV incident au niveau du jet moléculaire. Les paires d'ions peuvent interagir avec le rayonnement IR, puis être excitées et ionisées par le faisceau UV incident, créant un premier paquet de photoions A. Le faisceau UV incident sortant de la zone d'extraction est réfléchi par un prisme de renvoi pour entrer de nouveau dans la zone d'extraction, mais en aval des faisceaux IR et UV incident. Un second paquet de photoions B est formé par les paires d'ions qui absorbent ce faisceau UV réfléchi.

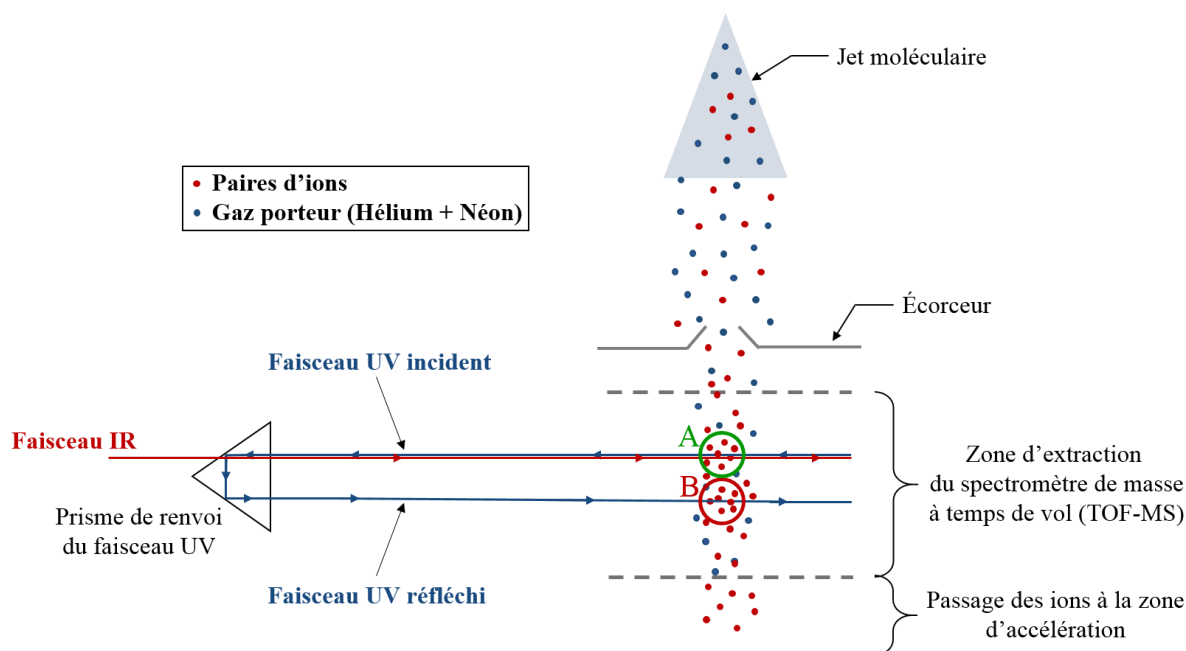


Figure 2.11 – Schéma illustrant la formation de deux paquets de photoions A et B (dispositif vu de haut). A correspond au premier paquet de photoions formé suite à l'absorption des rayons IR par des paires d'ions et leur ionisation par le faisceau UV incident. B est le second paquet de photoions formé à partir de l'interaction des paires d'ions avec le faisceau UV réfléchi.

Dans les conditions de focalisation spatiale de Wiley-McLaren,¹⁶ les deux paquets de photoions ayant le même rapport m/z arrivent au même instant sur les galettes de micro-canaux, ce qui ne permet pas distinguer leur signal respectif. Les potentiels appliqués aux différentes électrodes sont donc définis pour se placer légèrement en dehors de ces conditions de focalisation. Les deux paquets de photoions sont alors séparés de quelques centaines de nanosecondes pour un temps de vol de quelques dizaines de microsecondes, ce qui est suffisant pour résoudre leurs signaux sur le spectre de masse. La normalisation du signal A par rapport au nombre de paires d'ions formées dans chaque impulsion de gaz, correspondant au signal B, permet de s'affranchir des variations tir-à-tir, et ainsi améliorer la sensibilité de la mesure.

2.3.6 Synchronisation

Les chaînes lasers utilisées fonctionnant en régime impulsionnel, il est nécessaire de synchroniser l'ensemble des éléments du dispositif expérimental. Ainsi, un temps de référence ($t = 0$ ns) est défini par un générateur d'impulsions synthétisées, c'est l'horloge maître. Un second générateur d'impulsions retardées assure la synchronisation des différents éléments. Plusieurs délais critiques sont alors définis :

Le premier délai contrôle l'intervalle de temps entre l'ouverture de la vanne, libérant le jet de gaz He/Ne, et le déclenchement du laser de désorption permettant de vaporiser l'échantillon.

Ce délai permet de définir la zone d'ensemencement du jet de gaz par les espèces vaporisées afin de les refroidir efficacement.

Un second délai permet d'ajuster temporellement le déclenchement de l'impulsion provenant du laser UV par rapport à l'impulsion du laser de désorption. Il dépend du délai nécessaire au nuage moléculaire ensemencé par la désorption pour atteindre la zone d'excitation par le laser UV, et donc de la vitesse du jet supersonique (essentiellement contrôlée par la nature du gaz porteur).

Enfin pour les expériences de double résonance IR-UV, un troisième délai permet de déclencher l'impulsion du laser pompe IR avant celle du laser sonde UV. Ce délai fixe est de l'ordre de 20 ns entre les faisceaux IR et UV.

2.3.7 Acquisition

L'acquisition des données expérimentales ainsi que le pilotage externe des différents instruments est effectué via un logiciel d'acquisition développé par l'équipe en langage *LabVIEW*.¹⁷

Le signal généré par les galettes de micro-canaux lors de la détection des ions est envoyé sur un oscilloscope numérique interfacé avec un ordinateur. Toutefois, la vitesse de transfert d'un spectre de masse complet entre l'oscilloscope et l'ordinateur est assez faible devant la fréquence de répétition des tirs lasers. Lors de l'acquisition des spectres électroniques ou vibrationnels, une moyenne du signal sur 30 à 100 tirs est réalisée directement par l'oscilloscope et permet d'augmenter efficacement le rapport signal-sur-bruit sans saturer les communications avec l'ordinateur. Le spectre de masse moyenné est ensuite intégré par le logiciel d'acquisition sur plusieurs intervalles de temps de vol définis par des portes d'intégration (Figure 2.12). Ces dernières permettent de mesurer simultanément les intervalles relatifs aux temps de vol des ions étudiés (parent et fragments). Pour chaque porte d'intégration sélectionnée, une seconde est définie à proximité, où aucun ion n'est observé. Ce signal sert de référence de ligne de base en absence de signal ; il est ainsi systématiquement soustrait du signal d'ions. Les différents signaux sont accumulés automatiquement à chaque changement de longueur d'onde afin d'obtenir une allure spectrale moyennée et moins bruiteuse sur l'ensemble du spectre.

Pour les expériences de double résonance IR-UV, les signaux d'ions correspondant aux deux paquets de photoions, A recevant les rayonnements IR et UV, et B qui reçoit uniquement le rayonnement UV, sont sélectionnés par deux portes d'intégration sur des intervalles proches mais distincts (voir Figure 2.12, gauche). Une troisième porte est définie à proximité pour servir de référence à la ligne de base. Ce signal permet de corriger la ligne de base des signaux d'ions A et B par soustraction. Les signaux A et B n'ont pas forcément la même intensité, car ils peuvent correspondre à des zones un peu différentes de la région ensemencée. Afin de s'affranchir des différences d'intensité des signaux d'ions produits, le signal du paquet B est également normalisé par l'intensité du signal de A hors résonance. Le rapport entre le signal du paquet B et celui de A permet de déterminer un taux de dépopulation relative entre les deux paquets d'ions (Figure 2.12, droite). Ce taux de dépopulation vaut 0 hors résonance, et 1 pour une dépopulation totale en résonance (saturation). Cette opération permet ainsi de minimiser

les fluctuations tir-à-tir du signal dues aux variations à court terme des conditions de désorption, notamment l'usure de la surface de la tablette, et d'obtenir un signal positif lorsque les photons IR sont en résonance avec le paquet d'ions A (Figure 2.12, droite).

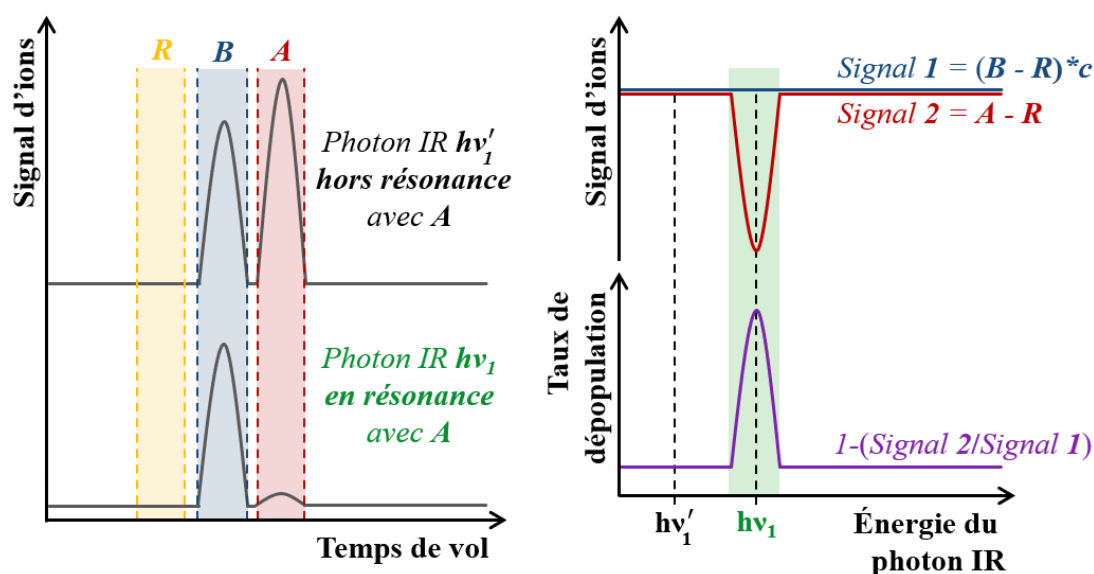


Figure 2.12 – Schéma du principe d'acquisition et du traitement des signaux lors des expériences de double résonance IR-UV. Le graphique de gauche montre un spectre de masse pour des photoions de même m/z , le paquet A a reçu les rayonnements IR et UV, et le paquet B a reçu uniquement le rayonnement UV. Le graphique de droite présente les signaux d'ions A et B corrigés par le signal de référence mesuré sur la porte d'intégration R, servant de ligne de base. Le signal de B est également normalisé par un coefficient en fonction de l'énergie du photon IR. Le rapport de ces signaux correspond à un taux de dépopulation.

2.4 Autres dispositifs expérimentaux utilisés

2.4.1 Pour l'étude des paires d'ions chargées

L'étude sur la spectroscopie de paires d'ions chargées a été réalisée grâce au dispositif expérimental de l'équipe du Professeur Masaaki FUJII (Tokyo Institute of Technology, Yokohama, Japon). Leur dispositif permet d'étudier des systèmes chargés isolés et hydratés en phase gazeuse par spectroscopie.^{18,19}

Ce dispositif expérimental est composé de différents éléments. La source d'ionisation électrospray (ESI) permet de former les ions en phase gazeuse ; ils sont ensuite dirigés au travers du dispositif par les guides d'ions et le déflecteur. Le spectromètre de masse quadrupolaire (Q-MS) permet de sélectionner les ions selon leur rapport m/z , les trappes ioniques linéaire (LIT) et quadrupolaire (QIT) les piègent, afin de former des agrégats. Enfin, le spectromètre de masse à temps de vol (TOF-MS) permet la détection des ions (voir Figure 2.13).

Dans la suite de ce paragraphe, seules la source d'ionisation électrospray (ESI) et la trappe à ions quadrupolaire (QIT) sont présentées en détails. Pour finir, le fonctionnement général du dispositif expérimental est expliqué dans le cas des paires d'ions chargées d'acétate d'alcalino-terreux ($[AcO^-, M^{2+}]$; $M = Ca$ et Ba) qui sont les systèmes sur lesquels j'ai travaillé.

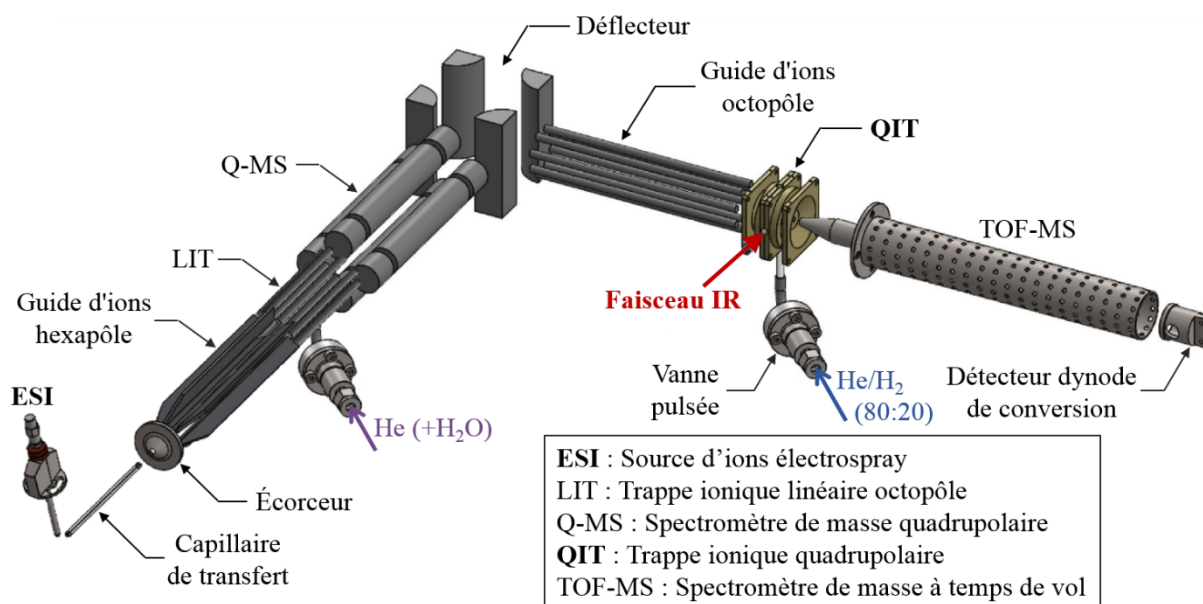


Figure 2.13 – Schéma général du dispositif expérimental.

2.4.1.1 Source d'ionisation électrospray ESI

La production de paires d'ions chargées en phase gazeuse est réalisée grâce à une source d'ionisation électrospray (*Bruker*). Son principe est le suivant :

Tout d'abord, une solution électrolytique contenant les composants des espèces à étudier (1.10^{-4} M) dans du méthanol est introduite dans un capillaire (voir Figure 2.14). L'application d'un champ électrique à la pointe du capillaire provoque une accumulation de charges positives à la surface du liquide. Sous l'effet des mouvements de ces charges et de la tension de surface à la sortie du capillaire, le liquide se déforme jusqu'à prendre la forme d'un cône, nommé cône de Taylor. Dès que les interactions coulombiennes entre charges positives dépassent la tension de surface du liquide, le cône se rompt pour former des gouttelettes hautement chargées. Leur diamètre est de l'ordre du micromètre. Ces gouttelettes subissent alors une évaporation partielle du solvant, ce qui concentre les charges à la surface. Les forces de répulsion coulombiennes sont toujours en compétition avec les forces de cohésion qui maintiennent la gouttelette (limite de Rayleigh). Lorsque cette limite est dépassée, les gouttelettes explosent (explosion coulombienne). Deux mécanismes complémentaires sont principalement reconnus, le modèle des charges résiduelles (CRM)²⁰ et le modèle de l'évaporation ionique (IEM).²¹ Jusqu'à l'évaporation totale du solvant, les explosions se succèdent pour obtenir finalement des paires d'ions positives et désolvatées, c'est-à-dire isolées, en phase gazeuse (Figure 2.14).

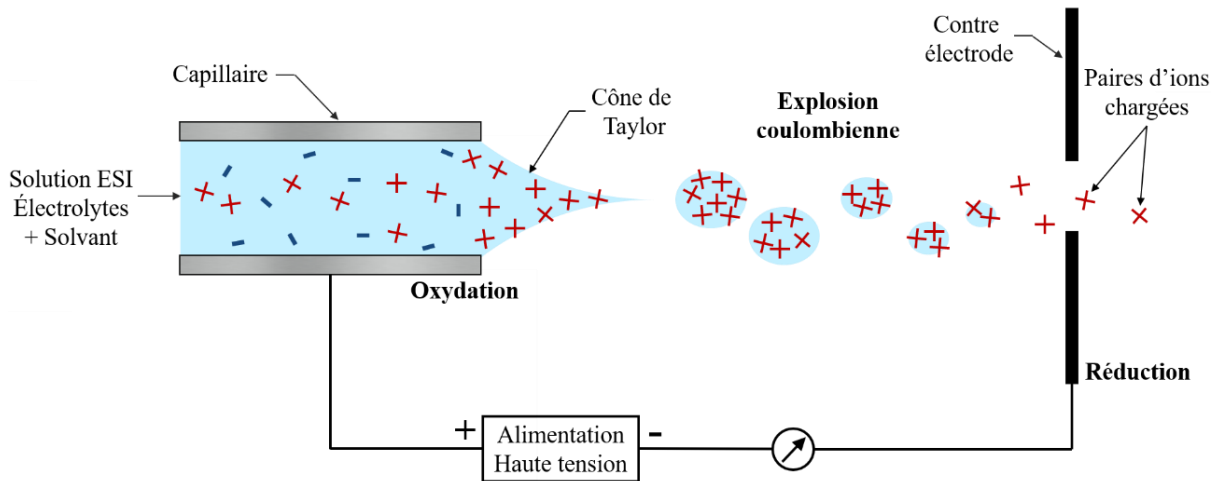


Figure 2.14 – Schéma de principe de la source d'ionisation électrospray.

2.4.1.2 Trappe à ions quadrupolaire QIT

La trappe ionique quadrupolaire ou QIT est constituée d'une électrode annulaire et de deux électrodes chapeaux de section hyperbolique (Figure 2.15). Les ions entrent par l'une des électrodes chapeaux. Une tension f_0 , superposition d'une tension continue et d'une tension alternative, est alors appliquée sur l'électrode annulaire. Sur les électrodes chapeaux, la tension est en général nulle. Il en résulte un champ électrique présentant des composantes variables sur les trois directions de l'espace, qui piège les ions en fonction de leur rapport m/z sur une trajectoire en trois dimensions dont les projections dans les plans xy , xz et yz sont en forme de huit. Le mouvement des ions dans ce champ électrique est décrit par l'équation de Mathieu sous la forme :

$$\frac{d^2}{d\xi^2} + (a_u - 2q_u \cos 2\xi)u = 0 \quad (1)$$

où, u représente les coordonnées dans les directions x , y , et z . a_u et q_u sont des paramètres de stabilité dimensionnelle, dépendant des tensions appliquées. ξ est un paramètre égal à $\Omega t/2$ avec Ω , la fréquence angulaire du potentiel électrique appliqué sur l'électrode annulaire.

La solution de cette équation est capable de décrire les régions stables et instables pour un ion de rapport masse sur charge donné. En fonction du potentiel électrique appliqué et de leur rapport m/z , les ions peuvent être piégés ou expulsés de la trappe vers le détecteur.

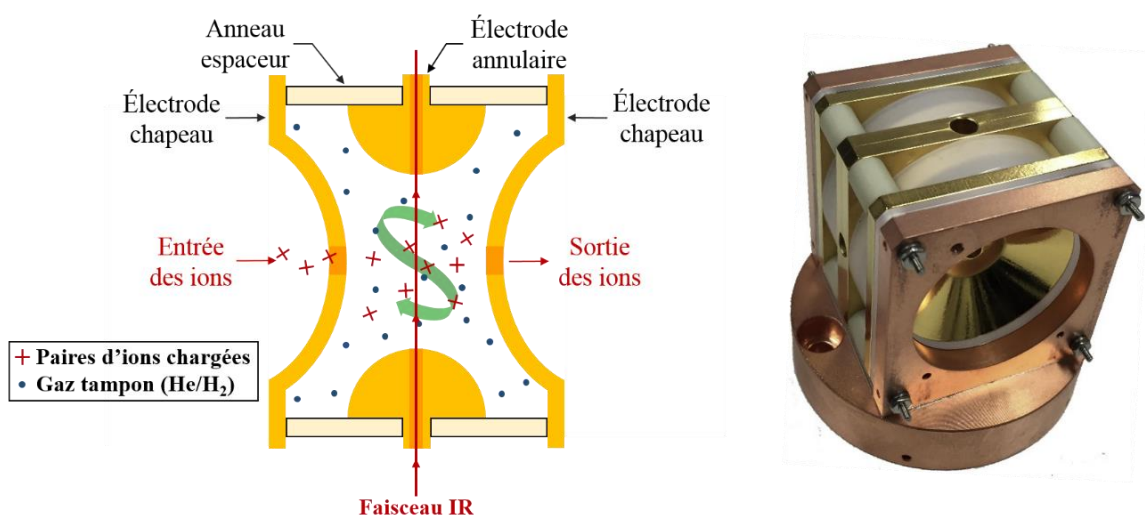


Figure 2.15 – Schéma de principe et photographie de la trappe à ions quadrupolaire.

Au centre de la trappe, les ions sont confinés dans un espace assez petit (environ 1 cm^3). Les ions de même charge se repoussent mutuellement par interaction coulombienne, et par conséquent leurs trajectoires s'allongent. Un gaz tampon He/H₂ (80:20) est donc introduit dans la trappe par une vanne pulsée (*General Valve*), ce qui réduit leur vitesse, mais également permet de former des agrégats d'hydrogène avec les paires d'ions hydratées ou non ($[\text{AcO}^-, \text{M}^{2+}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n \cdot a\text{H}_2$). Les systèmes piégés sont refroidis (10 K) grâce à une tête cryogénique (*Sumitomo*). De plus, la trappe est en cuivre, ce qui permet un refroidissement efficace. Un laser IR passe au travers de la trappe par l'électrode annulaire afin de réaliser la spectroscopie vibrationnelle des systèmes piégés.

2.4.1.3 Mise en œuvre expérimentale

Les expériences débutent par la mise en phase gazeuse des paires d'ions étudiées grâce à la source d'ionisation électrospray (ESI) (Figure 2.14). Les ions sortent du capillaire de transfert et passent à travers l'écorceur pour arriver dans un hexapôle qui les guide jusqu'à la trappe d'ion linéaire (LIT) (voir Figure 2.13). Les ions peuvent alors être piégés dans cet octopôle qui est refroidi (90-180 K) par une tête cryogénique (*Sumitomo*). Un gaz (He) est introduit pour réduire l'énergie cinétique des ions piégés. De plus, un peu de vapeur d'eau peut être ajouté au gaz afin de former des agrégats avec les paires d'ions ($[\text{AcO}^-, \text{M}^{2+}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$). Ces systèmes sont ensuite expulsés dans un spectromètre de masse quadrupolaire (Q-MS). Ce dernier permet de sélectionner un système considéré grâce à son rapport m/z et ainsi définir le nombre de molécules d'eau n dans l'agrégat, allant de 0 à 8. Les ions sélectionnés sont dirigés par un déflecteur vers un guide d'ions octopôle, ce qui réduit leur énergie et permet d'éliminer les systèmes neutres présents. Les ions entrent alors dans une trappe ionique quadrupolaire (QIT) et sont piégés (Figure 2.15).

Dans la trappe à basse température, les ions forment des agrégats de taille variable avec les molécules d'hydrogène du gaz tampon ($[\text{AcO}^-, \text{M}^{2+}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n \cdot a\text{H}_2$, $a = 0-8$). Un oscillateur paramétrique optique (OPO) pompé par un laser Nd:YAG à 10 Hz (0,5-1,3 mJ par impulsion)

permet alors de mesurer la signature vibrationnelle des paires d'ions dans les agrégats par la technique de spectroscopie de photodissociation IR (IRPD). Lorsque le système étudié est en résonance avec les photons IR, son excitation vibrationnelle est suivie par une redistribution vibrationnelle rapide qui entraîne la dissociation de l'agrégat $[\text{AcO}^-, \text{M}^{2+}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n \cdot a\text{H}_2$, notamment la perte des espèces les moins liées à savoir les molécules de dihydrogène. Après leur interaction avec le laser IR, les ions sont expulsés de la trappe QIT dans un spectromètre de masse à temps de vol (TOF-MS) en mode linéaire et sont enfin détectés par un détecteur à dynode de conversion. Le spectre IR est obtenu via le signal d'ions parent et d'ions fragment en fonction de la fréquence du laser IR et correspond au rendement de fragmentation $R = I_f / (I_p + I_f)$, où I_f et I_p sont respectivement les abondances des ions fragment et parent. Tous les spectres mesurés sont normalisés par l'intensité du laser IR.

2.4.2 Pour l'étude des paires d'ions en solution

Ce dernier dispositif a été employé afin d'étudier les paires d'ions en solution dans un micro-jet liquide par rayons X. Les expériences ont été réalisées au synchrotron SOLEIL dans le cadre d'un projet en collaboration avec le Docteur Denis CÉOLIN sur la ligne de lumière GALAXIES.

L'objectif de cette étude est d'appliquer la technique *FZRET* (*Far-Zone Resonant Energy Transfer*) à des paires d'ions ($[\text{Cl}^-, \text{K}^+]$ et $[\text{AcO}^-, \text{K}^+]$) en solution. La technique *FZRET* récemment développée à la ligne de lumière GALAXIES²² offre l'opportunité d'accéder aux distributions de distance cation-anion au sein de paires d'ions. Le dispositif utilisé comporte deux parties principales : le système de micro-jet et le spectromètre d'électrons. Ces deux éléments sont décrits plus en détail dans la suite. Le dispositif est installé sur la station HAXPES de la ligne GALAXIES, dont les caractéristiques techniques sont présentées dans le tableau suivant (Tableau 2.1). La gamme d'énergie disponible (2,3-12 keV) permet d'obtenir des électrons de plusieurs keV capables de pénétrer le liquide, et donc de renseigner des phénomènes ayant lieu au cœur du micro-jet.

Tableau 2.1 – Tableau des caractéristiques techniques de la ligne GALAXIES.

Gamme en énergie	2,3-12 keV
Résolution	ΔE entre 100 meV et 1 eV à 8 keV
Source	Onduleur U20 sous vide
Polarisation	Linéaire (H) ; lame 1/4 d'onde : linéaire (V) et circulaire
Taille du faisceau	20 (V) x 80 (H) μm^2 en mode standard
Optique	Monochromateur 2-cristaux à sortie fixe (Si 111); monochromateur de haute résolution à 4 cristaux (220 asymétrique (9deg) et asymétrique) ; miroirs de collimation et de focalisation
Flux	$1,5 \times 10^{12}$ ph/s (foc. standard), 5×10^{11} (micro-foc.) à 8 keV
Détection	Diodes Si, CCD
Instrument	HAXPES : Analyseur d'électron haute énergie / haute résolution (30 meV à 12 keV) <i>SCIENTA EW4000</i>

2.4.2.1 Principe du *FZRET*

Le transfert d'énergie par résonance (*RET*, *Resonant Energy Transfer*) se produit lorsqu'un donneur excité électroniquement transfère son énergie à un accepteur. Ce processus constitue le principal mécanisme d'échange d'énergie dans les systèmes allant des chromophores dans les matériaux cristallins, aux protéines fluorescentes. Dans le domaine UV-visible, le *RET* est régi par le mécanisme dit de Förster²³ et fournit un outil analytique pour estimer la distance entre un chromophore donneur et un chromophore accepteur. Cependant, le *RET* peut également se produire après photoionisation dans la région des rayons X durs, constituant un phénomène de zone lointaine (dit de *Far-Zone*). Cette technique a déjà été utilisée pour étudier des échantillons de gaz ou de solides/poudres.^{24,25}

Le principe du *FZRET* est le suivant. Un atome donneur D est ionisé en couche interne par des rayons X. Cet atome va alors se relaxer en émettant des rayons X, qui peuvent être ensuite absorbés par un atome accepteur A (Figure 2.16). Ce dernier peut ainsi être ionisé à son tour, mais dans ce cas il baigne dans le champ coulombien créé par le trou de l'atome donneur ionisé D^+ , ce qui entraîne un déplacement de son potentiel d'ionisation $I_{I_s}^0$ tel que $I_{I_s} = I_{I_s}^0 + K/R$, où K/R correspond à l'énergie de Coulomb avec R est la distance entre donneur et accepteur (D-A) (Figure 2.16). Ce déplacement du seuil d'ionisation est alors accessible par la mesure de l'énergie cinétique du photoélectron correspondant à l'ionisation de A, et donne accès à la distribution des distances D-A.

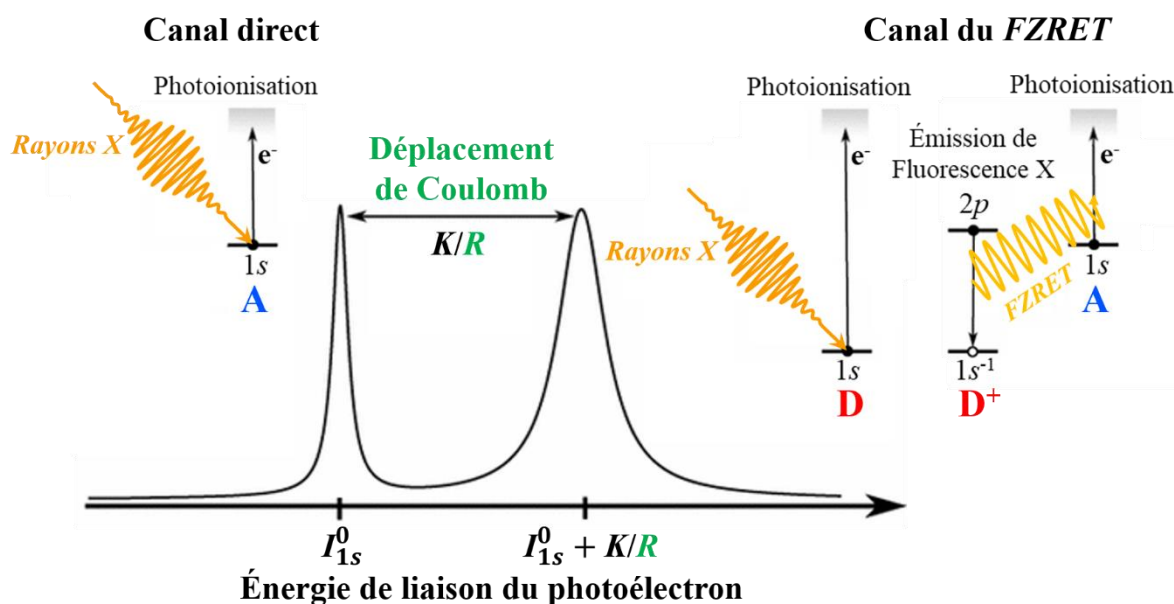


Figure 2.16 – Schéma de principe de la technique de FZRET permettant de déterminer la distance R entre un atome donneur D et un atome accepteur A .

2.4.2.2 Système de micro-jet

Le système de micro-jet est composé d'une pompe HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*) couplé à un dégazeur, qui fait circuler à une pression d'environ 6 bars une solution contenant des paires d'ions dans un tube capillaire qui débouche dans une enceinte sous vide. Les solutions aqueuses étudiées sont préparées en mélangeant des sels purs (pureté 99%) avec de l'eau désionisée. La solution circule ainsi jusqu'à un capillaire en verre dont le diamètre est d'environ $25 \mu\text{m}$ (Figure 2.17). Un micro-jet liquide se forme alors à la sortie du capillaire. Ce système de micro-jet est placé dans un tube à pompage différentiel, utilisé pour isoler le plus possible l'analyseur d'électrons de la source de liquide qui s'évapore. Le micro-jet est collecté par un receveur (catcher), qui recueille le liquide et l'extrait de la chambre à vide par pompage primaire. La pression à l'intérieur du tube à pompage différentiel est maintenue autour de 2×10^{-5} mbar grâce à un système de pompage efficace (pompe turbo et piège à azote liquide), ce qui permet d'obtenir une pression dans la chambre du spectromètre d'électrons bien inférieure à 10^{-5} mbar.

Le faisceau de rayons X frappe le micro-jet liquide perpendiculairement. Des expériences d'ionisation directe (*XPS*, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) ou de FZRET peuvent alors être réalisées. Des électrons sont émis par le liquide dans toutes les directions (Figure 2.17). Seuls les électrons passant à travers l'écorceur situé à environ 1 mm du jet pourront sortir du tube, pour entrer dans le spectromètre d'électrons.

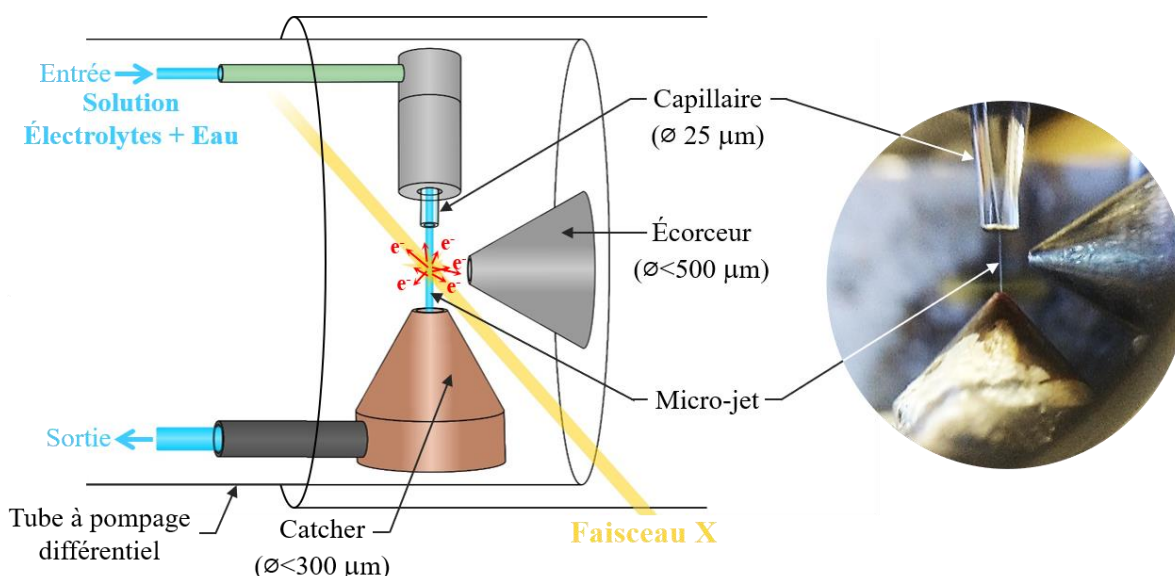


Figure 2.17 – Schéma du système de micro-jet dans le tube à pompage différentiel.

2.4.2.3 Le spectromètre d'électrons

Le spectromètre d'électrons utilisé est composé d'un système de lentilles électromagnétiques, d'un analyseur hémisphérique haute énergie et haute résolution, et d'un détecteur. À la sortie de l'écorceur, les photoélectrons circulent dans le système de lentilles électromagnétiques (Figure 2.18). Ces lentilles permettent de collecter et focaliser à l'entrée des hémisphères les électrons passant par l'écorceur dans un angle solide bien défini. Après le système de lentilles électromagnétiques, les électrons subissent une dernière opération de filtrage en traversant la fente d'entrée de l'analyseur. Ce dernier permet de sélectionner les photoélectrons selon leur énergie cinétique.

Seuls les électrons qui entrent dans l'analyseur avec une énergie dans l'intervalle $[E_p - \Delta E/2, E_p + \Delta E/2]$ sont transmis. E_p et ΔE sont respectivement l'énergie de passage et la résolution en énergie de l'analyseur. Cet analyseur est constitué de deux hémisphères positionnés de façon concentrique avec respectivement un rayon interne R_1 et externe R_2 . Lorsque le potentiel de l'hémisphère interne $-V_1$ et celui de l'hémisphère externe $-V_2$ sont fixés, un champ électrique normal à la surface des hémisphères se forme. Le rapport des deux potentiels V_0 correspond à la médiane équipotentielle entre les deux hémisphères. Ce champ électrique permet de disperser la trajectoire des photoélectrons en fonction de leur énergie cinétique. La relation entre le potentiel V_0 et l'énergie de passage E_p est donnée par la formule suivante :

$$eV_0 = E_p \left(\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2} \right) \quad (2)$$

avec e la charge de l'électron.

Lors des expériences, l'énergie de passage E_p de l'analyseur est maintenue constante. Le potentiel appliqué au système de lentilles d'entrée est modifié en fonction de l'énergie cinétique des photoélectrons détectés. Le choix de l'énergie de passage ainsi que la largeur des fentes

jouent un rôle important sur la qualité du spectre enregistré, car ces paramètres définissent la résolution en énergie ΔE . Si la différence en énergie de deux pics, correspondant chacun à un environnement chimique différent, est inférieure à la résolution ΔE , il est alors difficile de les différencier et l'information sur ces deux environnements peut être perdue.

Enfin, les électrons sont détectés en fonction de leur énergie cinétique et comptés grâce à une galette multi-canaux couplée à un détecteur CCD (Figure 2.18).

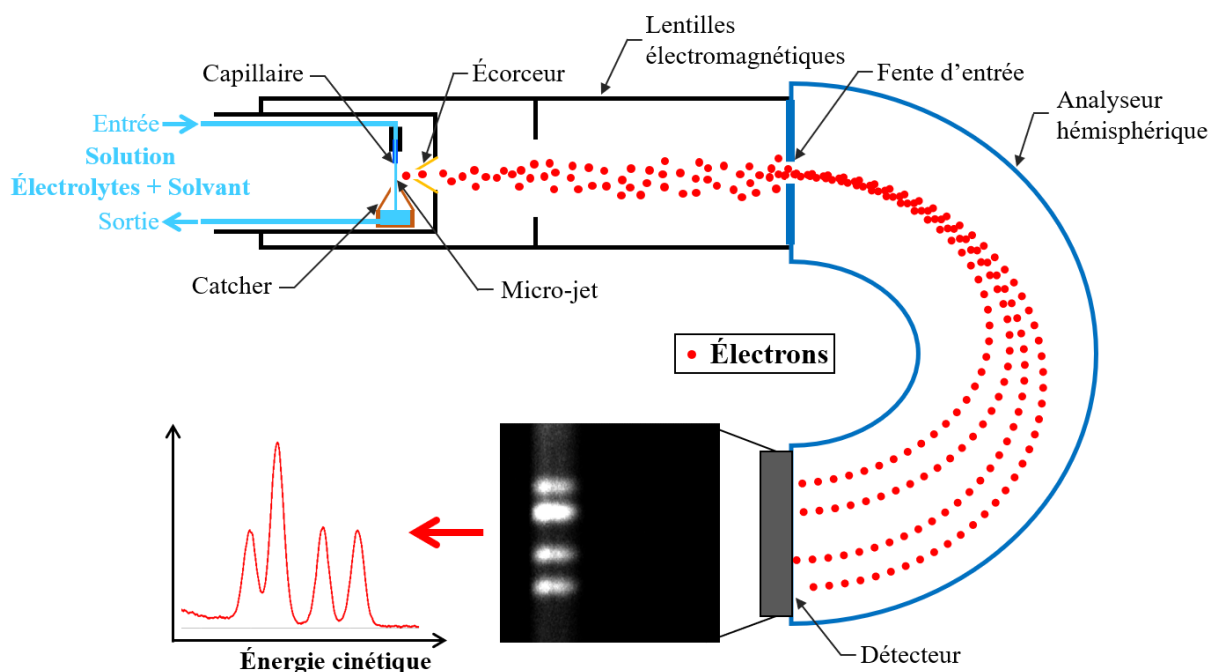


Figure 2.18 – Schéma présentant le spectromètre d'électrons du dispositif HAXPES.

2.5 Méthodes théoriques

Les systèmes étudiés en phase gazeuse et en solution sont assez flexibles, avec plusieurs degrés de liberté, et peuvent ainsi former différentes structures. Les paires d'ions étudiées en phase gazeuse possèdent notamment une chaîne carbonée flexible qui permet, selon sa longueur, différents agencements du cation par rapport à l'anion. En solution, les ions peuvent former plusieurs types de paires d'ions (CIP, SIP et SSIP), comme illustré dans la Figure 1.2 du Chapitre 1. Il est donc nécessaire d'explorer l'espace conformationnel de ces systèmes afin d'identifier les conformations les plus stables qui correspondent en général aux conformations observées expérimentalement. En solution, vu la complexité des systèmes, ces explorations de l'espace conformationnel sont réalisées en utilisant une méthode globale de recherche des minima et un champ de force afin, dans un premier temps, d'identifier les différents bassins d'attraction des surfaces d'énergie potentielle de ces systèmes. Les structures sélectionnées au cours de cette première étape sont ensuite optimisées localement à un niveau de calcul plus sophistiqué, c'est-à-dire, en utilisant une méthode de chimie quantique. En phase gazeuse, l'exploration de l'espace conformationnel est faite « à la main », et les structures sont

directement optimisées localement par une méthode de chimie quantique. Les fréquences harmoniques, ainsi que d'autres paramètres tel que l'enthalpie libre et le champ électrique, peuvent alors être calculées à ce même niveau de calcul. Les différentes étapes de la démarche théorique adoptée seront expliquées dans ce paragraphe. Les résultats obtenus pourront alors être comparés aux données expérimentales permettant la caractérisation des paires d'ions.

Les différentes méthodes théoriques employées pour cette étude ont été choisies afin de reproduire correctement les structures de l'ensemble des conformations des paires d'ions étudiées. Dans les systèmes étudiés en phase gazeuse ou en solution, la structure est gouvernée par deux types d'interaction : les interactions covalentes (ou interactions liées) et les interactions non-covalentes (ou interactions non-liées). Les interactions non-covalentes peuvent être intramoléculaires ou intermoléculaires, contrairement aux covalents qui ne sont qu'intramoléculaires. Ces interactions peuvent s'exprimer en fonction de plusieurs forces fondamentales : les forces d'attraction électrostatiques entre cation-anion (forces de Coulomb), charge-dipôle permanent, charge-quadrupôle, dipôles permanents (forces de Keesom), les interactions entre un dipôle permanent et un dipôle induit (forces de Debye, polarisation), les interactions entre dipôles instantanés (forces de London ou de dispersion) et les interactions répulsives.²⁶ Les structures formées par les paires d'ions sont ainsi définies par l'ensemble des interactions qui contribuent à leur équilibre. Il est donc nécessaire de choisir des méthodes qui décrivent le plus précisément possible et de manière équilibrée l'ensemble de ces interactions, afin d'obtenir des structures correctes.

2.5.1 Exploration conformationnelle des paires d'ions

2.5.1.1 Les paires d'ions isolées

Les systèmes étudiés en phase gazeuse possèdent une chaîne carbonée dont la longueur varie : les phénylacétates d'alcalin ($C_6H_5-CH_2-COO^-,M^+$), les benzylacétates d'alcalin ($C_6H_5-(CH_2)_2-COO^-,M^+$) et les phénylbutyrates d'alcalin ($C_6H_5-(CH_2)_3-COO^-,M^+$). Au niveau de chaque liaison simple C-C, une rotation de la chaîne est possible (voir Figure 2.19). Ainsi, plus la chaîne latérale, e.i. la chaîne carbonée et le groupe ionique ($-(CH_2)_n-COO^-,M^+$), est longue plus le nombre de conformères est important. De plus, les métaux alcalins étudiés possèdent des rayons ioniques différents ($Li^+=76 < Na^+=102 < K^+=138 < Rb^+=152 < Cs^+=167$ pm)²⁷ ainsi que des polarisabilités différentes ($Li^+=0,029 < Na^+=0,179 < K^+=0,830 < Rb^+=1,40 < Cs^+=2,42$ 10^{-24} cm³),²⁸ ce qui peut influencer sur la position du cation par rapport au groupement carboxylate notamment via les termes d'énergie électrostatique et de polarisation. L'orientation de la chaîne latérale et la nature du cation sont les deux paramètres variables de cette étude, permettant à ces systèmes d'adopter différentes conformations.

Ces paramètres étant en nombre réduit, une exploration manuelle selon les degrés de liberté les plus pertinents est suffisante pour trouver toutes les conformations possibles. Les rotations de la chaîne carbonée ont ainsi été explorées en définissant différents angles de torsions (Figure 2.19, gauche). D'après la théorie de la VSEPR (*Valence Shell Electron Pair Repulsion*),²⁹ les carbones d'hybridation sp^3 de la chaîne peuvent former des conformations *anti* à 180° ou

gauche à $\pm 60^\circ$. Le carbone sp^2 du carboxylate peut lui produire des conformations périplanaires autour de 180° et clinales autour de 90° (Figure 2.19, droite).

Pour tous les systèmes étudiés, les différentes structures sont générées manuellement avec le logiciel *ChemBio3D*.³⁰ Une optimisation de ces conformations à un niveau de calcul précis, i.e. utilisant une méthode chimie quantique, permet alors de savoir si elles correspondent bien à des minima sur la surface d'énergie potentielle.

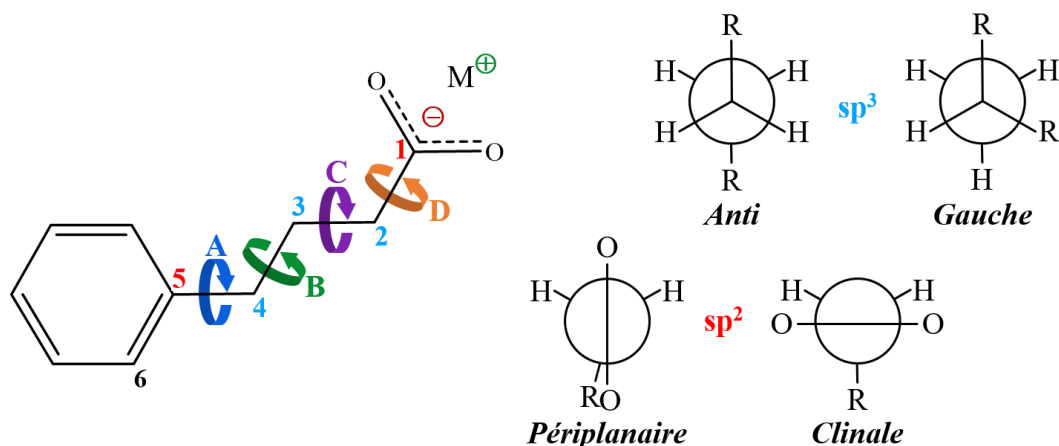


Figure 2.19 – Schéma présentant à gauche les angles dièdres A, B, C et D considérés lors de l'exploration conformationnelle des paires d'ions de phénylbutyrate d'alcalin. À droite, figurent les différentes conformations des carbones hybridés sp^2 et sp^3 , en représentation de Newman.

2.5.1.2 Les paires d'ions en solution

Pour l'étude des paires d'ions en solution, nous avons opté pour un modèle d'agrégat, constitué d'une paire d'ions d'acétate d'alcalin et de molécules de solvant explicites, $[\text{AcO}^-, \text{M}^+] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$, avec $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ et Cs . Les agrégats étudiés sont construits à partir d'une boîte d'eau dans laquelle une paire d'ions d'acétate d'alcalin est placée au centre. La boîte a été créée avec le logiciel *TINKER*,³¹ et possède une densité d'environ 1,02 correspondant à la densité d'une solution de concentration d'environ 0,4 M. La boîte a ensuite été optimisée en utilisant le champ de force polarisable *AMOEB*,³²⁻³⁵ dans des conditions limites périodiques. Les cinq premières couches de solvant autour de la paire d'ions sont sélectionnées pour former un agrégat (Figure 2.20). Ce nombre correspond au nombre minimal de couches de solvant explicite nécessaires, déterminé par des tests préalables,³⁶ pour simuler correctement l'environnement de la paire d'ions et permettre le passage d'un type de paires d'ions à un autre (CIP et SIP par exemple) lors de l'exploration. Afin d'empêcher la dilatation et l'évaporation de l'agrégat durant l'exploration, et donc de conserver la densité typique d'une solution, les deux couches de solvation externes sont gelées.

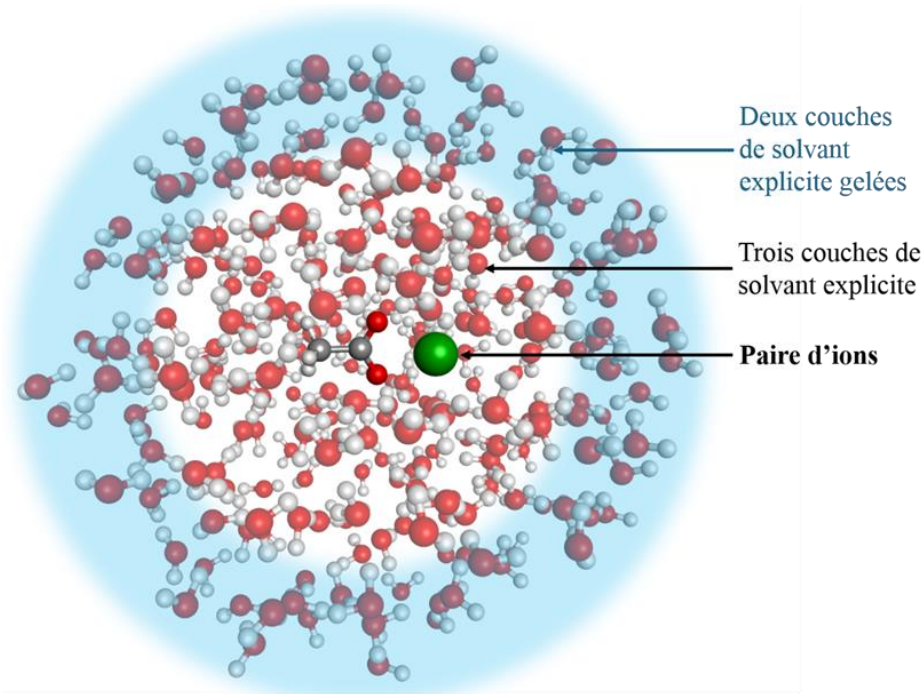


Figure 2.20 – Figure illustrant le modèle d'agrégat étudié $([AcO^-, M^+] \cdot (H_2O)_n)$, $M = Li, Na, K, Rb$ et Cs) pour l'exploration conformationnelle des paires d'ions en solution.

Les agrégats étudiés ayant un très grand nombre de degrés de liberté, l'exploration de la surface d'énergie potentielle est réalisée par simulation Monte-Carlo en utilisant l'algorithme de minimisation biaisé développé par Scheraga³⁷ et le champ de force polarisable *AMOEB*A implémenté dans le logiciel *TINKER*.

L'algorithme utilisé permet de rechercher le minimum global de la surface d'énergie potentielle, mais également les minima locaux de cette surface. À partir d'une structure donnée, l'algorithme génère une chaîne de structures de façon itérative. Une structure est obtenue par déformation de la précédente et est conservée ou non dans la chaîne en fonction du critère de Métropolis.³⁸ Ce processus est défini par deux paramètres, le déplacement maximal des atomes entre deux structures successives (entre 50 pm et 100 pm) et la température d'exploration (autour de 1000 K). Les valeurs de ces paramètres ont été choisies pour explorer efficacement la surface d'énergie potentielle et obtenir une grande diversité de structure. Chaque nouvelle structure est conservée si elle respecte l'un des deux critères suivants : (i) elle possède une énergie plus faible que la précédente, (ii) sa probabilité d'acceptation $e^{-\Delta E/kT}$, où ΔE est la différence d'énergie interne entre la nouvelle structure et la précédente et T est la température d'exploration, est supérieure à un nombre tiré au hasard dans l'intervalle $[0,1[$ via une fonction de génération de nombre aléatoires. Les structures conservées sont alors optimisées localement par la méthode Newton « tronquée »,³⁹ et la chaîne se poursuit.

Le champ de force polarisable *AMOEB*A (*Atomic Multipole Optimized Energetics for Biomolecular Applications*) est développé par Ponder *et al.*^{32,40} *AMOEB*A, initialement développé pour modéliser les protéines et les acides nucléiques, a été choisi car il est également bien adapté à l'étude des appariements d'ions. Le critère « polarisable » est indispensable pour décrire les effets de polarisation différentiels entre ions libres et ions appariés. Ce champ de

force de nouvelle génération permet une description précise des systèmes modélisés grâce à une paramétrisation réalisée via une méthode de chimie quantique.

Pour les interactions liées, les termes entre atomes liés de manière covalente dérivent directement du potentiel MM3 (*molecular mechanics*) d'Allinger^{41,42} :

$$E_{liés} = E_b + E_\theta + E_{b\theta} + E_{oop} + E_{tors} \quad (3)$$

où E_b est la composante d'élongation, E_θ celle de déformation angulaire, $E_{b\theta}$ un terme croisé couplant les deux termes précédents, E_{oop} se réfère au pliage hors du plan (*oop, out of plane*), E_{tors} à la torsion.

Concernant les interactions non-liées, *AMOEBa* se limite aux termes d'énergie électrostatique (E_{elec}), de polarisation (E_{pol}), de dispersion et de répulsion d'échange ; ces deux derniers sont définis au travers du terme de van der Waals (E_{vdw}) :

$$E_{non-liés} = E_{elec} + E_{pol} + E_{vdw} \quad (4)$$

L'énergie électrostatique décrite selon le modèle de multipôles ponctuels est calculée avec des multipôles dérivés jusqu'aux quadrapôles.

Les termes de répulsion d'échange et de dispersion sont décrits dans un formalisme '*buffered 14-7*' proposé par Halgren⁴³ :

$$E_{vdw}(ij) = \varepsilon_{ij} \left(\frac{1,07}{\rho_{ij} + 0,07} \right)^7 \left(\frac{1,12}{\rho_{ij}^7 + 0,12} - 2 \right) \quad (5)$$

où ε_{ij} est la profondeur du puits de potentiel, et $\rho_{ij} = R_{ij}/R_{ij}^0$ avec R_{ij} la distance de séparation entre les atomes i et j , et R_{ij}^0 la distance pour laquelle l'énergie est minimale. Pour les paires d'atomes différents, les règles de combinaison sont données par : $\varepsilon_{ij} = 4\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}/(\sqrt{\varepsilon_{ii}} + \sqrt{\varepsilon_{jj}})^2$ et $R_{ij}^0 = ((R_{ii}^0)^3 + (R_{jj}^0)^3) / ((R_{ii}^0)^2 + (R_{jj}^0)^2)$.

Les paramètres utilisés pour la molécule d'eau et le cation sodium sont ceux développés dans *TINKER* par M.L. Laury *et al.* (ensembles *water14*³⁵ et *amoebapro2013*⁴⁴, et le modèle associé pour Na^+).³⁵ Cependant pour l'anion acétate et les autres cations alcalins étudiées (Li^+ , K^+ , Rb^+ et Cs^+), il n'y a aucun paramètre disponible dans la littérature. Pour chacun des cations alcalins (Li^+ , K^+ , Rb^+ et Cs^+), les paramètres manquants de van der Waals (R_{ii}^0 et ε_{ii}) ont été déterminés en comparant les énergies (moyenne quadratique des différences) *AMOEBa* et *BSSE-MP2/TZVPP*(*électrons de cœur non-gelés*) sur un ensemble de géométries de ($\text{M}^+\cdot\text{H}_2\text{O}$; $\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Rb}$ et Cs), où la distance $\text{M}^+\text{-O}$ et l'angle $\widehat{\text{M}^+\text{OH}}$ varient (Annexes, paragraphe A.4). Concernant l'anion acétate, les paramètres de chaque atome ont été construits à partir des paramètres *amoebapro2013*⁴⁴ déjà disponibles pour les atomes suivants : carbone méthyle ou méthylène, hydrogène méthyle ou méthylène, carbone carboxylate, oxygène carboxylate. La distribution multipolaire multicentrique (un centre par atome) jusqu'au quadrapôle de l'anion acétate a été obtenue en utilisant le programme *GDMA 2.2.1*⁴⁵ grâce à une analyse multipolaire distribuée (*DMA, Distributed Multipole Analysis*) de la fonction d'onde au niveau *MP2/TZVPPD*(*électrons de cœur non-gelés*) exprimée en termes d'orbitales atomiques

gaussiennes (Annexes, paragraphe A.4). Cette analyse a été effectuée sur la géométrie de l'acétate optimisée au niveau *MP2/TZVPPD(électrons de cœur non-gelés)* à l'aide du logiciel *Gaussian 09*.⁴⁶ Des optimisations géométriques de petits agrégats (2 à 4 molécules ou ions) combinant des molécules d'acétate d'alcalin et d'eau ont été réalisées et comparées aux structures optimisées au niveau *RI-B97-D3/dhf-TZVPP* pour ajuster l'ensemble de paramètres définis pour *AMOEB*A et vérifier leur performance. Toutes les optimisations géométriques au niveau du champ de force *AMOEB*A ont été réalisées à l'aide du programme *Newton* inclus dans le logiciel *TINKER*.³¹

2.5.2 Analyse et sélection des structures trouvées

2.5.2.1 Les paires d'ions isolées

Pour les systèmes étudiés en phase gazeuse, le nombre de conformations est assez raisonnable, au regard du temps nécessaire (quelques heures) pour optimiser une conformation. Tous les conformères ont donc été sélectionnés pour ensuite être optimisés par une méthode de chimie quantique.

2.5.2.2 Les paires d'ions en solution

Pour chacun des systèmes étudiés en agrégat, une vingtaine de simulations ont été réalisées à partir d'une même structure de départ. Ces explorations ont fourni un très grand nombre de structures, environ 30000 par système. Un tri de ces structures est donc nécessaire afin d'obtenir les différents bassins d'attraction et d'identifier les différentes familles de structure du paysage conformationnel. Les structures sont triées selon différents critères portant sur les paramètres géométriques suivants :

- La distance entre le cation et l'atome d'oxygène proximal du carboxylate, i.e. la distance $M^+ - O_{\text{carboxylate}}$ la plus petite, qui permet de distinguer les différents types d'appariement d'ions présents (CIP et SIP/SSIP) (Figure 2.21).
- La différence des distances entre le cation et les oxygènes du carboxylate, permettant de déterminer le type de complexation (bidentate ou monodentate) pour les paires CIP et la position du cation par rapport à l'anion pour les autres types de paires (Figure 2.22).
- L'angle dièdre entre le cation et le plan du carboxylate (OCO), qui permet de préciser la position du cation par rapport au carboxylate (plan ou hors plan) (Figure 2.22).
- Le nombre de molécules d'eau en interaction avec les oxygènes du carboxylate ($O_{\text{carboxylate}} - H_{\text{eau}} < 220 \text{ pm}$).
- Le nombre de molécules d'eau partagées par la première couche de solvation du cation et du carboxylate, c'est-à-dire en interaction avec les deux ions.

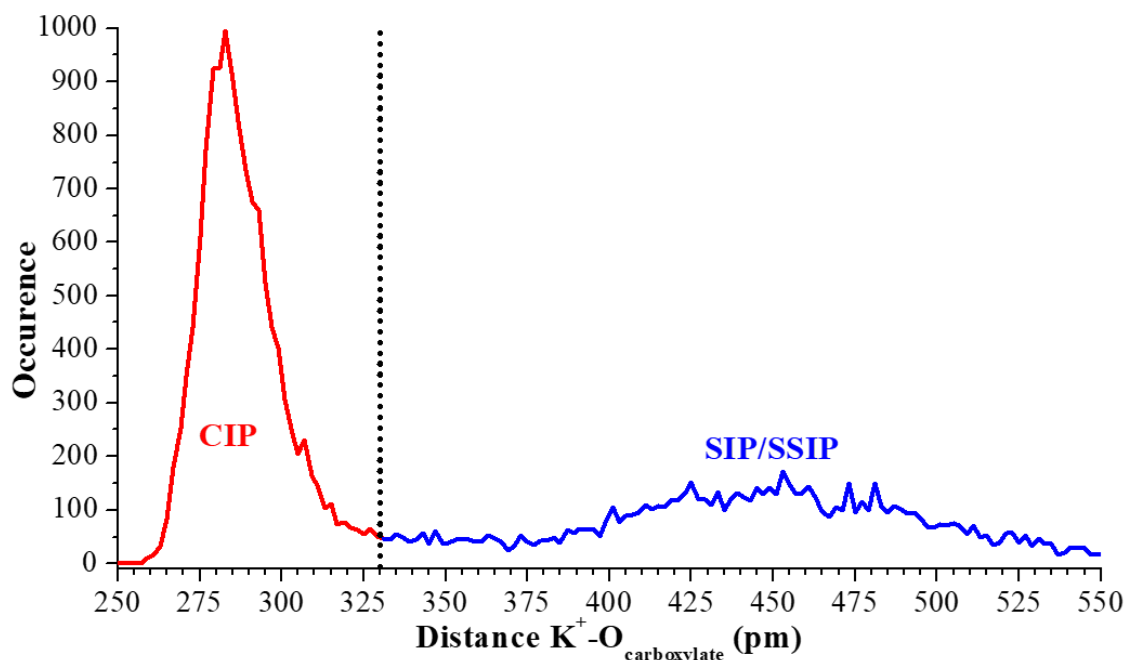


Figure 2.21 – Distribution de la distance entre le cation et l'atome d'oxygène proximal du carboxylate pour les paires d'ions d'acétate de potassium en agrégat $([AcO, K^+](H_2O)_n)$. La limite entre les paires CIP et SIP/SSIP se situe autour de 330 pm.

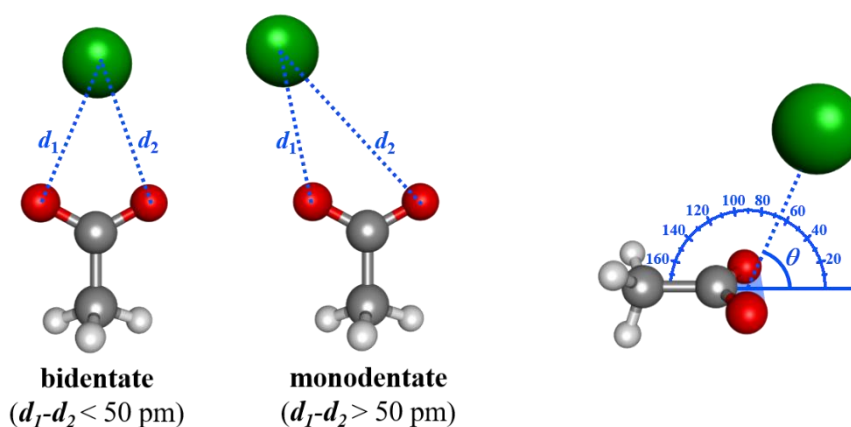


Figure 2.22 – Schéma illustrant les paramètres géométriques des agrégats d'acétate d'alcalin pris en compte lors du tri des structures : la différence ($d_1 - d_2$) entre les distances $M^+ - O_{\text{carboxylate}}$, et l'angle θ entre le cation M^+ et le plan OCO du carboxylate.

Une fois les structures triées, un échantillonnage a été réalisé. Les structures ayant des paramètres géométriques proches ont potentiellement des signatures spectrales similaires et appartiennent donc à une même famille spectroscopique. Plusieurs familles spectroscopiques ont ainsi été identifiées pour chacune des paires CIP et SIP. Pour chaque famille, une moyenne d'environ 6 structures a été sélectionnée pour ensuite être optimisées à un niveau de calcul plus précis, i.e. par une méthode de chimie quantique.

2.5.3 Optimisation de géométrie et calcul d'énergie

2.5.3.1 Les paires d'ions isolées

Afin d'obtenir des résultats théoriques comparables à l'expérience, la géométrie des structures issues de l'exploration conformationnelle doit être optimisée à un niveau de calcul plus sophistiqué, c'est-à-dire, par une méthode de chimie quantique. La méthode employée doit fournir une description suffisamment précise des interactions présentes dans ces systèmes et donc des structures des conformères pour pouvoir calculer des fréquences de vibration comparables aux fréquences IR mesurées par la spectroscopie IR/UV.

La stratégie de calcul adoptée a été établie précédemment par l'équipe sur des études de peptides modèles.^{45,46} Les chaînes peptidiques peuvent comporter différentes interactions qui jouent un rôle crucial dans leurs structures : covalentes pour le backbone (structure secondaire des protéines), et non-covalentes intramoléculaires (liaison H, aromatique-aromatique, NH-aromatique, ...). Dans les peptides, les conformations sont ainsi définies par une série d'interactions, où la répartition entre les différentes contributions change. La méthode employée doit donc décrire correctement et de manière équilibrée l'ensemble de ces forces fondamentales, afin d'obtenir des structures correctes. Dans les études de peptides modèles, la méthode *RI-B97-D3/dhf-TZVPP* a permis d'optimiser correctement la géométrie des différentes conformations de peptides modèles. Les résultats obtenus étant en bon accord avec l'expérience, des attributions spectrales ont été réalisées avec des écarts-types entre les fréquences théoriques et observées sur la sonde spectroscopique considérée (NH amide) ne dépassant que rarement 20 cm^{-1} .^{45,46} Toutefois, les interactions dans les paires d'ions étudiées sont suffisamment différentes de celles présentes dans les peptides modèles, avec en plus des interactions non-covalentes intermoléculaires cation-anion, pour devoir vérifier à nouveau les performances de ce niveau de calcul sur les fréquences associées à la sonde vibrationnelle carboxylate (CO_2^-).

Cette méthode repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) corrigée par un terme supplémentaire de dispersion (*DFT-D*, *Dispersion-corrected Density Functionnal Theory*).^{49,50} Afin de réduire les temps de calcul, l'approximation de la résolution d'identité *RI* (*Resolution of the Identity*)⁵¹ est également employée pour les intégrales (Coulomb). Par ailleurs, l'utilisation de l'approximation *RI* requière des bases auxiliaires. La méthode *DFT-D* présente plusieurs avantages, notamment pour sa prise en compte de la corrélation électronique et en particulier les forces de dispersion via un terme empirique supplémentaire (*-D*), forces qui sont importantes dans la description des paires d'ions. D'autre part, cette méthode offre un temps de calcul qui varie en N^{3-4} , où *N* représente le nombre de fonctions de la base d'orbitales atomiques du système, c'est-à-dire, un temps de calcul similaire à la méthode Hartree-Fock, la méthode à fonction d'onde la plus simple qui néglige la corrélation électronique. La *DFT-D* est ainsi une alternative intéressante aux méthodes à fonction d'onde *post-Hartree-Fock*, telles que *MP2* (Méthode de perturbation « *Møller-Plesset* » d'ordre 2)⁵² et *CCSD(T)* (Méthode « *Coupled-Cluster* » des simples, doubles et triples excitations), qui ont une grande précision mais qui sont très coûteuses en temps de calcul variant respectivement en N^5 pour *MP2* et N^7 pour *CCSD(T)*.

Dans la méthode *DFT*, l'énergie du système E est égale à l'énergie de la densité des électrons du système ρ qui elle-même est une fonction de la position spatiale des noyaux (r), d'où $E=E[\rho(x,y,z)]$. D'après les équations de Kohn-Sham,⁵³ l'énergie électronique peut s'exprimer sous forme d'une somme de trois termes fonction de la densité électronique : un terme lié à l'énergie cinétique des électrons, un terme correspondant aux interactions électron-noyau et un autre aux interactions électron-électron. Par ailleurs, on s'approche de la densité exacte en minimisant l'énergie du système, c'est le principe variationnel de la *DFT*. Cette méthode permet donc *a priori* de calculer toutes les propriétés moléculaires de l'état fondamental à partir de $[\rho(r)]$ la densité de probabilité électronique exacte. Cependant, ces équations contiennent une fonction inconnue, la densité exacte, qui doit être approximée au travers d'une fonctionnelle d'échange-corrélation. La qualité de la théorie de la fonctionnelle de la densité repose ainsi sur la précision de la description du potentiel d'échange-corrélation. Plusieurs catégories de fonctionnelle d'échange-corrélation existent avec des qualités différentes, par exemple les fonctionnelles reposant sur l'approximation de la densité locale (*LDA*, *Local Density Approximation*), les fonctionnelles basées sur l'approximation des gradients généralisés (*GGA*, *Generalized Gradient Approximation*) ou bien encore les fonctionnelles hybrides. Pour l'optimisation des structures de paires d'ions, la fonctionnelle *B97-D3* a été choisie. *B97* est une fonctionnelle de type *GGA* qui comme les fonctionnelles *LDA* consiste à diviser l'espace en éléments de volume infinitésimaux dans lesquels la densité est considérée comme constante, et possèdent en plus un paramètre non local, le gradient de la densité ($\nabla\rho$). Afin de prendre en compte les interactions de dispersion, un terme supplémentaire empirique de dispersion (*D3*) est ajouté.⁴⁹

Concernant le choix de la base d'orbitales atomiques, la base triple-zêta de valence *dhf-TZVPP*^{54,55} est un bon compromis entre une précision suffisante pour décrire de faibles variations des fréquences de vibration et des temps de calcul raisonnables. De plus, cette base peut être associée à des pseudo-potentiels quasi-relativistes⁵⁶ définis pour les atomes lourds au-delà de la quatrième période, ce qui est appréciable pour les cations alcalins rubidium et césium.⁵⁷ Enfin, des bases auxiliaires associées à ces bases et nécessaires à l'approximation *RI* sont disponibles.^{58,59}

Les optimisations de géométrie des systèmes étudiés sont réalisées au niveau *DFT-D (RI-B97-D3/dhf-TZVPP)* avec le logiciel *Turbomole 7.1*.⁶⁰

Afin de vérifier la précision des optimisations réalisées en *DFT-D*, les phénylacétates d'alcalins, qui sont les systèmes les plus petits étudiés dans ce travail, ont également été optimisés partiellement à un niveau plus précis, au niveau *CCSD(T)(électrons de cœur non-gelés)*. C'est une méthode *CC (Coupled-Cluster)*, méthode post-Hartree-Fock où la fonction d'onde est écrite comme un ansatz exponentiel dont la puissance est la somme des opérateurs d'excitations, qui inclut les excitations simples, doubles et triples, ces dernières étant calculées par perturbation. Cependant, cette méthode produit des erreurs de superposition de base (*BSSE*, *Basis Set Superposition Errors*) importantes lorsqu'elle est employée avec une base de qualité moyenne. La base d'orbitales atomiques utilisée est incomplète, ce qui peut conduire à une surestimation de la force des interactions intramoléculaires^{61,62} La *BSSE* peut néanmoins être minimisée, soit en utilisant une base plus étendue, soit en la corrigeant avec la méthode de

rééquilibrage *CP* (*CounterPoise method*) proposée par Boys et Bernardi,⁶³ mais ces deux méthodes ont pour conséquence d'augmenter encore les temps de calcul.

La méthode *CCSD(T)* demande des moyens très importants, en mémoire, en espace disque et en temps de calculs. C'est pourquoi, seule une optimisation partielle des systèmes considérés a été réalisée à ce niveau de calcul. Dans les paires d'ions, la position du cation par rapport au carboxylate est très importante. Ainsi, les deux paramètres optimisés sont la distance d entre le carbone de carboxylate et le cation, et l'angle α $\widehat{C_2C_1M}$ entre les deux carbones de la chaîne carbonée et le cation. (Figure 2.23).

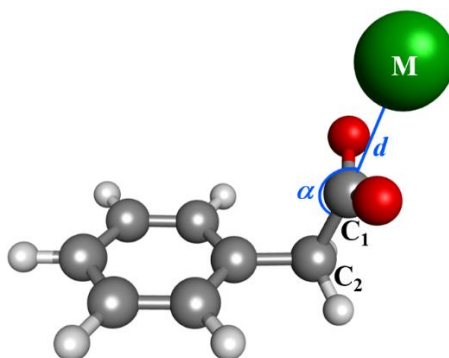


Figure 2.23 – Schéma illustrant les paramètres géométriques des systèmes de phénylacétate d'alcalin optimisés au niveau *CCSD(T)*, d est la distance C_1 - M entre le carbone du carboxylate et le cation, et α l'angle $\widehat{C_2C_1M}$ entre les deux carbones de la chaîne carbonée et le cation.

2.5.3.2 Les paires d'ions en solution

Dans le cas des systèmes en solution, les structures sélectionnées sont optimisées en utilisant la même méthode *DFT-D*, *RI-B97-D3/dhf-TZVPP*, que celle utilisée pour les paires d'ions isolées. Toutefois les agrégats ayant une taille très importante, le nombre de couches de solvation autour de la paire d'ions a été réduit et un modèle de solvant continu a été ajouté (Figure 2.24). Plusieurs tests ont été réalisés précédemment sur la taille des agrégats et le choix du modèle de solvant continu,³⁶ afin d'obtenir des fréquences harmoniques convergées après l'optimisation. Le nombre de couches de solvation explicites a été ajusté de manière à limiter l'erreur commise sur le calcul de fréquence (typiquement quelques cm^{-1}) par rapport à un calcul sur le système total issu de l'exploration. Les résultats des tests ont révélé que la seconde couche de solvation joue un rôle important dans l'organisation des molécules d'eau explicites en contact avec la paire d'ions, et, par conséquent, sont susceptibles d'influencer la structure de la paire d'ions. En revanche, les effets de la troisième couche de solvation sont quasi-nuls sur les fréquences et faibles sur la structure. Cependant, les molécules d'eau explicites de cette couche de solvation qui est en contact avec le continuum ont tendance à se réorganiser arbitrairement dû à un effet de bord, pouvant conduire des modifications structurales arbitraires et non pertinentes du cœur de l'agrégat. Cette troisième couche de solvation en contact avec le continuum doit donc être gelée dans sa géométrie *AMOEBA* pour éviter ces effets

non-pertinents. Finalement, les systèmes définis pour l'étape d'optimisation sont constitués de la paire d'ions entourée de deux premières couches de solvant libre, d'une troisième couche de solvant gelée, le tout entouré par le modèle de solvant continu *COSMO* (*Conductor-like Screening Model*)⁶⁴ (Figure 2.24 et Annexes, Figure A.1).

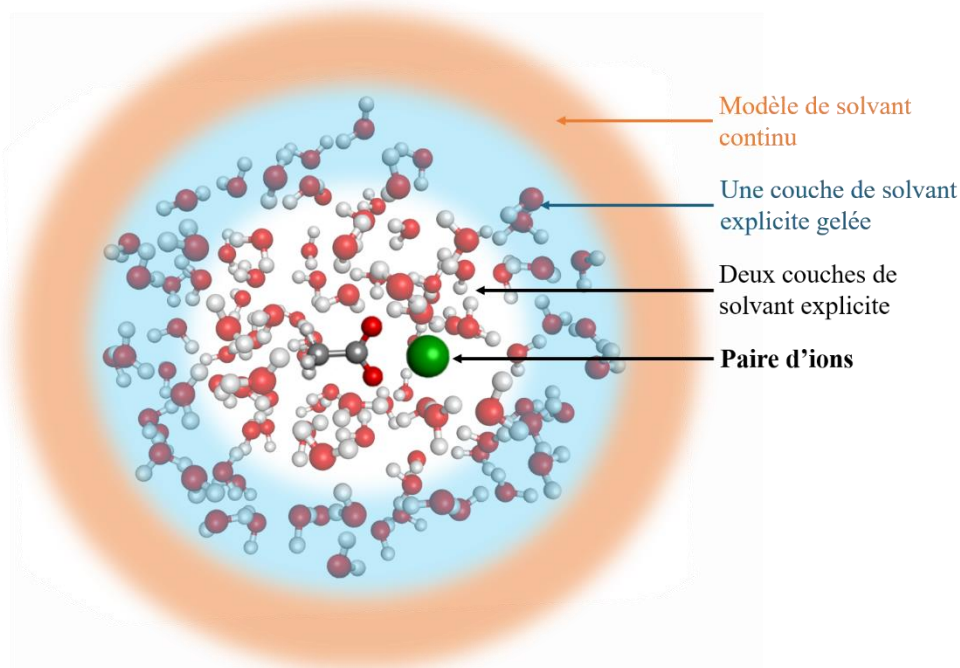


Figure 2.24 – Représentation du modèle des agrégats optimisés $([AcO^-, M^+]\cdot(H_2O)_n$, $M = Li, Na, K, Rb$ et Cs) au niveau *RI-B97-D3/dhf-TZVPP*.

2.5.4 Calcul d'énergie et d'enthalpie libre

Pour toutes les conformations des systèmes étudiés en phase gazeuse, leur énergie interne a été calculée au niveau *RI-B97-D3/dhf-TZVPP*, et dans certains cas problématiques au niveau *BSSE-corrected-RI-CCSD(T)/dhf-TZVPP* (électrons de cœur non-gelés)//*RI-B97-D3/dhf-TZVPP*.

Leur enthalpie libre a également été déterminée à ces deux niveaux en prenant en compte l'énergie vibrationnelle du point zéro (*ZPE*) et les corrections thermodynamiques, obtenues grâce aux calculs *RI-B97-D3/dhf-TZVPP* des fréquences harmoniques.

Les valeurs de l'enthalpie libre (ΔG) des conformations des paires d'ions étudiées sont calculées pour une température de 300 K, température qui a été déterminée expérimentalement au cours d'une étude réalisée par l'équipe sur un dipeptide modèle.⁶⁵ Cette valeur est en accord avec d'autres études de la littérature, montrant qu'à la suite de la désorption d'une surface de graphite, la température des systèmes peut atteindre des valeurs comprises entre 300 K et 450 K.⁶⁶ Après leur vaporisation, les différents conformères sont refroidis par collisions dans la détente supersonique. Des isomérisations peuvent alors se produire jusqu'à ce que l'énergie

interne des systèmes devienne faible par rapport aux barrières énergétiques séparant les conformations (voir Figure 2.6). Les systèmes passent d'un état d'équilibre thermodynamique à un état hors équilibre, où les énergies vibrationnelles et rotationnelles continuent de diminuer mais les populations conformationnelles ne varient plus. Les valeurs de ΔG calculées à une température de 300 K avec la méthode *DFT-D* donnent des populations conformationnelles compatibles avec l'observation expérimentale.⁶⁵

2.5.5 Calcul de fréquences

Pour l'état fondamental de chacune des structures optimisées, les fréquences de vibration sont calculées au même niveau que l'optimisation de géométrie, i.e. *RI-B97-D3/dhf-TZVPP*. Le calcul des fréquences est réalisé dans le cadre de l'approximation harmonique en utilisant le logiciel *Turbomole 7.1*.⁶⁰ Les fréquences de vibration des modes d'élongation du carboxylate $\nu(\text{CO}_2^-)$ pourront alors être étudiées et comparées aux expériences afin de réaliser des attributions conformationnelles.

Pour les paires d'ions étudiées en solution, le modèle d'agrégat a encore été simplifié afin d'atteindre des temps de calculs raisonnables. Des tests réalisés précédemment ont montré que les molécules d'eau interagissant directement avec le carboxylate sont les seules à prendre en compte pour obtenir une signature vibrationnelle suffisamment convergée. Le gel des autres molécules d'eau entraîne une erreur de fréquence de l'ordre du cm^{-1} seulement. Par conséquent, toutes les molécules d'eau n'interagissant pas avec le carboxylate sont gelées, ce qui permet de réduire considérablement le nombre de degrés de liberté à prendre en compte dans les agrégats calculés (Figure 2.25). Par ailleurs, des tests ont révélés que le modèle de solvant introduit une différence assez forte ($\sim 10\text{-}100 \text{ cm}^{-1}$) sur la fréquence harmonique, empêchant l'utilisation de fonctions d'échelles déterminées sans continuum. Les modes de vibration du groupement carboxylate étant loin de l'interface solvant explicite/continu, l'hypothèse que les fréquences corrigées ne seraient pas différentes avec ou sans modèle de solvant continu, est envisagée. Le solvant continu *COSMO* n'a donc pas été considéré dans les calculs de fréquences.

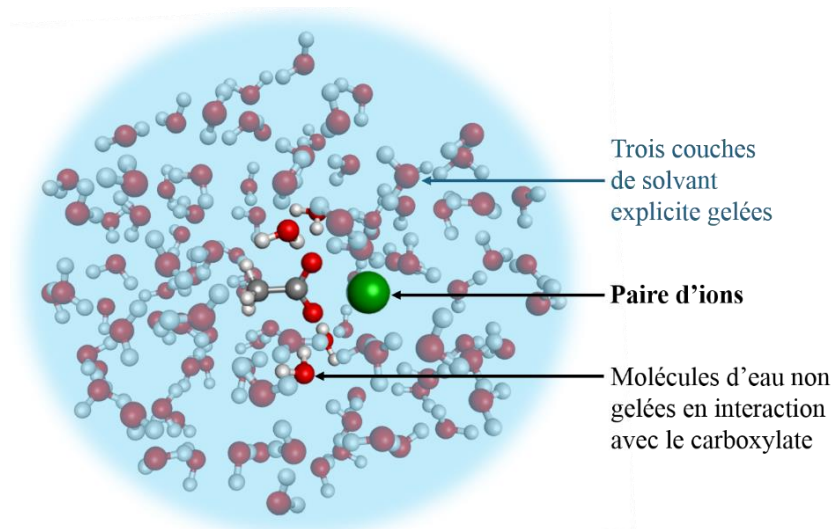


Figure 2.25 – Figure illustrant le modèle des agrégats considérés $([AcO, M^+]\cdot(H_2O)_n$, $M = Li, Na, K, Rb$ et Cs) pour le calcul des fréquences harmoniques.

Pour pouvoir comparer les fréquences calculées aux fréquences expérimentales, il est nécessaire de les corriger des effets anharmoniques. Pour cela, des corrections (empiriques) peuvent être appliquées sur les fréquences harmoniques calculées, permettant non seulement de tenir compte des erreurs systématiques commises par l'approximation harmonique, mais aussi des autres erreurs systématiques dues aux effets de base ou à la méthode. Comme aucune correction spécifique pour les fréquences théoriques des modes d'élongation du carboxylate n'était disponible dans la littérature, des fonctions d'échelle dépendantes du mode ont été construites à partir de plusieurs systèmes étudiés expérimentalement et théoriquement en phase gazeuse, présentant un groupement carboxylate avec des environnements assez variés, soit libre ou couplé avec des cations dans des conformations différentes. Parmi eux, il y a des acides aminés zwitterioniques possédant un pont salin avec un cation,⁶⁷⁻⁶⁹ des acides aminés interagissant avec des cations alcalino-terreux,⁷⁰⁻⁷³ des acides aminés et des acides déprotonés, permettant d'obtenir les fréquences du groupe carboxylate libre,^{74,75} et des systèmes de paires d'ions avec un groupement carboxylate et un cation alcalin (voir Tableau 2.2).^{76,77}

Tableau 2.2 – Tableau des fréquences harmoniques RI-B97-D3/dhf-TZVPP et expérimentales des modes d'élongations symétrique et antisymétrique du carboxylate (CO_2^-) ayant servies à définir les fonctions d'échelle dépendantes du mode.

Systèmes	Fréquences harmoniques RI-B97-D3/dhf-TZVPP $\nu(\text{CO}_2^-)$ (cm^{-1}) sym-anti	Fréquences expérimentales $\nu(\text{CO}_2^-)$ (cm^{-1}) sym-anti
Pro-Na⁺	1353,9 - 1641,3 ⁷⁷	1395 - nd ⁶⁷
Trp-Ba²⁺	1464,7 - 1573,7 ⁷⁷	nd - 1605 ⁷⁰
Pro-Ba²⁺	1397,8 - 1524,9 ⁷⁷	1419 - 1553 ⁷¹
Val-Ba²⁺	1396,7 - 1524,1 ⁷⁷	nd - 1549 ⁷¹
Ser-Ba²⁺	1383,0 - 1540,1 ⁷⁷	nd - 1572 ⁷¹
His-Ba²⁺	1410,7 - 1473,5 ⁷⁷	1422 - 1501 ⁷²
[Cys - H]⁻	1294,7 - 1647,2 ⁷⁷	1317 - nd ⁷⁴
[Phe - H]⁻	1307,5 - 1617,8 ⁷⁷	1328 - 1638 ⁷⁴
[Trp - H]⁻	1314,9 - 1612,2 ⁷⁷	1337 - 1630 ⁷⁴
[Tyr - H]⁻	1310,0 - 1616,1 ⁷⁷	1323 - 1635 ⁷⁴
Me-Pro-K⁺	1344,1 - 1646,0 ⁷⁷	1371 - 1659 ⁶⁸
Me₂-Gly-K⁺	1329,3 - 1639,9 ⁷⁷	1365 - 1672 ⁶⁸
Phe-Ba²⁺	1404,9 - 1567,9 ⁷⁷	nd - 1593 ⁷³
Pro-Li⁺	1383,0 - 1623,8 ⁷⁷	1411 - 1640 ⁶⁹
Pro-K⁺	1349,2 - 1649,0 ⁷⁷	1378 - 1667 ⁶⁹
Pro-Cs⁺	1348,0 - 1651,4 ⁷⁷	1381 - nd ⁶⁹
Me-Ala-Cs⁺	1372,2 - 1658,7 ⁷⁷	nd - 1673 ⁶⁹
PA⁻Li⁺	1372,6 - 1521,7 ⁷⁷	nd - 1549 ⁷⁶
Ph-(CH₂)₂-COO⁻Li⁺ conformère A	1397,5 - 1514,7 ⁷⁷	nd - 1545 ⁷⁶
Ph-(CH₂)₂-COO⁻Li⁺ conformère B	1389,4 - 1509,3 ⁷⁷	1449 - 1541 ⁷⁶
Ph-(CH₂)₃-COO⁻Li⁺ conformère A	1397,0 - 1528,0 ⁷⁷	1453 - 1557 ⁷⁶
PA⁻,Na⁺	1342,2 - 1538,4 ⁷⁷	nd - 1563 ⁷⁷
PA⁻,K⁺	1331,9 - 1551,5 ⁷⁷	nd - 1570 ⁷⁷
PA⁻,Rb⁺	1331,2 - 1548,9 ⁷⁷	nd - 1571 ⁷⁷
PA⁻,Cs⁺	1331,2 - 1550,3 ⁷⁷	nd - 1570 ⁷⁷

À partir de ces données, une fonction d'échelle affine a pu être définie pour chacun des modes d'élongation du carboxylate (Figure 2.26) et les paramètres de ces fonctions ont été déterminés par ajustement des fréquences harmoniques calculées sur les fréquences expérimentales. Les fonctions affines spécifiques aux modes d'élongation antisymétrique et symétrique du carboxylate, sont les suivantes : $f^{th} = 0,9272 * f_0^{th} + 137,9 \text{ cm}^{-1}$ pour l'élongation antisymétrique et $f^{th} = 1,1431 * f_0^{th} - 164,3 \text{ cm}^{-1}$ pour l'élongation symétrique ; avec f^{th} la fréquence théorique corrigée et f_0^{th} la fréquence théorique harmonique. Les fréquences

harmoniques calculées peuvent ainsi être corrigées. Pour chaque mode de vibration, un écart-type des fréquences calculées par rapport aux fréquences expérimentales peut également être défini. Il est seulement de 5 cm^{-1} pour le mode d'élongation antisymétrique du carboxylate (CO_2^-) et de 15 cm^{-1} pour le mode d'élongation symétrique. Ces valeurs correspondent à la précision de l'accord expérience-théorie attendue avec cette méthode de calcul pour les études de spectroscopies réalisées sur les paires d'ions en phase gazeuse.

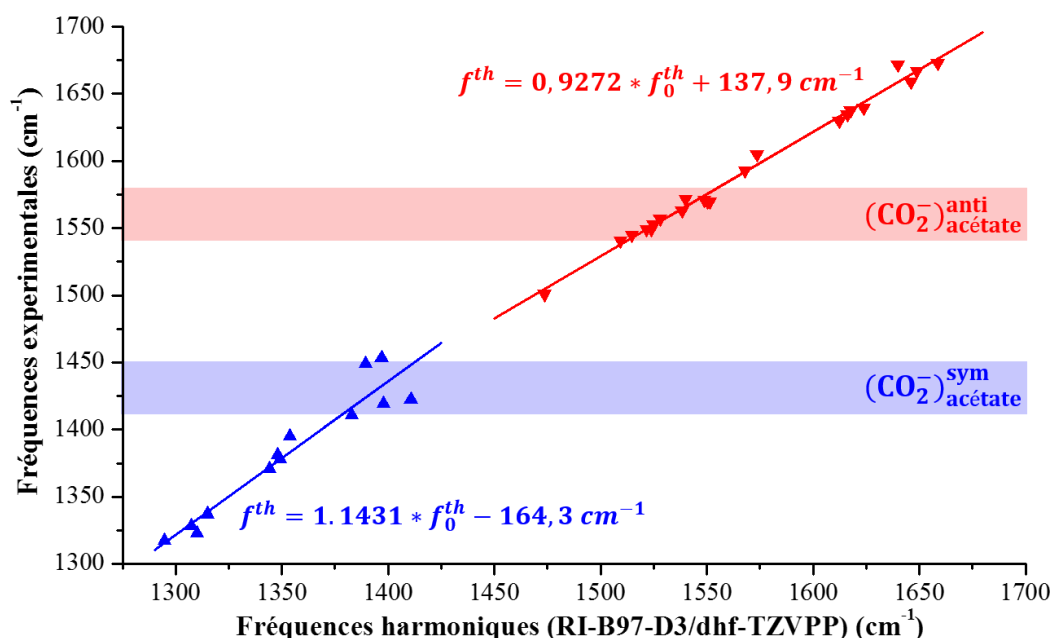


Figure 2.26 – Graphique des fréquences expérimentales des modes d'élongation symétrique (bleu) et antisymétrique (rouge) du carboxylate en fonction des fréquences harmoniques calculées au niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP, avec les droites associées aux fonctions d'échelle.

2.5.6 Calcul de champ électrique

Dans les systèmes neutres étudiés en phase gazeuse, le cycle phényle se trouve à proximité d'un fort dipôle et de multipôles d'ordre supérieur portés par le cation et le groupement carboxylate ($\text{COO}^- \text{M}^+$). Ce chromophore UV est ainsi plongé dans un champ électrique, noté E , produit par le groupe ionique, qui est potentiellement assez fort pour polariser le cycle phényle et générer un effet Stark électrique (ESE) significatif. Dans les systèmes étudiés, le cycle aromatique n'est pas en contact van der Waals avec le reste de la molécule. Par analogie à une expérience de spectroscopie Stark où une molécule est soumise à un champ électrique externe,^{78,79} le champ électrique E peut être considéré comme un champ électrique externe au cycle aromatique. Dans ce cas, la polarisation intramoléculaire du cycle peut se ramener à un effet de polarisation induit par le champ électrique E , indépendamment d'une solvation.

Pour soutenir cette interprétation, cet effet intramoléculaire a été étudié théoriquement, en déterminant le champ électrique E produit par le groupe ionique au niveau du cycle aromatique. Pour ce faire, les systèmes peuvent être réduits à un groupement phényle plongé dans un champ, modélisant très simplement l'effet de la chaîne latérale sur les électrons du cycle par une simple grandeur vectorielle. Des tests ont été réalisés pour déterminer le meilleur découpage du système afin de reproduire au mieux la densité électronique de la chaîne latérale dans le système total. En effet pour le calcul de ce champ électrique, il faut supprimer le cycle et garder le groupe ionique intact, sans modifier les charges des atomes. La découpe peut donc être effectuée uniquement sur la chaîne carbonée. Plusieurs modèles ont ainsi été testés à partir de la géométrie optimisée *RI-B97-D3/dhf-TZVPP* des systèmes : cation ($^+\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{COO}^-$, M^+ ; $n = 0-2$), radical ($^*\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{COO}^-$, M^+ ; $n = 0-2$), ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COO}^-$, M^+ ; $n = 0-2$) et ($\text{H}-(\text{CH}_2)_n-\text{COO}^-$, M^+ ; $n = 0-2$).

D'après les charges atomiques obtenues par une analyse *NBO (Natural Bond Orbital)*⁸⁰ implémentée dans le logiciel *Turbomole*, le modèle radicalaire a été choisi, en conservant l'ensemble de la chaîne carbonée et le groupe ionique ($^*\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{COO}^-$, M^+ ; $n = 0-2$). Ce radical possède des charges équivalentes sur le groupe ionique par rapport au système initial (voir Figure 2.27). Pour le calcul du champ électrique, alors noté E_{rad} , plusieurs bases d'orbitales atomiques ont été testés avec différent pseudo-potentiel. Une base quadruple-zêta avec deux jeux de fonctions de polarisation, la base *QZVPP*⁸¹ qui est plus étendue que la *TZVPP*, offre une meilleure précision pour des temps de calculs similaires. Finalement, le champ électrique a été calculé pour tous les systèmes avec le modèle ($^*\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{COO}^-$, M^+ ; $n = 0-2$) au niveau *B97-D3/def2-QZVPP*, au centre et à chaque position des carbones du cycle aromatique afin d'évaluer l'inhomogénéité du champ (Figure 2.27, droite).

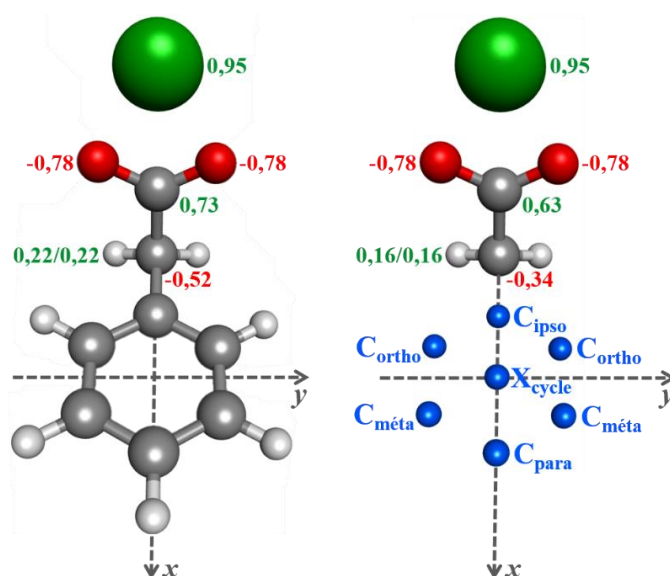


Figure 2.27 – Schéma présentant à gauche le système phénylacétate de potassium avec les charges NBO portées par les atomes de la chaîne latérale calculées au niveau *B97-D3/def2-QZVPP*, et à droite le modèle radicalaire correspondant pour le calcul du champ électrique E_{rad} produit par le groupe ionique sur le cycle aromatique.

2.5.7 Moyens de calcul

Quatre serveurs de calcul locaux propres à l'équipe, deux stations de travail de 12 processeurs chacun avec une mémoire de 4 Gb/processeur et deux stations de travail possèdent 24 processeurs avec la même taille de mémoire par processeur, ont servi aux calculs de chimie quantique des paires d'ions en phase gazeuse. Le logiciel utilisé pour ces calculs est le logiciel *Turbomole 7.1*.

Pour l'étude des systèmes de paires d'ions en solution, l'exploration des paysages conformationnels a également été réalisée sur les serveurs locaux avec le logiciel *TINKER*. Les calculs de chimie quantique nécessitant des moyens de calculs plus importants, ces calculs ont été menés dans le cadre d'allocations d'heures sur les supercalculateurs nationaux au travers d'un projet TGIR GENCI (Grand Equipement National de Calcul Intensif) au TGCC (Très Grand Centre de Calcul du CEA) et d'un projet CEA au CCRT (Centre de Calcul Recherche et Technologie). Pour réaliser les calculs, trois supercalculateurs du TGCC/CCRT ont été utilisés : Curie (TGCC), Cobalt (CCRT) et Irene (TGCC).⁸² Le logiciel *Turbomole 7.1* a été optimisé et interfacé sur les supercalculateurs avec l'aide du support applicatif du TGCC/CCRT dans le but d'effectuer les calculs d'optimisation de géométrie et de fréquences en mode parallèle.

2.6 Bibliographie

- (1) Breen, P. J.; Warren, J. A.; Bernstein, E. R.; Seeman, J. I. A Study of Nonrigid Aromatic Molecules by Supersonic Molecular Jet Spectroscopy. I. Toluene and the Xylenes. *The Journal of Chemical Physics* **1987**, *87* (4), 1917–1926. <https://doi.org/10.1063/1.453164>.
- (2) Condon, E. U. The Franck-Condon Principle and Related Topics. *American Journal of Physics* **1947**, *15*(5), 365–374.
- (3) Page, R. H.; Shen, Y. R.; Lee, Y. T. Infrared–Ultraviolet Double Resonance Studies of Benzene Molecules in a Supersonic Beam. *The Journal of Chemical Physics* **1988**, *88* (9), 5362–5376. <https://doi.org/10.1063/1.454574>.
- (4) Strasser, D.; Goulay, F.; Kelkar, M. S.; Maginn, E. J.; Leone, S. R. Photoelectron Spectrum of Isolated Ion-Pairs in Ionic Liquid Vapor. *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111* (17), 3191–3195. <https://doi.org/10.1021/jp0713231>.
- (5) Vyas, S.; Dreyer, C.; Slingsby, J.; Bicknase, D.; Porter, J. M.; Maupin, C. M. Electronic Structure and Spectroscopic Analysis of 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Bis(Trifluoromethylsulfonyl)Imide Ion Pair. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118* (34), 6873–6882. <https://doi.org/10.1021/jp5035689>.
- (6) Cooper, R.; Zolot, A. M.; Boatz, J. A.; Sporleder, D. P.; Stearns, J. A. IR and UV Spectroscopy of Vapor-Phase Jet-Cooled Ionic Liquid [Emim]⁺ [Tf₂N]⁻: Ion Pair Structure and Photodissociation Dynamics. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117* (47), 12419–12428. <https://doi.org/10.1021/jp409670n>.
- (7) Obi, E. I.; Leavitt, C. M.; Raston, P. L.; Moradi, C. P.; Flynn, S. D.; Vaghjiani, G. L.; Boatz, J. A.; Chambreau, S. D.; Douberly, G. E. Helium Nanodroplet Isolation and Infrared Spectroscopy of the Isolated Ion-Pair 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Bis(Trifluoromethylsulfonyl)Imide. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117* (37), 9047–9056. <https://doi.org/10.1021/jp4078322>.
- (8) Piuze, F.; Dimicoli, I.; Mons, M.; Tardivel, B.; Zhao, Q. A Simple Laser Vaporization Source for Thermally Fragile Molecules Coupled to a Supersonic Expansion: Application to the Spectroscopy of Tryptophan. *Chemical Physics Letters* **2000**, *320* (3–4), 282–288. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)00242-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)00242-6).
- (9) de Vries, M. S.; Hobza, P. Gas-Phase Spectroscopy of Biomolecular Building Blocks. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *58* (1), 585–612. <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.57.032905.104722>.
- (10) Mons, M.; Piuze, F.; Dimicoli, I. Conformational Landscape of Short Peptide Chains: Double Resonance IR/UV Laser Spectroscopic Studies. *Actualité Chimique* **2007**, No. 314, 19–22.
- (11) Schermann, J.-P. *Spectroscopy and Modeling of Biomolecular Building Blocks*; Elsevier, Chapitre 3, 2007.
- (12) *Gas-Phase IR Spectroscopy and Structure of Biological Molecules*; Rijs, A. M., Oomens, J., Eds.; Topics in Current Chemistry; Springer, 2015; Vol. 364, V–VII. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-19204-8>.
- (13) Mamyrin, B. A. Time-of-Flight Mass Spectrometry (Concepts, Achievements, and Prospects). *International Journal of Mass Spectrometry* **2001**, *206* (3), 251–266. [https://doi.org/10.1016/S1387-3806\(00\)00392-4](https://doi.org/10.1016/S1387-3806(00)00392-4).
- (14) Kinsel, G. High-Resolution Mass Spectrometry of Large Molecules in a Linear Time-of-Flight Mass Spectrometer. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **1993**, *4* (1), 2–10. [https://doi.org/10.1016/1044-0305\(93\)85036-W](https://doi.org/10.1016/1044-0305(93)85036-W).

- (15) Boesl, U.; Weinkauf, R.; Schlag, E. W. Reflectron Time-of-Flight Mass Spectrometry and Laser Excitation for the Analysis of Neutrals, Ionized Molecules and Secondary Fragments. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1992**, *112* (2–3), 121–166. [https://doi.org/10.1016/0168-1176\(92\)80001-H](https://doi.org/10.1016/0168-1176(92)80001-H).
- (16) Wiley, W. C.; McLaren, I. H. Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution. *Review of Scientific Instruments* **1955**, *26* (12), 1150–1157. <https://doi.org/10.1063/1.1715212>.
- (17) *Système de Développement Professionnel de LabVIEW*; version 8.1; National Instruments, <http://www.ni.com/labview/f/>.
- (18) Ishiuchi, S.; Wako, H.; Kato, D.; Fujii, M. High-Cooling-Efficiency Cryogenic Quadrupole Ion Trap and UV-UV Hole Burning Spectroscopy of Protonated Tyrosine. *Journal of Molecular Spectroscopy* **2017**, *332*, 45–51. <https://doi.org/10.1016/j.jms.2016.10.011>.
- (19) Klyne, J.; Bouchet, A.; Ishiuchi, S.; Fujii, M.; Schneider, M.; Baldauf, C.; Dopfer, O. Probing Chirality Recognition of Protonated Glutamic Acid Dimers by Gas-Phase Vibrational Spectroscopy and First-Principles Simulations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20* (45), 28452–28464. <https://doi.org/10.1039/C8CP05855E>.
- (20) Dole, M.; Mack, L. L.; Hines, R. L.; Mobley, R. C.; Ferguson, L. D.; Alice, M. B. Molecular Beams of Macroions. *The Journal of Chemical Physics* **1968**, *49* (5), 2240–2249. <https://doi.org/10.1063/1.1670391>.
- (21) Iribarne, J. V. On the Evaporation of Small Ions from Charged Droplets. *J. Chem. Phys.* **1976**, *64* (6), 2287. <https://doi.org/10.1063/1.432536>.
- (22) Céolin, D.; Rueff, J.-P.; Zimin, A.; Morin, P.; Kimberg, V.; Polyutov, S.; Ågren, H.; Gel'mukhanov, F. Far-Zone Resonant Energy Transfer in X-Ray Photoemission as a Structure Determination Tool. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8* (12), 2730–2734. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b00835>.
- (23) Valeur, B. *Invitation à La Fluorescence Moléculaire*; De Boeck Supérieur, 2004.
- (24) Céolin, D.; Kryzhevoi, N. V.; Nicolas, Ch.; Pokapanich, W.; Choksakulporn, S.; Songsiriritthigul, P.; Saisopa, T.; Rattanachai, Y.; Utsumi, Y.; Palaudoux, J.; Öhrwall, G.; Rueff, J.-P. Ultrafast Charge Transfer Processes Accompanying K L L Auger Decay in Aqueous KCl Solution. *Phys. Rev. Lett.* **2017**, *119* (26), 263003. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.119.263003>.
- (25) Miteva, T.; Kryzhevoi, N. V.; Sisourat, N.; Nicolas, C.; Pokapanich, W.; Saisopa, T.; Songsiriritthigul, P.; Rattanachai, Y.; Dreuw, A.; Wenzel, J.; Palaudoux, J.; Öhrwall, G.; Püttner, R.; Cederbaum, L. S.; Rueff, J.-P.; Céolin, D. The All-Seeing Eye of Resonant Auger Electron Spectroscopy: A Study on Aqueous Solution Using Tender X-Rays. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9* (15), 4457–4462. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b01783>.
- (26) Chalasiniski, G.; Szczesniak, M. M. Origins of Structure and Energetics of van Der Waals Clusters from Ab Initio Calculations. *Chem. Rev.* **1994**, *94* (7), 1723–1765. <https://doi.org/10.1021/cr00031a001>.
- (27) Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst A* **1976**, *32* (5), 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- (28) Lide, D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 82th Edition. *CRC press* **2001**, 5–94.
- (29) Gillespie, R. J. The Valence-Shell Electron-Pair Repulsion (VSEPR) Theory of Directed Valency. *J. Chem. Educ.* **1963**, *40* (6), 295. <https://doi.org/10.1021/ed040p295>.
- (30) *ChemBio3D Ultra 14.0, ChemOffice Professional*; CambridgeSoft Corporation, PerkinElmer; 1998-2014; <https://www.perkinelmer.com/Product/chemoffice-professional-chemofficepro>.

- (31) *TINKER V7.1*; Software tools for molecular design, Jay Ponder Lab, Department of Chemistry, Washington University, Saint Louis, Missouri 63130 USA; 2015; <http://dasher.wustl.edu/tinker/>.
- (32) Ren, P.; Ponder, J. W. Polarizable Atomic Multipole Water Model for Molecular Mechanics Simulation. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (24), 5933–5947. <https://doi.org/10.1021/jp027815+>.
- (33) Ren, P.; Wu, C.; Ponder, J. W. Polarizable Atomic Multipole-Based Molecular Mechanics for Organic Molecules. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7* (10), 3143–3161. <https://doi.org/10.1021/ct200304d>.
- (34) Shi, Y.; Xia, Z.; Zhang, J.; Best, R.; Wu, C.; Ponder, J. W.; Ren, P. Polarizable Atomic Multipole-Based AMOEBA Force Field for Proteins. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9* (9), 4046–4063. <https://doi.org/10.1021/ct4003702>.
- (35) Laury, M. L.; Wang, L.-P.; Pande, V. S.; Head-Gordon, T.; Ponder, J. W. Revised Parameters for the AMOEBA Polarizable Atomic Multipole Water Model. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119* (29), 9423–9437. <https://doi.org/10.1021/jp510896n>.
- (36) Habka, S. Spectroscopie optique des paires d'ions: De la caractérisation des modèles en phase gazeuse à l'identification des paires d'ions en solution. *Chimie théorique et/ou physique. Université Paris-Saclay*, **2017**, Français. NNT : 2017SACLS227. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01618558>.
- (37) Piela, L.; Kostrowicki, J.; Scheraga, H. A. On the Multiple-Minima Problem in the Conformational Analysis of Molecules: Deformation of the Potential Energy Hypersurface by the Diffusion Equation Method. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93* (8), 3339–3346. <https://doi.org/10.1021/j100345a090>.
- (38) Metropolis, N.; Rosenbluth, A. W.; Rosenbluth, M. N.; Teller, A. H.; Teller, E. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21* (6), 1087–1092. <https://doi.org/10.1063/1.1699114>.
- (39) Ponder, J. W.; Richards, F. M. An Efficient Newton-like Method for Molecular Mechanics Energy Minimization of Large Molecules. *J. Comput. Chem.* **1987**, *8* (7), 1016–1024. <https://doi.org/10.1002/jcc.540080710>.
- (40) Ponder, J. W.; Wu, C.; Ren, P.; Pande, V. S.; Chodera, J. D.; Schnieders, M. J.; Haque, I.; Mobley, D. L.; Lambrecht, D. S.; DiStasio, R. A.; Head-Gordon, M.; Clark, G. N. I.; Johnson, M. E.; Head-Gordon, T. Current Status of the AMOEBA Polarizable Force Field. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114* (8), 2549–2564. <https://doi.org/10.1021/jp910674d>.
- (41) Allinger, N. L.; Yuh, Y. H.; Lii, J. H. Molecular Mechanics. The MM3 Force Field for Hydrocarbons. 1. *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111* (23), 8551–8566.
- (42) Lii, J. H.; Allinger, N. L. Molecular Mechanics. The MM3 Force Field for Hydrocarbons. 2. Vibrational Frequencies and Thermodynamics. *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111* (23), 8566–8575.
- (43) Halgren, T. A. The Representation of van Der Waals (VdW) Interactions in Molecular Mechanics Force Fields: Potential Form, Combination Rules, and VdW Parameters. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114* (20), 7827–7843.
- (44) Grossfield, A.; Ren, P.; Ponder, J. W. Ion Solvation Thermodynamics from Simulation with a Polarizable Force Field. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (50), 15671–15682. <https://doi.org/10.1021/ja037005r>.
- (45) Stone, A. J. Distributed Multipole Analysis: Stability for Large Basis Sets. *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, *1* (6), 1128–1132. <https://doi.org/10.1021/ct050190+>.
- (46) J. V.; J.; D. J. *Gaussian 09, Revision B. 01*; 2009.
- (47) Gloaguen, E.; Tardivel, B.; Mons, M. Gas Phase Double-Resonance IR/UV Spectroscopy of an Alanine Dipeptide Analogue Using a Non-Covalently Bound UV-Tag: Observation of a Folded Peptide Conformation in the Ac-Ala-NH₂-Toluene

- Complex. *Structural Chemistry* **2016**, 27 (1), 225–230. <https://doi.org/10.1007/s11224-015-0690-9>.
- (48) Gloaguen, E.; Mons, M. Isolated Neutral Peptides. In *Gas-Phase IR Spectroscopy and Structure of Biological Molecules*; Rijs, A. M., Oomens, J., Eds.; Topics in Current Chemistry; Springer International Publishing: Cham, 2015; pp 225–270. https://doi.org/10.1007/128_2014_580.
- (49) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A Consistent and Accurate *Ab Initio* Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu. *The Journal of Chemical Physics* **2010**, 132 (15), 154104. <https://doi.org/10.1063/1.3382344>.
- (50) Morgado, C.; Vincent, M. A.; Hillier, I. H.; Shan, X. Can the DFT-D Method Describe the Full Range of Noncovalent Interactions Found in Large Biomolecules? *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9 (4), 448–451. <https://doi.org/10.1039/B615263E>.
- (51) Sierka, M.; Hoge Kamp, A.; Ahlrichs, R. Fast Evaluation of the Coulomb Potential for Electron Densities Using Multipole Accelerated Resolution of Identity Approximation. *The Journal of Chemical Physics* **2003**, 118 (20), 9136–9148. <https://doi.org/10.1063/1.1567253>.
- (52) Møller, Chr.; Plesset, M. S. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. *Phys. Rev.* **1934**, 46 (7), 618–622. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.46.618>.
- (53) Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, 140 (4A), A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- (54) Weigend, F.; Häser, M.; Patzelt, H.; Ahlrichs, R. RI-MP2: Optimized Auxiliary Basis Sets and Demonstration of Efficiency. *Chemical Physics Letters* **1998**, 294 (1), 143–152. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00862-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00862-8).
- (55) Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced Basis Sets of Split Valence, Triple Zeta Valence and Quadruple Zeta Valence Quality for H to Rn: Design and Assessment of Accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7 (18), 3297. <https://doi.org/10.1039/b508541a>.
- (56) Weigend, F.; Baldes, A. Segmented Contracted Basis Sets for One- and Two-Component Dirac–Fock Effective Core Potentials. *The Journal of Chemical Physics* **2010**, 133 (17), 174102. <https://doi.org/10.1063/1.3495681>.
- (57) Hellweg, A.; Hättig, C.; Höfener, S.; Klopper, W. Optimized Accurate Auxiliary Basis Sets for RI-MP2 and RI-CC2 Calculations for the Atoms Rb to Rn. *Theor Chem Acc* **2007**, 117 (4), 587–597. <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0250-5>.
- (58) Eichkorn, K.; Weigend, F.; Treutler, O.; Ahlrichs, R. Auxiliary Basis Sets for Main Row Atoms and Transition Metals and Their Use to Approximate Coulomb Potentials. *Theoretical Chemistry Accounts* **1997**, 97 (1–4), 119–124.
- (59) Weigend, F. Accurate Coulomb-Fitting Basis Sets for H to Rn. *Physical chemistry chemical physics* **2006**, 8 (9), 1057–1065.
- (60) *TURBOMOLE V7.1*; University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989–2007, TURBOMOLE GmbH; 2015; <https://www.turbomole.org>.
- (61) Kolář, M.; Hobza, P. Accurate Theoretical Determination of the Structure of Aromatic Complexes Is Complicated: The Phenol Dimer and Phenol···Methanol Cases. *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111 (26), 5851–5854. <https://doi.org/10.1021/jp071486+>.
- (62) Shields, A. E.; van Mourik, T. Comparison of *Ab Initio* and DFT Electronic Structure Methods for Peptides Containing an Aromatic Ring: Effect of Dispersion and BSSE. *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111 (50), 13272–13277. <https://doi.org/10.1021/jp076496p>.
- (63) Boys, S. F.; Bernardi, F. The Calculation of Small Molecular Interactions by the Differences of Separate Total Energies. Some Procedures with Reduced Errors. *Molecular Physics* **2002**, 100 (1), 65–73. <https://doi.org/10.1080/00268970110088901>.

- (64) Klamt, A.; Schüürmann, G. COSMO: A New Approach to Dielectric Screening in Solvents with Explicit Expressions for the Screening Energy and Its Gradient. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, No. 5, 799–805. <https://doi.org/10.1039/P29930000799>.
- (65) Gloaguen, E.; de Courcy, B.; Piquemal, J.-P.; Pilmé, J.; Parisel, O.; Pollet, R.; Biswal, H. S.; Piuze, F.; Tardivel, B.; Broquier, M.; Mons, M. Gas-Phase Folding of a Two-Residue Model Peptide Chain: On the Importance of an Interplay between Experiment and Theory. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (34), 11860–11863. <https://doi.org/10.1021/ja103996q>.
- (66) Handschuh, M.; Nettesheim, S.; Zenobi, R. Is Infrared Laser-Induced Desorption a Thermal Process? The Case of Aniline. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (10), 1719–1726. <https://doi.org/10.1021/jp984126i>.
- (67) Kapota, C.; Lemaire, J.; Maître, P.; Ohanessian, G. Vibrational Signature of Charge Solvation vs Salt Bridge Isomers of Sodiated Amino Acids in the Gas Phase. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (6), 1836–1842. <https://doi.org/10.1021/ja036932v>.
- (68) Drayß, M. K.; Blunk, D.; Oomens, J.; Gao, B.; Wyttenbach, T.; Bowers, M. T.; Schäfer, M. Systematic Study of the Structures of Potassiated Tertiary Amino Acids: Salt Bridge Structures Dominate. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113* (34), 9543–9550. <https://doi.org/10.1021/jp903036t>.
- (69) Drayß, M. K.; Armentrout, P. B.; Oomens, J.; Schäfer, M. IR Spectroscopy of Cationized Aliphatic Amino Acids: Stability of Charge-Solvated Structure Increases with Metal Cation Size. *International Journal of Mass Spectrometry* **2010**, *297* (1–3), 18–27. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2010.04.010>.
- (70) Dunbar, R. C.; Polfer, N. C.; Oomens, J. Gas-Phase Zwitterion Stabilization by a Metal Dication. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (47), 14562–14563. <https://doi.org/10.1021/ja076131i>.
- (71) Bush, M. F.; Oomens, J.; Saykally, R. J.; Williams, E. R. Effects of Alkaline Earth Metal Ion Complexation on Amino Acid Zwitterion Stability: Results from Infrared Action Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (20), 6463–6471. <https://doi.org/10.1021/ja711343q>.
- (72) Dunbar, R. C.; Hopkinson, A. C.; Oomens, J.; Siu, C.-K.; Siu, K. W. M.; Steill, J. D.; Verkerk, U. H.; Zhao, J. Conformation Switching in Gas-Phase Complexes of Histidine with Alkaline Earth Ions. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113* (30), 10403–10408. <https://doi.org/10.1021/jp903064w>.
- (73) Dunbar, R. C.; Steill, J. D.; Oomens, J. Cationized Phenylalanine Conformations Characterized by IRMPD and Computation for Singly and Doubly Charged Ions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12* (41), 13383. <https://doi.org/10.1039/c0cp00784f>.
- (74) Oomens, J.; Steill, J. D.; Redlich, B. Gas-Phase IR Spectroscopy of Deprotonated Amino Acids. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (12), 4310–4319. <https://doi.org/10.1021/ja807615v>.
- (75) Steill, J. D.; Oomens, J. Action Spectroscopy of Gas-Phase Carboxylate Anions by Multiple Photon IR Electron Detachment/Attachment. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113* (17), 4941–4946. <https://doi.org/10.1021/jp807710y>.
- (76) Habka, S.; Brenner, V.; Mons, M.; Gloaguen, E. Gas-Phase Spectroscopic Signatures of Carboxylate–Li⁺ Contact Ion Pairs: New Benchmarks For Characterizing Ion Pairing in Solution. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2016**, *7* (7), 1192–1197. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b00454>.
- (77) Habka, S.; Very, T.; Donon, J.; Vaquero-Vara, V.; Tardivel, B.; Charnay-Pouget, F.; Mons, M.; Aitken, D. J.; Brenner, V.; Gloaguen, E. Identification of Ion Pairs in Solution by IR Spectroscopy: Crucial Contributions of Gas Phase Data and Simulations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21* (24), 12798–12805. <https://doi.org/10.1039/C9CP00700H>.

- (78) Drobizhev, M.; Tillo, S.; Makarov, N. S.; Hughes, T. E.; Rebane, A. Color Hues in Red Fluorescent Proteins Are Due to Internal Quadratic Stark Effect. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 12860.
- (79) Premvardhan, L. L.; Wachsmann-Hogiu, S.; Peteanu, L. A.; Yaron, D. J.; Wang, P. C.; Wang, W.; MacDiarmid, A. G. Conformational Effects on Optical Charge Transfer in the Emeraldine Base Form of Polyaniline from Electroabsorption Measurements and Semiempirical Calculations. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 4359.
- (80) Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F. Natural Population Analysis. *The Journal of Chemical Physics* **1985**, *83* (2), 735–746. <https://doi.org/10.1063/1.449486>.
- (81) Weigend, F.; Furche, F.; Ahlrichs, R. Gaussian Basis Sets of Quadruple Zeta Valence Quality for Atoms H–Kr. *The Journal of Chemical Physics* **2003**, *119* (24), 12753–12762. <https://doi.org/10.1063/1.1627293>.
- (82) *Curie, Cobalt and Irene Supercomputers*; owned by GENCI and operated into the TGCC by CEA; <http://www-hpc.cea.fr/fr/complexes/complexes.htm>.

Chapitre 3 :

Effets Stark électroniques au sein de paires d'ions isolées

La spectroscopie Stark électronique est couramment employée afin d'étudier des processus photophysiques de chromophores UV-visible en phase condensée, notamment des protéines fluorescentes^{1,2} ou encore des polyènes.³ Par exemple, les effets Stark électroniques (ESEs) peuvent être étudiés pour suivre des processus de migration de charge tels que ceux produit lors de la photosynthèse,⁴ lors de la formation de paires d'ions,⁵ ou pour concevoir des capteurs de fluorescence basés sur l'électrochromisme.⁶ Les effets Stark électroniques fournissent un moyen pratique de détecter et de mesurer les champs électriques dans des milieux condensés, où des valeurs dans la gamme de 0,1 à 10 GV·m⁻¹ peuvent entraîner des déplacements spectraux mesurables allant de ~1 à 100 cm⁻¹. Cependant, ces champs électriques élevés sont difficiles à reproduire expérimentalement de manière contrôlée. En effet, les champs électriques externes appliqués les plus élevés sont d'environ 0,1 GV·m⁻¹,^{4,7,8} ce qui rend difficile la caractérisation de l'ESE.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier le champ électrique présent au sein des paires d'ions en phase gazeuse, qui est potentiellement important en raison de la présence du dipôle permanent intrinsèquement fort dans ces systèmes. Ce champ électrique peut être suffisamment fort pour induire des effets Stark électroniques significatifs sur un chromophore UV. Afin d'évaluer le champ électrique produit par les paires d'ions, différents systèmes modèles ont été étudiés, où le chromophore UV phényle est lié, par une chaîne carbonée plus ou moins longue, à un groupe ionique formé par un groupement carboxylate et un cation alcalin (COO⁻M⁺). Des expériences de spectroscopie électronique IR2P en phase gazeuse permettront d'obtenir la signature électronique du chromophore dans les différents systèmes modèles. Cette étude s'appuie également sur des calculs de chimie quantique et des expériences de spectroscopie vibrationnelle IR-UV. Une partie des données présentées dans ce chapitre a été obtenue aux cours des travaux de Habka sur les paires d'ions en phase gazeuse.⁹ Cette nouvelle étude se base ainsi sur des résultats antérieurs, qui ont été poursuivis dans l'objectif d'étudier spécifiquement les effets Stark électroniques au sein de ces systèmes.

Une première partie s'attachera à mettre en évidence l'effet Stark électronique au sein de paires d'ions de phénylacétate d'alcalins (PA⁻,M⁺), en faisant varier la nature du cation (M = Li, Na, K, Rb et Cs). Dans ces systèmes, le groupe ionique est très proche du chromophore UV, ce qui devrait permettre d'observer des effets Stark relativement importants.

Les deux parties suivantes s'intéresseront aux systèmes plus complexes des benzylacétates d'alcalins (BA^-, M^+ ; $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) et des phénylbutyrates d'alcalins (PB^-, M^+ ; $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$), qui possèdent des chaînes carbonées de plus en plus longues et donc un nombre de conformères de plus en plus important. La diversité des conformations permettra de rationaliser les ESEs mesurés, et de les utiliser pour réaliser des attributions conformationnelles.

3.1 Mise en évidence de l'effet Stark

Dans les paires de phénylacétate d'alcalin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-COO}^-, \text{M}^+$ ou PA^-, M^+), le groupement phényle est assez proche du groupe ionique (COO^-M^+) (voir Figure 3.1). Le champ électrique produit par ce dipôle peut être ressenti par le chromophore et modifier sa signature électronique. Afin de caractériser cet effet Stark, la spectroscopie électronique du phénylacétate d'alcalin est réalisée en phase gazeuse avec différents cations de la série des alcalins (Li à Cs). Le changement de cation permettra d'obtenir différents champs électriques, en faisant varier la distance entre les deux charges du dipôle. Préalablement à ces expériences, une étude théorique de caractérisation du paysage conformationnel est nécessaire afin de connaître les structures attendues dans les conditions expérimentales de la phase gazeuse, et les interactions présentes dans ces systèmes.

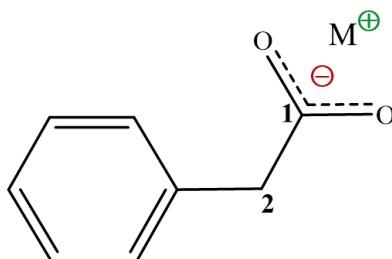


Figure 3.1 – Schéma de la structure de la paire de phénylacétate d'alcalin, où M correspond à l'un des cations alcalins Li, Na, K, Rb ou Cs.

3.1.1 Analyse théorique des conformations du phénylacétate d'alcalin

L'exploration menée sur les phénylacétates d'alcalins a permis de déterminer trois conformations possibles.⁹ La structure des (PA^-M^+) est assez rigide, seules la rotation du groupement carboxylate par rapport à l'axe $\text{C}_1\text{-C}_2$ et la position du cation par rapport au carboxylate peuvent varier. Les structures obtenues ont été optimisées au niveau *RI-B97-D3/dhf-TZVPP*,⁹ et présentés dans la Figure 3.2.

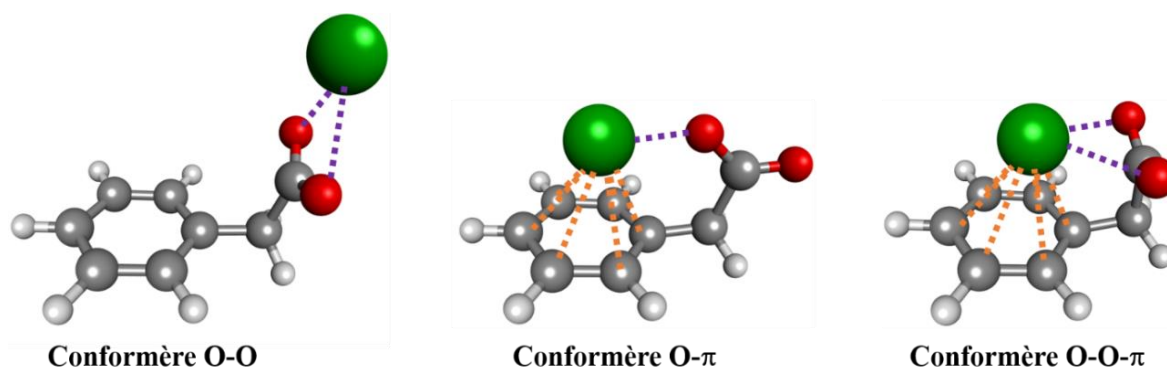


Figure 3.2 – Structures des différentes conformations possibles des phénylacétate d'alcalins ((PA^-, M^+) ; $M = Li, Na, K, Rb$ et Cs) optimisées au niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP.⁹ Les interactions cation-anion et cation- π sont représentés respectivement par des lignes en pointillés violet et orange.

Le conformère bidentate O-O est le conformère le plus stable d'après les enthalpies libres calculées (Tableau 3.1). Dans ce conformère, le cation forme une interaction non-covalente avec les deux atomes d'oxygènes du carboxylate (Figure 3.2). Ces derniers possèdent la même charge (Tableau 3.1), montrant qu'ils interagissent avec le cation de façon équivalente.

Le second conformère présente également deux interactions non-covalentes mais de nature différente. La première est une interaction de type cation-anion entre l'atome alcalin et l'un des oxygènes du carboxylate, la seconde est une interaction de type cation- π où le cation interagit avec le cycle aromatique (Figure 3.2). Cette structure est nommée conformère O- π . Il est à noter que ces deux premiers conformères sont communs à l'ensemble de la série des phénylacétates d'alcalins considérés.

Les systèmes avec un cation de la fin de série des alcalins (PA^-, K^+ , PA^-, Rb^+ et PA^-, Cs^+) possèdent un troisième conformère (Figure 3.2). Ces cations alcalins ont des rayons ioniques plus grands que le lithium et le sodium, ce qui permet au système de former une structure repliée où le cation interagit à la fois avec les deux oxygènes du carboxylate et le cycle aromatique. C'est le conformère tridentate O-O- π .

Tableau 3.1 – Tableau présentant les valeurs de l'enthalpie libre des conformères obtenus pour les systèmes (PA⁻,M⁺) au niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP et BSSE-corrected-RI-CCSD(T)(électrons de cœur non-gelés)/dhf-TZVPP//RI-B97-D3/dhf-TZVPP (gauche/droite).⁹ Les charges du cation et des oxygènes ont été déterminées par une analyse NBO au niveau B97-D3/def2-QZVPP//RI-B97-D3/dhf-TZVPP. Ces charges et les valeurs des distances d'interaction C₁-M et de l'angle C₂-C₁-M sont données pour les conformères O-O optimisées au niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP et partiellement réoptimisée au niveau BSSE-corrected-RI-CCSD(T)(électrons de cœur non-gelés)/dhf-TZVPP (gauche/droite).

Systèmes	ΔG (300 K) (kJ·mol ⁻¹)	$q(M)$ (e)	$q(O_1)$; $q(O_2)$ (e)	Distance C ₁ -M (pm)	C ₂ -C ₁ -M (degré)	
(PA ⁻ ,Li ⁺)	O-O	0/0	0,94/0,94	-0,80/-0,80 ; -0,80/-0,80	213/211	175,4/176,0
	O- π	36/44	0,94	-0,60 ; -0,80		
(PA ⁻ ,Na ⁺)	O-O	0/0	0,93/0,93	-0,78/-0,78 ; -0,78/-0,78	253/249	174,6/175,0
	O- π	29/44	0,96	-0,61 ; -0,87		
(PA ⁻ ,K ⁺)	O-O	0/0	0,95/0,95	-0,78/-0,78 ; -0,78/-0,78	289/286	169,4/170,0
	O- π	21/36	0,97	-0,63 ; -0,87		
	O-O- π	6/14	0,96	-0,75 ; -0,75		
(PA ⁻ ,Rb ⁺)	O-O	0/0	0,95/0,95	-0,78/-0,78 ; -0,78/-0,78	299/295	166,2/168,0
	O- π	20/34	0,96	-0,63 ; -0,87		
	O-O- π	5/12	0,96	-0,75 ; -0,75		
(PA ⁻ ,Cs ⁺)	O-O	0/0	0,95/0,95	-0,78/-0,78 ; -0,78/-0,78	312/309	157,7/159,0
	O- π	18/29	0,96	-0,62 ; -0,88		
	O-O- π	3/7	0,95	-0,76 ; -0,76		

Cette exploration du paysage conformationnel des phénylacétates d'alcalins montre que la nature du cation, en particulier son rayon ionique, joue un rôle important dans la structure de ces systèmes. La position du cation par rapport au carboxylate est donc un paramètre important, qui doit être déterminé avec précision. D'après les enthalpies libres calculées à 300 K permettant d'estimer les distributions conformationnelles attendues dans l'expérience (Chapitre 2, paragraphe 2.5.4), les conformations O-O et O-O- π sont les plus stables et donc potentiellement présentes dans le jet moléculaire. En revanche, la formation de conformères O- π est très défavorable avec des valeurs d'enthalpie libre relativement élevées (> 18 kJ·mol⁻¹). L'étude menée précédemment sur ces systèmes a montré que le niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP convient pour déterminer les fréquences harmoniques, mais que les calculs d'optimisation de géométrie et d'énergie relative des conformères peuvent comporter des erreurs importantes, pouvant conduire à des minima qui disparaissent à un niveau de calcul plus sophistiqué.⁹ Afin de limiter ces erreurs, notamment sur la géométrie, il est nécessaire de réaliser des optimisations en utilisant une méthode plus précise.

Le conformère O-O étant le seul conformère observé expérimentalement pour l'ensemble des (PA⁻,M⁺) (paragraphe 3.1.2),⁹ la position du cation par rapport au groupement carboxylate dans cette conformation a été partiellement réoptimisée en utilisant la méthode BSSE-corrected-RI-

CCSD(T)(électrons de cœur non-gelés)/dhf-TZVPP (Figure 3.3). Les deux coordonnées internes considérées pour cette optimisation partielle sont la distance C_1-M entre le carbone de carboxylate et le cation, et l'angle $C_2-\widehat{C_1}-M$ entre les deux carbones de la chaîne latérale et le cation.

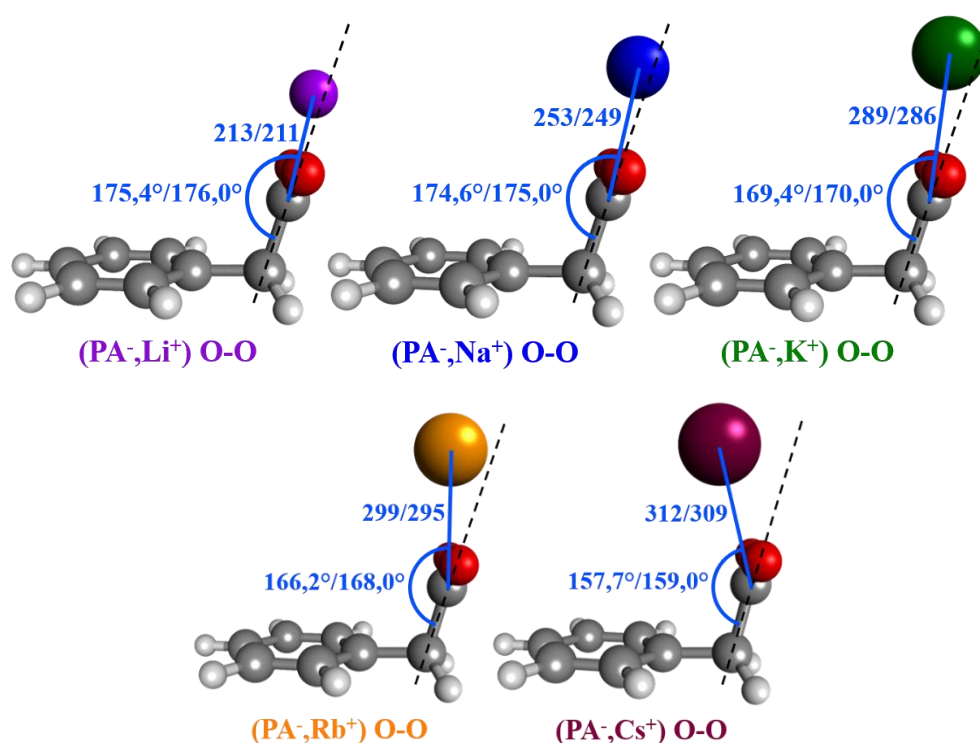


Figure 3.3 – Illustration présentant les deux coordonnées internes des systèmes de phénylacétate d'alcalins optimisées aux niveaux RI-B97-D3/def2-QZVPP et BSSE-corrected-RI-CCSD(T)(électrons de cœur non-gelés)/dhf-TZVPP : la distance entre le carbone de carboxylate C_1 et le cation M (en pm), et l'angle $C_2-\widehat{C_1}-M$.

Ces deux coordonnées dépendent nettement de la nature du cation. La distance C_1-M augmente avec le rayon ionique du cation, passant de 211 pm pour Li à 309 pm pour Cs, alors que l'angle $C_2-\widehat{C_1}-M$ diminue de 176° à 159° . Le césium se positionne relativement hors du plan du groupement carboxylate par rapport au lithium. Le groupe ionique semble ainsi se replier vers le cycle, ce qui traduit la présence de forces attractives, telles que les forces dispersives notamment pour les cations les plus polarisables, entre le cation et le cycle aromatique qui peuvent conduire à la formation du conformère O-O- π . Par ailleurs, le rayon ionique du cation augmentant dans la série ($Li^+=76$ pm < $Na^+=102$ pm < $K^+=138$ pm < $Rb^+=152$ pm < $Cs^+=167$ pm),¹⁰ la distance d'interaction cation-anion augmente aussi (Tableau 3.1) et il devient plus facile pour la cation d'interagir simultanément avec les oxygènes du carboxylate et le cycle aromatique.

Les structures optimisées au niveau BSSE-corrected-RI-CCSD(T)(électrons de cœur non-gelés)/dhf-TZVPP sont plus précises que celles obtenues initialement avec la méthode RI-B97-D3/dhf-TZVPP. Les puits d'énergie potentielle des systèmes (PA⁻M⁺) sont larges en fonction

des coordonnées internes considérées, en particulier pour les cations de grand rayon ionique (Figure 3.4). Sachant que la précision énergétique attendue à ce niveau de calcul est de quelques $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, l'incertitude sur ces coordonnées par l'optimisation de géométrie peut être significative, notamment dans la perspective de calculs de champ électrique. Par ailleurs, les géométries sont déterminées sans prendre en compte l'énergie de point zéro (ZPVE, *zero-point vibrational energy*), ce qui peut aussi conduire à des incertitudes sur la géométrie par rapport aux données expérimentales.

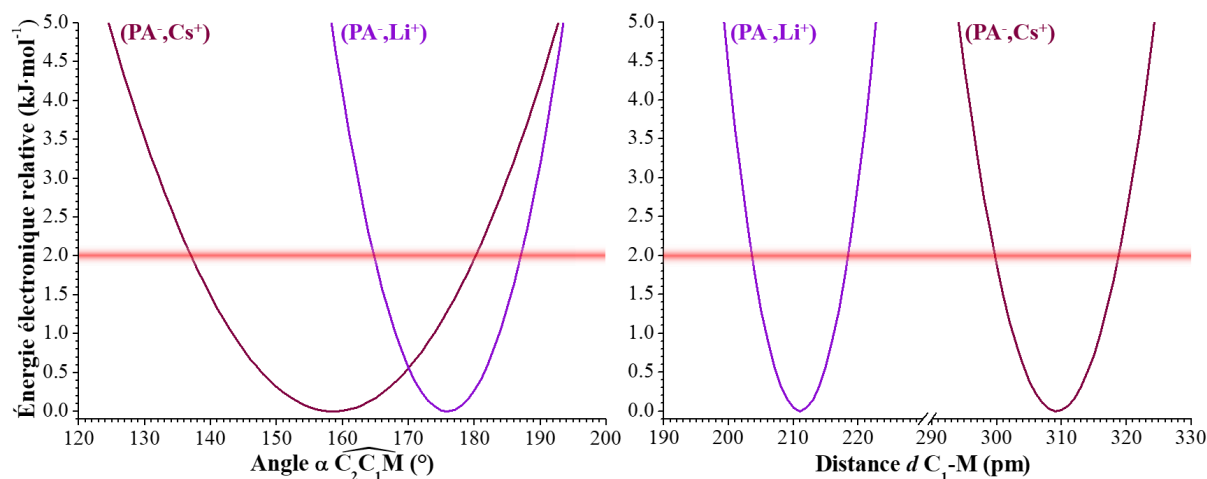


Figure 3.4 – Profils de l'énergie électronique relative des systèmes $(\text{PA}^-, \text{Li}^+)$ et $(\text{PA}^-, \text{Cs}^+)$ en fonction des coordonnées internes optimisées au niveau BSSE-corrected-RI-CCSD(T) (électrons de cœur non-gelés)/dhf-TZVPP. La barre rouge à $\sim 2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ correspond à la précision énergétique typiquement rencontrée à ce niveau de calcul, permettant d'illustrer l'incertitude sur la géométrie.

3.1.2 Spectroscopie électronique des paires de phénylacétate d'alcalin

La spectroscopie électronique des phénylacétates d'alcalins a été réalisée dans le domaine d'excitation du premier état excité $\pi\pi^*$ du phényle, selon la méthode IR2P suivie par spectrométrie de masse.⁹ Lors des expériences IR2P, les systèmes sont susceptibles de se fragmenter, notamment au niveau des interactions non-covalentes.¹¹ Plusieurs signaux d'ions peuvent être présents sur le spectre de masse des systèmes $(\text{PA}^-, \text{M}^+)$ enregistrés en résonance avec une transition électronique (Annexes, Figure A.2), correspondant aux différents ions formés après ionisation dans le jet moléculaire. Une analyse détaillée des spectres de masse des différents $(\text{PA}^-, \text{M}^+)$ obtenus au cours des expériences IR2P a été réalisée précédemment.⁹ Cette analyse conjointe des spectres de masse et des spectres électroniques a permis d'identifier les espèces correspondant aux signaux d'ions observés et de proposer un mécanisme de fragmentation des paires d'ions $(\text{PA}^-, \text{M}^+)$ (Figure 3.5). L'excitation puis l'ionisation du système $(\text{PA}^-, \text{M}^+)$, suite à l'absorption de deux photons UV selon le processus IR2P, permet de produire l'ion parent $(\text{PA}^-, \text{M}^+)^+$, dont la charge positive est initialement localisée sur le cycle phényle (mécanisme 1). Une redistribution de la densité électronique peut alors avoir lieu au sein de l'ion parent et conduire à sa fragmentation. Trois voies de photofragmentation possibles

ont été déduites à partir des signaux d'ions observés. La première correspond à une décarboxylation de l'ion parent (**2**), produisant le complexe ionique (benzyle, M^+), noté (parent- CO_2) $^+$, qui est détecté sur le spectre de masse, ainsi que le dioxyde de carbone (CO_2) qui lui n'est pas détecté car l'instrumentation employée ne permet d'analyser que les systèmes chargés positivement. Cette décarboxylation est provoquée par un transfert d'électron du groupement carboxylate riche en électrons, vers le cycle aromatique qui est pauvre en électrons. Il est à noter que ce transfert d'électron entre l'orbitale σ de la liaison C_1-C_2 et l'orbitale π du cycle phényle est autorisé par la symétrie pour tous les conformères O-O (PA^-,M^+). Par la suite, l'ion fragment (parent- CO_2) $^+$ peut lui-même subir une fragmentation supplémentaire (**5**) et générer un radical benzyle et un cation alcalin (M^+). Dans la deuxième voie de photofragmentation (**3**), l'ion parent peut directement se fragmenter et générer les trois fragments suivants : le dioxyde de carbone, le radical benzyle et le cation alcalin, qui est le seul ion et donc le seul à être détecté. Enfin, la troisième voie de fragmentation (**4**) conduit à la formation du complexe (CO_2,M^+) et du radical toluène. Ce complexe (CO_2,M^+) est détecté et peut également se dissocier (**6**) en ion (M^+) et (CO_2).

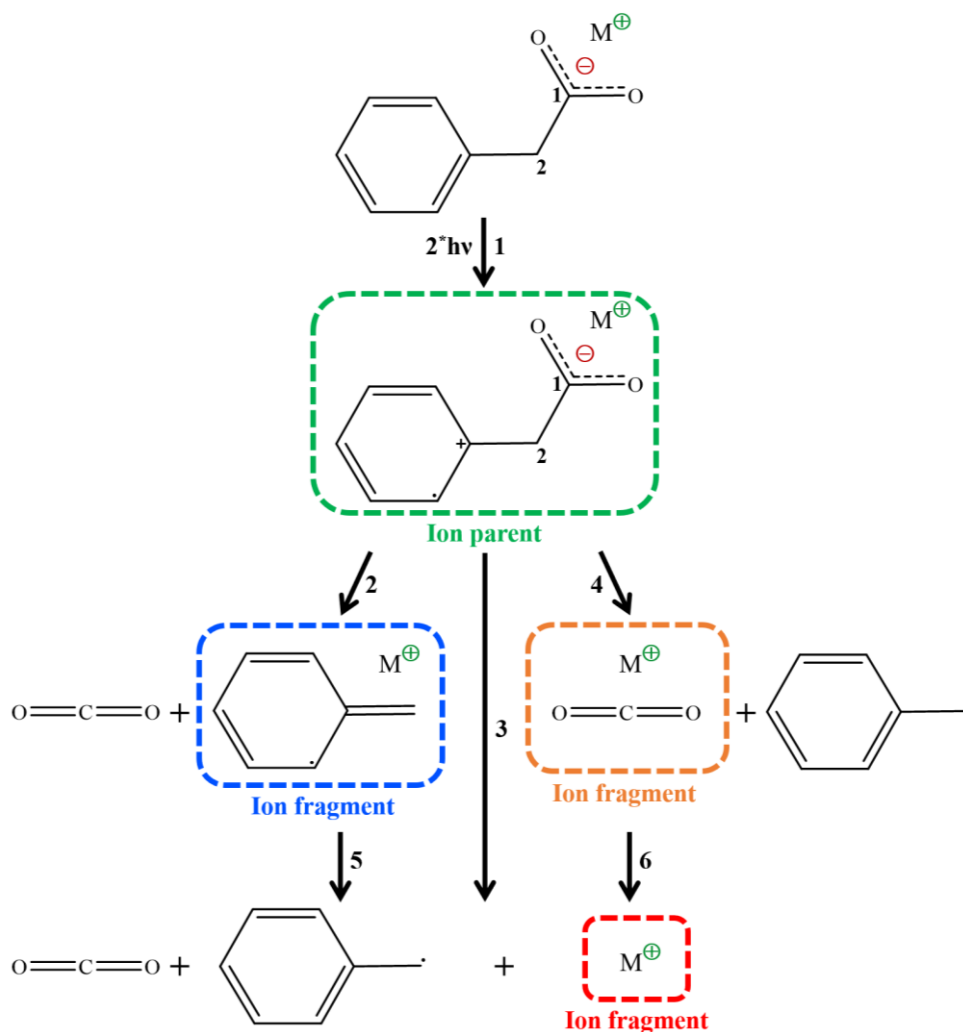


Figure 3.5 – Schéma des mécanismes de fragmentation des paires d'ions (PA^-,M^+) après photoionisation IR2P.⁹

Lors des expériences de spectroscopie IR2P des paires (PA^-, M^+), le spectre électronique est enregistré sur le canal d'ions le plus intense observé sur le spectre de masse en résonance, ce qui permet d'obtenir un meilleur rapport signal/bruit, et donc de détecter des transitions de faible intensité. Les spectres des systèmes (PA^-, Li^+) et (PA^-, Na^+) ont ainsi été réalisés sur le canal du l'ion parent décarboxylé (parent-CO_2^+), alors que ceux des systèmes (PA^-, K^+), (PA^-, Rb^+) et (PA^-, Cs^+) ont été enregistrés sur le canal du cation alcalin (M^+) (Annexes, Figure A.2).

Les spectres d'excitation IR2P de l'ensemble des paires (PA^-, M^+) étudiées sont présentés dans la Figure 3.6, ainsi que le spectre de l'acide phénylacétique (APA). Sur tous ces spectres, la bande origine (0_0^0) de la transition $\pi\pi^*$ du cycle aromatique est observée entre 37535 et 37187 cm^{-1} . Des transitions vibroniques sont également présentes vers les plus grands nombres d'ondes. Ces transitions sont attribuées à l'excitation de différents niveaux vibrationnels de basse fréquence de l'état excité S_1 . Pour les systèmes (PA^-, M^+), la bande vibronique la plus intense (entre 37714 et 37993 cm^{-1}) a été identifiée comme l'excitation du mode de vibration 6b du cycle, impliquant des mouvements de déformation dans son plan. L'écart entre cette transition 6b et la transition origine 0_0^0 ($\sim 530 \text{ cm}^{-1}$) est caractéristique du groupement phényle, ce qui permet de vérifier que les systèmes étudiés possédant bien un phényle, notamment pour les spectres enregistrés sur le canal de masse du cation. Par ailleurs, l'intensité du signal d'ion diminue nettement en descendant dans la séries des alcalins, ce qui réduit le rapport signal sur bruit en particulier pour (PA^-, K^+), (PA^-, Rb^+) et (PA^-, Cs^+).

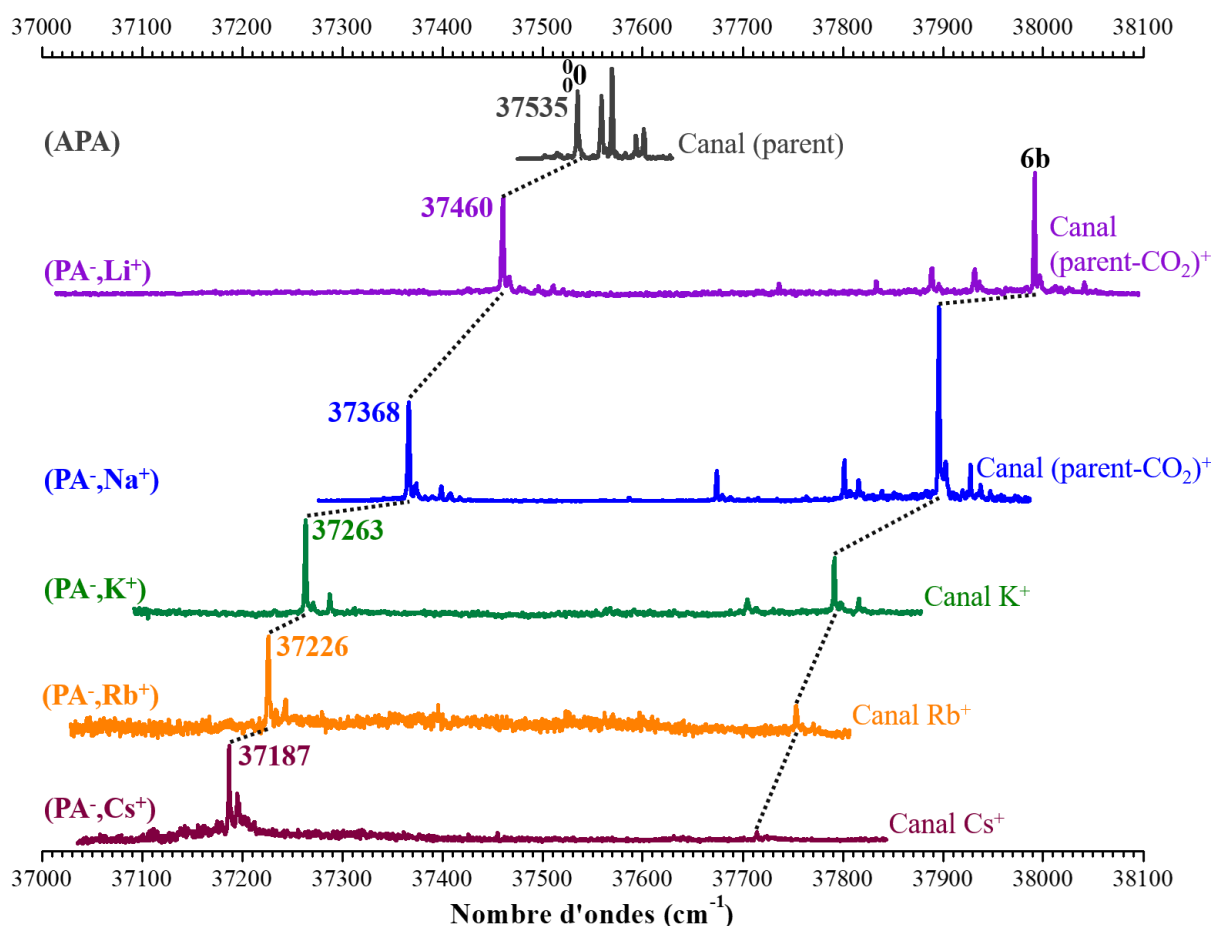


Figure 3.6 – Spectres d'excitation IR2P des paires (PA^-, M^+) et de l'acide phénylacétique (APA) dans le domaine de la transition origine 0_0 du cycle aromatique.⁹ Les spectres des paires (PA^-, K^+) , (PA^-, Rb^+) et (PA^-, Cs^+) n'ont pas été corrigés par l'intensité du laser UV.

En comparant l'ensemble des spectres des paires (PA^-, M^+) , les transitions de la signature du phényle se déplacent vers le rouge le long de la série des alcalins. En prenant l'acide APA comme référence, le transition origine 0_0 du cycle se déplace de 75 cm^{-1} pour (PA^-, Li^+) à près de 350 cm^{-1} pour (PA^-, Cs^+) . Ce fort déplacement montre clairement que la signature du phényle est très sensible à la présence du groupe ionique et donc à la nature du cation alcalin. Les déplacements observés peuvent être rationalisés en considérant, d'une part, l'effet de solvation du cycle par le cation alcalin, notamment pour les conformations O- π et O-O- π où le cation est en contact avec le cycle, et d'autre part, un simple effet de polarisation du cycle sous l'effet du champ électrique permanent créée par un groupe ionique lointain, i.e. sans recouvrement avec le cycle, comme cela va être étudié par la suite pour les conformations O-O. Bien qu'elle se déplace, la signature du phényle est la même pour toutes les paires (PA^-, M^+) avec une seule transition origine 0_0 , ce qui indique la présence d'un seul conformère majoritaire commun.

Concernant les conformations O- π et O-O- π , la présence d'un contact du cation avec le cycle phényle devrait se traduire par une signature spécifique gouvernée par une activité Frank-Condon (Chapitre 2, paragraphe 2.1.1). L'absence d'une progression de bandes

vibroniques sur les spectres électroniques des (PA^-,M^+) a permis d'en déduire que les conformères possédant une interaction cation- π ne sont pas présents dans le jet moléculaire.⁹ Le conformère bidentate O-O est donc le seul à correspondre à la signature électronique enregistrée pour toutes les paires (PA^-,M^+) . D'un point de vue énergétique, seuls les conformères ayant une enthalpie libre inférieure à $\sim 10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ sont susceptibles d'être présents dans un jet supersonique.¹² Les valeurs des enthalpies libres calculées à différents niveaux de calcul (*RI-B97-D3/dhf-TZVPP* et *BSSE-corrected-RI-CCSD(T)(électrons de cœur non-gelés)/dhf-TZVPP//RI-B97-D3/dhf-TZVPP*) montrent que les conformères O-O et O-O- π sont susceptibles d'être observés dans les conditions de l'expérience, contrairement au conformère O- π (Tableau 3.1). L'absence de la conformation O-O- π peut provenir soit du caractère hors équilibre de la distribution conformationnelle dans la détente, soit d'un défaut du niveau de calcul employé.

En résumé, les expériences de spectroscopie IR2P ont permis d'obtenir la signature électronique d'un conformère commun à l'ensemble (PA^-,M^+) . L'absence d'activité Frank-Condon et les calculs d'enthalpie libre permettent d'attribuer cette signature au conformère bidentate O-O.^{9,13} Ces attributions conformationnelles se sont également appuyées sur des expériences de spectroscopie de double résonance IR-UV, qui ont été réalisées sur la transition origine 0_0 des systèmes (PA^-,M^+) dans le domaine spectral correspondant aux modes d'élongation du groupement carboxylate.⁹ Pour toute la série des (PA^-,M^+) , le spectre IR présente une bande au-delà de 1500 cm^{-1} correspondant au mode d'élongation antisymétrique du carboxylate (Figure 3.7). Vers les plus faibles nombres d'ondes se trouve un multiplet, qui est attribué au mode d'élongation symétrique. Ce multiplet peut provenir d'un fort couplage de l'élongation symétrique de (CO_2^-) avec d'autres modes de vibration, tels que l'élongation de la liaison C₁-C₂ ou un pliage dans le plan du cycle aromatique.

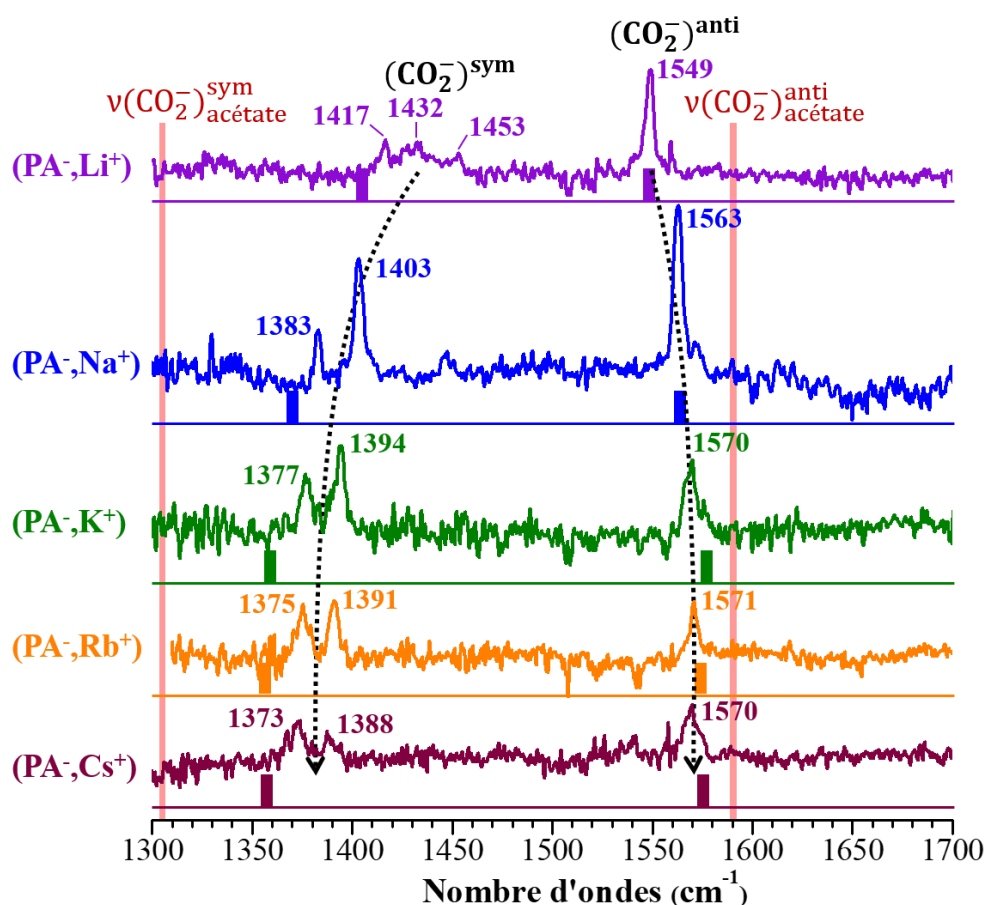


Figure 3.7 – Spectres de double résonance IR-UV de la série des paires $((PA^-, M^+))$; $M = Li, Na, K, Rb$ et Cs .⁹ Les fréquences harmoniques des modes d'élongation symétrique et antisymétrique du carboxylate du conformère O-O, calculées au niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP et corrigées par des facteurs d'échelle dépendants du mode, sont représentées par des barres verticales. Les lignes verticales indiquent la position des fréquences expérimentales des élongations symétrique et antisymétrique du carboxylate dans l'anion acétate.¹⁴

En comparant les spectres des paires (PA^-, M^+) , les bandes correspondant aux modes d'élongation symétrique et antisymétrique se déplacent en fonction de la nature du cation alcalin. L'écart $\Delta\nu(CO_2^-)$ entre les bandes des deux modes augmente avec le rayon ionique du cation, passant de 115 cm^{-1} pour Li^+ à 190 cm^{-1} pour Cs^+ . Cet écart $\Delta\nu(CO_2^-)$ est de 285 cm^{-1} dans le cas de l'acétate libre,¹⁴ ce qui montre comment la complexation du groupement carboxylate avec un cation le perturbe, et modifie fortement sa signature vibrationnelle. L'énergie de complexation du carboxylate a été calculée pour tous les (PA^-, M^+) au niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP (Tableau 3.2).⁹ Cette énergie diminue lorsque le rayon ionique du cation alcalin augmente, quel que soit le conformère considéré, ce qui démontre que plus l'interaction cation-anion est faible plus l'écart $\Delta\nu(CO_2^-)$ est grand pour ce type de complexation bidentate. Ce principe général sera largement utilisé dans la suite du manuscrit.

Les fréquences harmoniques ont été déterminées pour chaque (PA^-, M^+) au niveau de calcul *RI-B97-D3/dhf-TZVPP*, puis corrigées par des facteurs d'échelle dépendants du mode. Les écarts $\Delta\nu(CO_2^-)$ calculés pour les différents conformères sont relativement différents, permettant de les différencier sans ambiguïté (Tableau 3.2). En comparant ces valeurs aux écarts $\Delta\nu(CO_2^-)$ mesurés sur les spectres expérimentaux, le conformère O-O a été attribué à l'ensemble des paires (PA^-, M^+) .⁹ De plus, les différences entre les fréquences harmoniques corrigées du conformère O-O et les fréquences expérimentales sont conformes aux écarts-types attendus avec cette méthode utilisant des facteurs d'échelle dépendants du mode ($\sigma^{sym} = 15 \text{ cm}^{-1}$ et $\sigma^{anti} = 5 \text{ cm}^{-1}$) (Chapitre 2, paragraphe 2.4.4).

Tableau 3.2 – Tableau résumant les valeurs des fréquences expérimentales (en italique) des paires (PA^-, M^+) enregistrées par spectroscopie de double résonance IR-UV, et des fréquences harmoniques calculées au niveau *RI-B97-D3/dhf-TZVPP* et corrigées par des facteurs d'échelle dépendants du mode.⁹ Les énergies de complexation ont également été déterminées pour les paires (PA^-, M^+) au niveau *RI-B97-D3/dhf-TZVPP*.⁹

Systèmes	$\nu(CO_2^-)^{sym}$ (cm^{-1})	$\nu(CO_2^-)^{anti}$ (cm^{-1})	$\Delta\nu(CO_2^-)$ anti-sym (cm^{-1})	$E_{\text{complexation}}$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
(PA^-, Li^+)	<i>exp</i>	<i>1417-1432-1453</i>	<i>1549</i>	-
	O-O	1405	1549	682
	O- π	1299	1716	643
(PA^-, Na^+)	<i>exp</i>	<i>1383-1403</i>	<i>1563</i>	-
	O-O	1370	1564	582
	O- π	1312	1701	541
(PA^-, K^+)	<i>exp</i>	<i>1376-1394</i>	<i>1570</i>	-
	O-O	1358	1576	505
	O- π	1312	1694	473
	O-O- π	1339	1602	496
(PA^-, Rb^+)	<i>exp</i>	<i>1375-1391</i>	<i>1571</i>	-
	O-O	1357	1574	497
	O- π	1309	1688	466
	O-O- π	1340	1599	491
(PA^-, Cs^+)	<i>exp</i>	<i>1372-1388</i>	<i>1570</i>	-
	O-O	1357	1575	476
	O- π	1306	1684	449
	O-O- π	1341	1597	475

L'analyse des spectres de vibration a permis de confirmer l'attribution d'une conformation O-O pour l'ensemble des paires (PA^-, M^+) .⁹ Dans cette conformation, le cycle aromatique n'est pas solvato par les cations alcalins les plus petits, et que très partiellement solvato dans le cas des cations les plus grands comme le suggère leur positionnement hors plan du carboxylate. Les

déplacements importants observés de la transition origine 0_0 sur les spectres d'excitation IR2P sont donc très probablement induits majoritairement par l'effet du champ électrique créé par le groupe ionique, correspondant à la définition d'un effet Stark électronique. Dans le but de caractériser cet effet, le champ électrique produit par le groupe ionique et ressenti par le phényle doit être calculé.

3.1.3 Analyse du champ électrique

Dans les conformations O-O (PA^-, M^+), le groupement phényle est à proximité d'un dipôle permanent et de multipôles d'ordres supérieurs, formés par le cation et le groupement carboxylate. Ce champ électrique serait potentiellement assez fort pour polariser le cycle et générer un ESE significatif. La distance cation-anion augmentant du cation Li au cation Cs (Tableau 3.1), le dipôle localisé sur le groupe ionique augmente dans la série et donc le phényle est plongé dans un champ électrique croissant. Pour soutenir cette interprétation et par analogie avec les expériences de spectroscopie Stark où une molécule est soumise à un champ électrique externe, le champ électrique considéré ici correspond au champ électrique E produit par la chaîne latérale ($-CH_2-COO^-, M^+$) de la paire d'ions (PA^-, M^+) à l'emplacement du chromophore phényle. Afin d'estimer ce champ E , le système a été réduit pour conserver seulement la chaîne carbonée et le groupe ionique, formant le radical (${}^{\bullet}CH_2-COO^-, M^+$). Ce radical possède la même géométrie que le système complet (PA^-, M^+) optimisé au niveau *RI-B97-D3/dhf-TZVPP* et ensuite partiellement optimisé au niveau *BSSE-corrected-RI-CCSD(T)(électrons de cœur non-gelés)/dhf-TZVPP* (paragraphe 3.1.1). Le champ électrique E_{rad} produit par le radical a alors été calculé pour toutes les paires (PA^-, M^+) au niveau *B97-D3/def2-QZVPP* à chaque position des carbones du cycle aromatique et en son centre (Figure 3.8). Par ailleurs, une analyse NBO (*Natural Bond Orbital*) réalisée au même niveau de calcul montre que la distribution de charge du radical est très similaire à celle de la partie ($-CH_2-COO^-, M^+$) du système total (Annexes, Tableaux A.1 et A.2), soutenant que E_{rad} est une bonne approximation de E .

Les valeurs de la norme du champ électrique $\|E_{rad}\|$ généré par les radicaux (${}^{\bullet}CH_2-COO^-, M^+$) et (${}^{\bullet}CH_2-COOH$) sont présentées dans le Tableau 3.3, pour les coordonnées correspondant aux carbones du phényle et à son centre. Une augmentation de $\|E_{rad}\|$ le long de la série est bien observée pour toutes les positions calculées sauf celle du C_{ipso} . Ce cas mis à part, $\|E_{rad}\|$ est de l'ordre de quelques $GV\ m^{-1}$. Une décroissance de C_{ortho} à C_{para} est à noter, ce qui illustre que le champ électrique ressenti par le groupement phényle est inhomogène. De plus, dans l'acide APA, les positions des deux C_{ortho} et $C_{méta}$ ne sont pas équivalentes, due à l'asymétrie du système (Annexes, Figure A.3), conduisant à des valeurs de $\|E_{rad}\|$ différentes.

Tableau 3.3 – Tableau présentant les valeurs de $\|E_{rad}\|$, la norme du champ électrique généré par les radicaux ($^{\bullet}\text{CH}_2\text{-COO}^{\cdot}, \text{M}^+$) et ($^{\bullet}\text{CH}_2\text{-COOH}$), calculées pour les coordonnées correspondant aux carbones du cycle aromatique au niveau B97-D3/def2-QZVPP, et exprimées en $\text{GV}\cdot\text{m}^{-1}$.

M	H	Li	Na	K	Rb	Cs
C_{ipso}	19,0	15,9	14,2	12,9	12,6	12,2
C_{ortho}	0,6/0,7	1,9	3,0	3,9	4,0	4,1
X_{cycle}	0,3	1,7	2,6	3,3	3,4	3,5
C_{méta}	0,2/0,3	1,1	1,7	2,1	2,1	2,1
C_{para}	0,2	0,8	1,3	1,6	1,6	1,6

Afin de mieux visualiser l'inhomogénéité du champ électrique, l'évolution de $\|E_{rad}\|$ a été analysée en fonction de la distance d par rapport au centre du dipôle électrique de ($^{\bullet}\text{CH}_2\text{-COO}^{\cdot}, \text{M}^+$) suivant l'axe x (Figure 3.8). Les positions C_{para} et X_{cycle} se trouvent dans une région où le champ électrique peut être assimilé à celui produit par un dipôle électrique à relativement longue distance, respectant l'approximation dipolaire, le champ électrique décroissant proportionnellement en $1/d^3$. Au contraire, la position C_{ipso} est trop proche du radical pour qu'une telle approximation soit valable. En considérant les effets de bord intrinsèques à sa proximité avec le radical, la valeur du champ obtenue à cette position dépendent fortement du modèle utilisé pour son estimation. Les valeurs calculées à C_{ipso} ne présentant donc pas d'intérêt dans l'objectif poursuivi, elles ne seront plus considérées dans la suite du chapitre. Malgré son inhomogénéité, le champ électrique généré par le radical ($^{\bullet}\text{CH}_2\text{-COO}^{\cdot}, \text{M}^+$) est très majoritairement orienté selon l'axe x (Tableau 3.4) pour tous les systèmes ($\text{PA}^{\cdot}, \text{M}^+$), contrairement à l'acide (APA) où les composantes E_y et E_z du champ sont les plus importantes, mais restent négligeables par rapport aux champs considérés dans les systèmes ($\text{PA}^{\cdot}, \text{M}^+$).

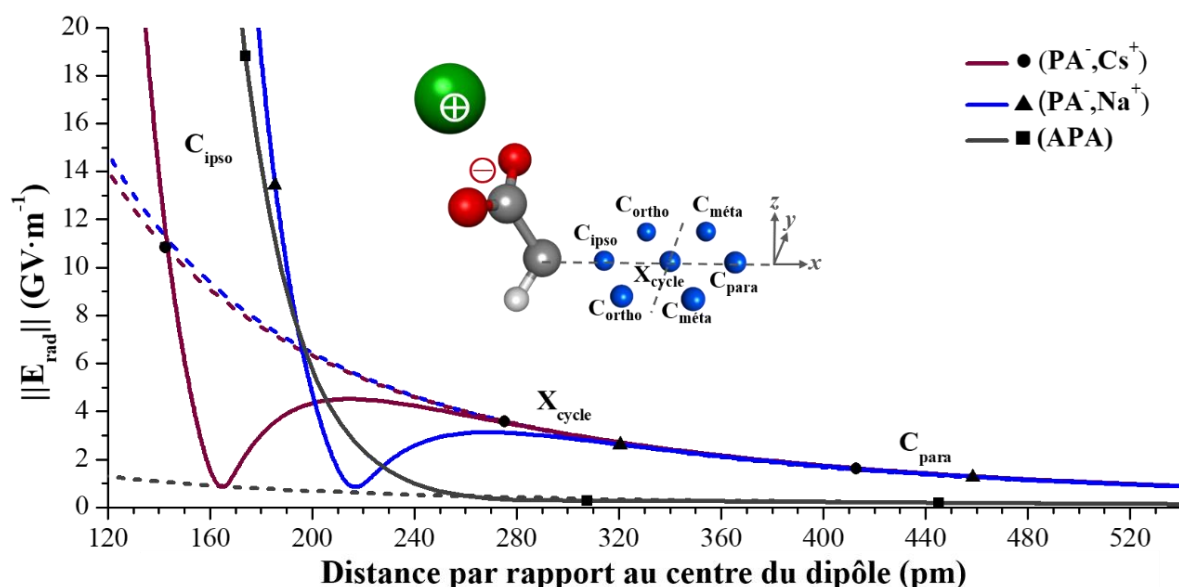


Figure 3.8 – Profils de $\|E_{rad}\|$ en fonction de la distance par rapport au centre du dipôle électrique de $(^*CH_2-COO^-, M^+)$ et $(^*CH_2-COOH)$ le long de l'axe x pour les systèmes (PA^-, Na^+) , (PA^-, Cs^+) et (APA) . Les courbes en pointillés illustrent l'évolution du champ en $1/d^3$ selon l'approximation dipolaire. La position des carbones du cycle phényle est indiquée sur le schéma au centre.

Tableau 3.4 – Tableau présentant la position de la transition origine 0_0 , ainsi que la norme et les composantes du champ électrique E_{rad} dans le référentiel moléculaire au centre du cycle phényle, pour la géométrie partiellement optimisée (BSSE-corrected-RI-CCSD(T)(électrons de cœur non-gelés)/dhf-TZVPP) des systèmes (PA^-, M^+) et (APA) .

Systèmes	Transition 0_0 (cm^{-1})	$\ E_{rad}\ $ ($GV \cdot m^{-1}$)	E_x ($GV \cdot m^{-1}$)	E_y ($GV \cdot m^{-1}$)	E_z ($GV \cdot m^{-1}$)
(APA)	37535	0,28	0,02	-0,21	0,19
(PA^-, Li^+)	37460	1,67	-1,66	0,00	0,18
(PA^-, Na^+)	37368	2,61	-2,60	0,00	0,20
(PA^-, K^+)	37263	3,30	-3,30	0,00	0,12
(PA^-, Rb^+)	37226	3,43	-3,43	0,00	0,04
(PA^-, Cs^+)	37187	3,52	-3,50	0,00	-0,32

La Figure 3.9 montre le déplacement de la transition électronique 0_0 en fonction du carré du champ E_{rad} calculé au centre du cycle aromatique pour chaque système étudié. L'alignement observé sur l'ensemble des données indique que le déplacement Stark mesuré est proportionnel à E_{rad}^2 . Cette bonne corrélation montre que le déplacement spectral peut s'expliquer par un effet Stark électronique quadratique. Quand E_{rad} est considéré aux positions C_{ortho} , $C_{méta}$ et C_{para} , cette corrélation est également vérifiée (Annexes, Figure A.4).

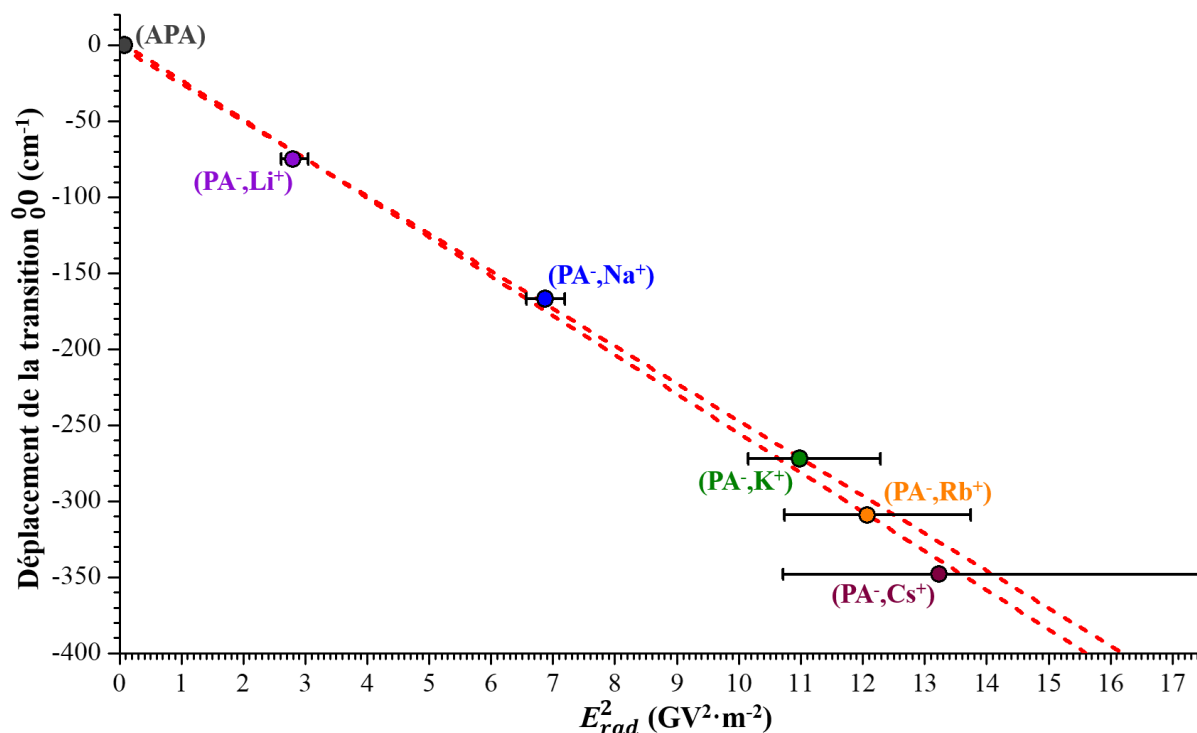


Figure 3.9 – Graphique du déplacement de la transition origine 0_0 en fonction du carré du champ électrique (E_{rad}^2) produit par les radicaux (${}^{\bullet}\text{CH}_2\text{-COO}^-$, M^+) et (${}^{\bullet}\text{CH}_2\text{-COOH}$) au centre du cycle phényle. Les barres d'erreur sur la valeur E_{rad} correspondent à l'incertitude sur la géométrie des paires d'ions (PA^- , M^+). Les deux lignes en pointillés correspondent aux droites de régression linéaire extrêmes compatibles avec ces données.

Cependant, les données semblent s'écarter de la linéarité lorsque la taille du cation augmente, en particulier Rb et Cs. Ces écarts peuvent refléter le manque de précision pour déterminer la position exacte du cation par rapport au groupement carboxylate. Par ailleurs, d'une part les puits d'énergie potentielle calculés en fonction de la distance $\text{C}_1\text{-M}$ et de l'angle $\text{C}_2\text{-}\widehat{\text{C}_1\text{-M}}$ sont relativement plus larges pour les systèmes (PA^- , Rb^+) et (PA^- , Cs^+) (Figure 3.4), et d'autre part, la *ZPVE* (*zero-point vibrational energy*) est négligée. L'incertitude sur ces paramètres étant potentiellement significative, le champ E_{rad} a également été calculé pour des géométries hors équilibre. La précision attendue pour de tels calculs d'énergie étant de l'ordre de quelques $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, les structures se situant typiquement $\sim 2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ au-dessus du minimum le long des deux coordonnées considérées ont été calculées afin d'estimer la sensibilité de E_{rad} aux incertitudes sur la géométrie (Tableau 3.5). Ces incertitudes induisent une erreur de l'ordre de ~ 10 à 25% sur la valeur de E_{rad}^2 calculée pour les cations les plus volumineux, illustrée par les barres d'erreur sur la Figure 3.9. Toutefois, l'écart apparent à la linéarité sur l'ensemble des données n'est pas significatif par rapport à l'ESE mesuré. En effet, une variation du champ électrique de $1 \text{ GV}\cdot\text{m}^{-1}$ conduit seulement à un déplacement de la transition électronique de quelques dizaines de cm^{-1} (Figure 3.9). L'ensemble des données est donc cohérent avec un effet Stark quadratique pur ressenti par le groupement phényle dans les (PA^- , M^+).

Tableau 3.5 – Tableau présentant les valeurs $\|E_{rad}\|$ (en $\text{GV}\cdot\text{m}^{-1}$) calculées au centre du cycle phényle pour trois géométries différentes des paires (PA^-, M^+) : la première colonne correspond à la géométrie partiellement optimisée au niveau BSSE-corrected-RI-CCSD(T)(électrons de cœur non-gelés)/dhf-TZVPP et les autres colonnes aux points A et B hors équilibre définis par leur distance $\text{C}_1\text{-M}$ (pm) et leur angle $\text{C}_2\text{-}\widehat{\text{C}_1\text{-M}}$ ($^\circ$). Leur énergie potentielle (EP) est également donnée, en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

(PA^-, M^+)		Optimisé	Point A	Point B
Li	$\text{C}_2\text{-}\widehat{\text{C}_1\text{-M}}$	176	168	184
	$\text{C}_1\text{-M}$	211,0	205,0	217,0
	EP	0	2,5	2,2
	$\ E_{rad}\ $	1,7	1,6	1,7
Na	$\text{C}_2\text{-}\widehat{\text{C}_1\text{-M}}$	175	166	184
	C_bM	249,0	255,0	243,0
	EP	0	1,9	2,5
	$\ E_{rad}\ $	2,6	2,7	2,6
K	$\text{C}_2\text{-}\widehat{\text{C}_1\text{-M}}$	170	158	183
	$\text{C}_1\text{-M}$	286,5	293,0	280,0
	EP	0	2,8	1,7
	$\ E_{rad}\ $	3,3	3,5	3,2
Rb	$\text{C}_2\text{-}\widehat{\text{C}_1\text{-M}}$	168	154	182
	$\text{C}_1\text{-M}$	295,0	302,0	288,0
	EP	0	2,3	2,2
	$\ E_{rad}\ $	3,4	3,7	3,3
Cs	$\text{C}_2\text{-}\widehat{\text{C}_1\text{-M}}$	159	143	174
	$\text{C}_1\text{-M}$	309,0	316,0	302,0
	EP	0	1,8	1,8
	$\ E_{rad}\ $	3,5	4,2	3,3

Suivant le traitement classique de l'effet Stark,^{4,15} le déplacement Stark en fréquence ($\Delta\nu$) d'une transition électronique induit par un champ électrique homogène E peut être décrit par des développements en série, comme le montre l'équation (1) jusqu'au second ordre :

$$\Delta\nu = -\frac{1}{h} \left(\Delta\mu \cdot E + \frac{1}{2} E \cdot \Delta\alpha \cdot E \right) \quad (1)$$

où h est la constante de Planck, $\Delta\mu$ est la différence entre les moments dipolaires des états fondamental (μ) et excité (μ') du système moléculaire, et $\Delta\alpha$ la différence entre les tenseurs de polarisabilité des états fondamental (α) et excité (α').

Étant donné que E_{rad} est largement aligné sur l'axe x pour toutes les paires d'ions étudiées (Tableau 3.4), l'équation (1) peut se limiter aux composantes impliquant uniquement l'axe x :

$$\Delta\nu \approx -\frac{1}{h} \left(\Delta\mu_x E_x + \frac{\Delta\alpha_{xx}}{2} E_x^2 \right) \quad (2)$$

Selon cette équation, un ESE quadratique pur est attendu si le terme $\Delta\mu_x$ est nul, ce qui a déjà été observé pour l'excitation $S_0 \rightarrow S_1$ de la molécule de benzène isolée dans une gamme de champ allant de 0 à 25 MV·m⁻¹.¹⁶

Dans le cas du groupement phényle, $\Delta\mu_x$ est non nul en raison de l'asymétrie du système, mais est probablement faible car le moment dipolaire du phényle à l'état excité $\pi\pi^*$ n'est pas supposé changer significativement comparé à celui de l'état fondamental. Afin de vérifier cette hypothèse, des calculs de l'état fondamental (S_0) et de l'état excité (S_1) ont été réalisés pour l'éthylbenzène au niveau *RI-CC2/cc-pVTZ*. La méthode *CC* au second ordre (*CC2*) résulte d'une approximation de la méthode « *Coupled Cluster Simples and Doubles* » (*CCSD*) et permet d'obtenir les énergies d'excitation et les moments de transition à partir de la fonction de réponse linéaire *CC2* qui nécessite l'utilisation d'une perturbation dépendante du temps.^{17,18} La différence entre les moments dipolaires des états fondamental et excité calculés ($\Delta\mu$) est de 0,05 D. La contribution du terme linéaire de l'équation (1) serait alors d'environ 2 cm⁻¹ tous les GV·m⁻¹, ce qui est négligeable par rapport aux déplacements observés (Figure 3.9). En considérant le terme $\Delta\mu_x$ comme nul, le déplacement électronique $\Delta\nu$ dépend principalement d'un effet Stark quadratique. Par ailleurs, hormis l'effet Stark linéaire, un effet de solvation très partiel du cycle phényle par le cation peut également contribuer à ce déplacement, ce qui pourrait expliquer un éventuel écart à la linéarité pour les paires avec les cations de grand rayon ionique.

En conclusion de cette discussion, l'équation (2) peut être simplifiée :

$$\Delta\nu \approx -\frac{1}{h} \left(\frac{\Delta\alpha_{xx}}{2} E_x^2 \right) \quad (3)$$

À partir de cette équation (3), la valeur du terme $\Delta\alpha_{xx}$ peut être déduite de la pente de la droite de régression linéaire obtenue (voir Figure 3.9). Cette valeur $\Delta\alpha_{xx}$ est de $10,1 \pm 0,2 \times 10^{-40}$ J·m²·V⁻² (ou C²·m²·J⁻¹) pour le groupement phényle. À notre connaissance, il s'agit de la première mesure de $\Delta\alpha_{xx}$ obtenue pour un groupement phényle. En effet, il y a très peu de données disponibles dans la littérature. Toutefois, une étude réalisée également en phase gazeuse a permis de mesurer les différentes composantes de $\Delta\alpha$ pour des molécules isolées de benzène ($\Delta\alpha_{xx} = \Delta\alpha_{yy} = 0,3 \times 10^{-40}$ et $\Delta\alpha_{zz} = 2,5 \times 10^{-40}$ J·m²·V⁻²).¹⁶ Dans ce cas, $\Delta\alpha$ est dominé par sa composante en z perpendiculaire au plan du cycle, et la valeur de $\Delta\alpha_{xx}$ apparaît très différente de celle déterminée pour le phényle. Cependant, la même étude montre que $\Delta\alpha_{xx}$ devient la composante la plus importante pour des molécules isolées de naphthalène ($\Delta\alpha_{xx} = 4,1 \times 10^{-40}$, $\Delta\alpha_{yy} = 0,2 \times 10^{-40}$ et $\Delta\alpha_{zz} = 0,3 \times 10^{-40}$ J·m²·V⁻²). Une autre étude effectuée en phase condensée a également permis de déterminer $\Delta\alpha$ pour le toluène à partir de mesures solvatochromiques dans les n -alcanes ($\Delta\alpha = (\Delta\alpha_{xx} + \Delta\alpha_{yy} + \Delta\alpha_{zz})/3 = 2,9 \pm 2,3 \times 10^{-40}$ J·m²·V⁻²).¹⁹ En supposant que $\Delta\alpha_{xx}$ est la composante dominante comme dans le cas du phényle et celui du naphthalène, la valeur de $\Delta\alpha_{xx}$ serait alors d'environ $8,7 \pm 2,3 \times 10^{-40}$ J·m²·V⁻², ce qui est relativement proche de la valeur obtenue pour le phényle. Néanmoins, le système π du toluène diffère légèrement de celui du groupement phényle dans PA⁻. En effet dans le phénylacétate, le système conjugué s'étend à l'orbitale σ de la liaison C₁-C₂ par

hyperconjugaison, ce qui augmente l'asymétrie du système le long de l'axe x , et ainsi complique la comparaison avec le toluène. De plus, le modèle théorique employé pour déterminer $\Delta\alpha_{xx}$ suppose que le système soit plongé dans un champ électrique homogène, or les calculs montrent clairement que le champ électrique produit par le groupe ionique des (PA^-,M^+) est inhomogène (Figure 3.8).

Afin de poursuivre cette étude sur des systèmes plus étendus, la même analyse a été effectuée sur les géométries des (PA^-,M^+) uniquement optimisées au niveau $RI-B97-D3/dhf-TZVPP$, permettant de réduire les temps de calcul. Les valeurs de champ électrique obtenues à partir de ces géométries sont relativement proches de celles calculées à partir de géométries partiellement optimisées au niveau $BSSE-corrected-RI-CCSD(T)$ (électrons de cœur non-gelés)/ $dhf-TZVPP$ (Figure 3.10), ce qui montre que la méthode $RI-B97-D3/dhf-TZVPP$ permet d'obtenir des valeurs de champ électrique relativement précises. Finalement, les valeurs de $\Delta\alpha_{xx}$ sont assez voisines ($10,7 \times 10^{-40} \text{ J}\cdot\text{m}^2\cdot\text{V}^{-2}$ à comparer à $10,1 \pm 0,2 \times 10^{-40} \text{ J}\cdot\text{m}^2\cdot\text{V}^{-2}$), rendant cette approche théorique applicable aux systèmes plus grands.

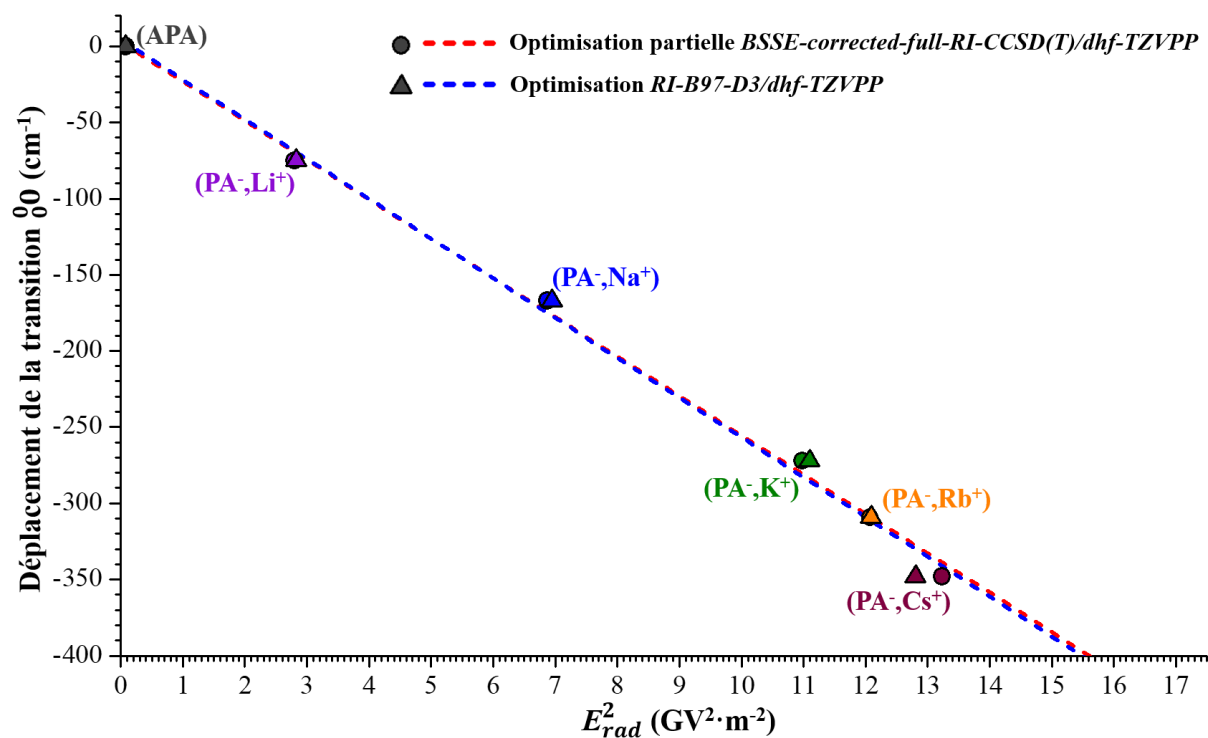


Figure 3.10 – Graphique comparant les valeurs de E_{rad}^2 calculées à partir des géométries des (PA^-,M^+) soit seulement optimisées au niveau $RI-B97-D3/dhf-TZVPP$, soit partiellement optimisées au niveau $BSSE-corrected-RI-CCSD(T)$ (électrons de cœur non-gelés)/ $dhf-TZVPP$.

3.2 Rationalisation de la spectroscopie électronique des paires d'ions par analyse des effets Stark

L'étude de la spectroscopie électronique des paires d'ions du phénylacétate d'alcalin (PA^-, M^+) a permis de mettre en évidence l'effet Stark induit par la partie ionique sur le phényl. L'approche théorique développée pour les calculs de champ électrique peut maintenant être appliquée à des systèmes plus complexes, en commençant par les paires de benzylacétate d'alcalin ($\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}^-, \text{M}^+$ ou BA^-, M^+). Ces systèmes possèdent une chaîne latérale plus longue et plus flexible que les (PA^-, M^+), donnant lieu à de nouvelles interactions non-covalentes et à la possible formation de multiples conformères. La présence de plusieurs conformations permet d'analyser l'ESE en fonction de la position du dipôle, et ainsi de sonder la sensibilité de l'ESE à la conformation.

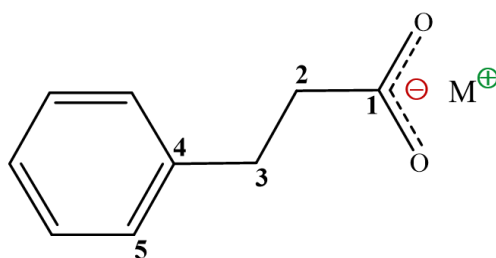


Figure 3,11 – Schéma de la structure de la paire de benzylacétate d'alcalin, où M correspond à l'un des cations alcalins Li , Na , K , Rb ou Cs .

3.2.1 Analyse théorique des conformations du benzylacétate d'alcalin

Les paires de benzylacétate d'alcalin (BA^-, M^+) possèdent un paysage conformationnel plus complexe que les (PA^-, M^+). Les rotations de la chaîne latérale au niveau des liaisons C_1-C_2 et C_2-C_3 permettent d'aboutir à plusieurs conformations (Figure 3.11). Au total sept conformères différents, dont quatre énantiomères, ont été trouvés dans la série des systèmes (BA^-, M^+). Plusieurs conformations bidentates O-O ont été identifiées, ainsi qu'une conformation tridentate. Afin de les distinguer, une nomenclature reposant sur l'orientation des angles dièdres, proposée par Zwier *et al.*, a été adoptée.²⁰ Cette nomenclature distingue les angles dièdres anti ou a (angle $\sim 180^\circ$) et gauche ou g (angle $\pm 60^\circ$) pour les carbones sp^3 . L'orientation du groupe carboxylate par rapport à la chaîne carbonée est défini par l'angle dièdre $\text{C}_3-\widehat{\text{C}_2-\text{C}_1-\text{O}}$, qui peut être périplanaire ou p (angle $\sim 180^\circ$) ou clinal ou c (angle $\sim 90^\circ$). Les différents conformères ont ainsi été nommés en tenant compte des angles dièdres dans l'ordre suivant : $\text{C}_4-\widehat{\text{C}_3-\text{C}_2-\text{C}_1}$ et $\text{C}_3-\widehat{\text{C}_2-\text{C}_1-\text{O}}$. L'angle dièdre $\text{C}_5-\widehat{\text{C}_4-\text{C}_3-\text{C}_2}$ n'est pas pris en compte car cet angle varie peu entre les conformations.

Cinq conformères bidentates O-O, où le cation alcalin forme deux interactions non-covalentes avec les oxygènes du groupement carboxylate, ont été obtenus après optimisation de géométrie au niveau $\text{RI-B97-D3/dhf-TZVPP}$. Le premier conformère O-O, nommé ap , est prédit pour toutes les paires (BA^-, M^+). Dans cette conformation, l'ensemble de la chaîne carbonée est

orientée anti, avec le groupement carboxylate dans le même plan (Figure 3.12). Une seconde conformation possède également un angle dièdre $C_4-C_3-C_2-C_1$ anti ($\sim 180^\circ$), mais le groupement carboxylate est en position clinale par rapport au reste de la chaîne, ainsi cette conformation est nommée O-O *ac*. Le troisième conformère O-O a également été identifié pour l'ensemble des systèmes (BA^-, M^+). Sa structure correspond à une géométrie totalement plane, notée O-O *ap-plan*, où la chaîne carbonée anti et le groupement carboxylate sont dans le même plan que le cycle phényle (Figure 3.12). Enfin, deux énantiomères O-O ont été trouvés uniquement pour la paire (BA^-, Li^+) au niveau *RI-B97-D3/dhf-TZVPP*. Ces structures possèdent une chaîne carbonée partiellement repliée au niveau des liaisons formées par les carbones C_1 , C_2 et C_3 , formant un angle $C_4-C_3-C_2-C_1$ d'environ $\pm 60^\circ$ selon l'énantiomère considéré. Le groupement carboxylate étant clinale par rapport à la liaison C_3-C_2 , ces énantiomères O-O sont nommés O-O *g⁺c* et *g⁻c*, d'après la nomenclature proposée ci-dessus (Figure 3.12). Toutefois, ces énantiomères sont indifférenciables par les techniques de spectroscopies UV ou IR employées pour cette étude,⁹ c'est pourquoi ils seront rassemblés sous la même appellation *gc* dans ce chapitre (Figure 3.12).

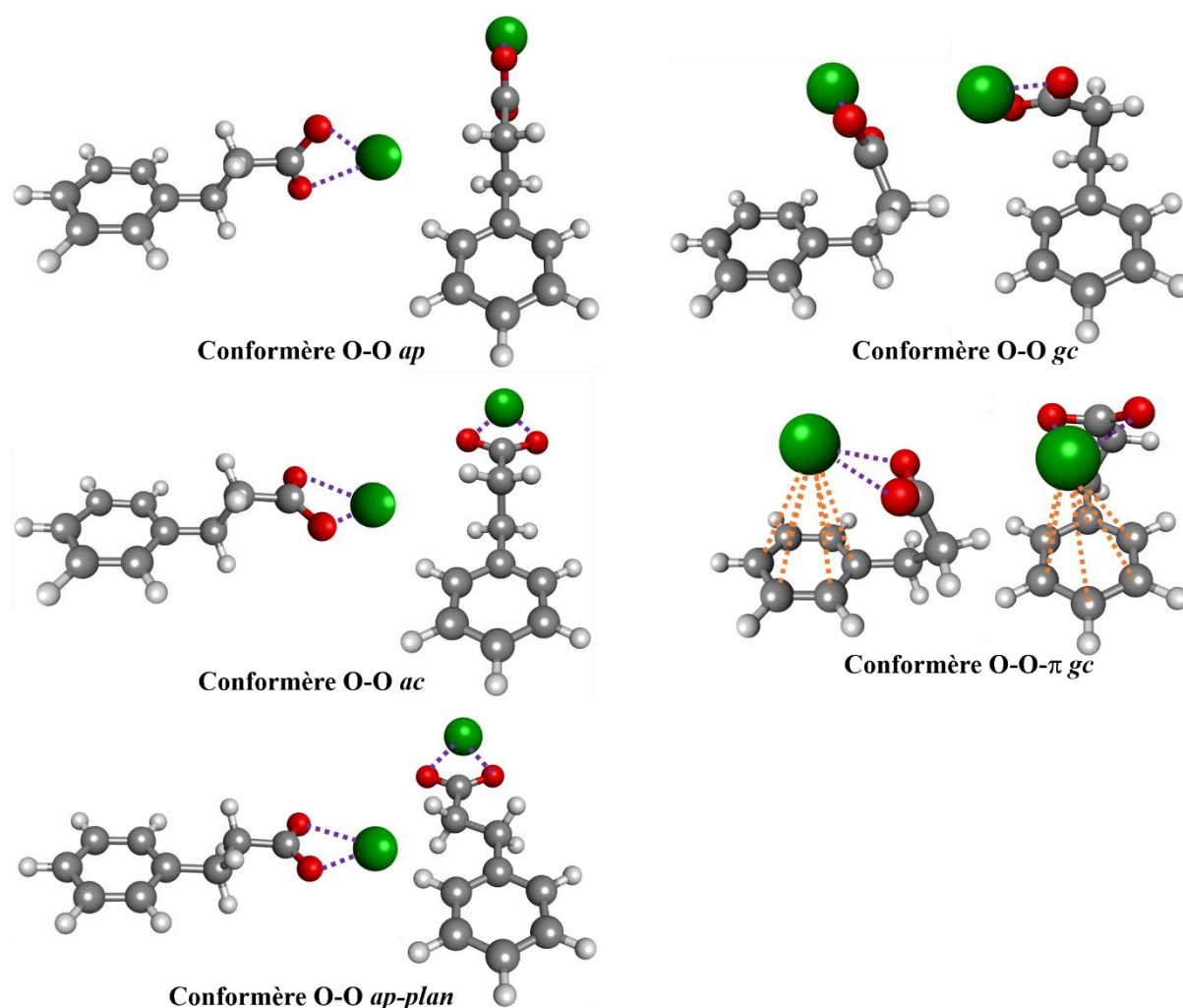


Figure 3.12 – Structures des différentes conformations des paires de benzylacétate d'alcalin (BA^-, M^+) optimisées au niveau *RI-B97-D3/dhf-TZVPP*, présentées sous deux angles de vues différents. Les interactions cation-anion et cation- π sont représentées respectivement par des lignes en pointillés violet et orange.

Deux derniers conformères ont été obtenus pour l'ensemble des paires (BA^-, M^+). Ceux sont deux énantiomères tridentates O-O- π issu de la même famille que les énantiomères bidentates O-O *gc* de (BA^-, Li^+). Dans ce cas, le cation forme aussi une interaction cation- π avec le cycle phényle en plus des deux interactions cation-anion grâce à un repliement de la chaîne carbonée. Ces conformères sont ainsi notés indifféremment O-O- π *gc*.

Les conformations O-O *gc* et O-O- π *gc* ont des structures relativement similaires, qui se distinguent par la présence ou non d'une interaction cation- π . Leurs structures repliées résultent d'un équilibre entre des interactions répulsives et attractives, notamment entre le groupe ionique et le cycle aromatique. Dans le conformère O-O- π *gc*, l'interaction cation- π permet de stabiliser le système, alors que le repliement de la chaîne carbonée nécessaire pour former l'interaction cation- π est énergétiquement défavorable. Dans le cas de (BA^-, Li^+), le calcul prédit la présence des deux conformères *gc*, ce qui suggère que la taille du cation est un paramètre important pour permettre le repliement du système. Le profil d'énergie potentielle de (BA^-, Li^+) en fonction de la distance $C_{\text{para}}-\text{M}$ présente deux minima correspondant aux deux conformères *gc*, au niveau *RI-B97-D3/dhf-TZVPP* (Figure 3.13). Contrairement à (BA^-, Li^+), le profil de (BA^-, Na^+) ne présente qu'un seul minimum pour le conformère O-O- π *gc*, à ce niveau de calcul. Cependant, un point d'inflexion est présent à longue distance, à l'endroit où le conformère O-O *gc* est attendu. Afin de confirmer la présence d'un second minimum, les géométries de (BA^-, Na^+) obtenues au niveau *RI-B97-D3/dhf-TZVPP* ont été réoptimisées en prenant en compte les erreurs de superposition de base (*BSSE*, *Basis Set Superposition Errors*) (Chapitre 2, paragraphe 2.5.3). Sur le profil calculé avec la prise en compte de la *BSSE* pour l'énergie et la géométrie, un minimum se situe à la place du point d'inflexion observé précédemment, contrairement au minimum correspondant au conformère O-O- π *gc* qui ne se distingue plus que par une légère inflexion sur le profil énergétique (Figure 3.13). Les paires d'ions étudiées présentent plusieurs interactions non-covalentes, qui sont difficiles à décrire précisément à ces niveaux de calcul, notamment dans certains cas limites comme celui de (BA^-, Na^+). Néanmoins, les résultats obtenus avec la prise en compte de la *BSSE* mettent en évidence que le conformère *gc* attendu pour la paire (BA^-, Na^+) est le conformère O-O *gc*, ce qui sera vérifié par les expériences de spectroscopies. Pour (BA^-, K^+), un seul minimum est présent sur le profil énergétique calculé au niveau *RI-B97-D3/dhf-TZVPP* (Figure 3.13), ce qui confirme que le conformère *gc* attendu pour ce système est le conformère O-O- π *gc*. Ce conformère O-O- π *gc* est également attendu pour les paires (BA^-, M^+) avec un cation de la fin de la série des alcalins (Rb et Cs).

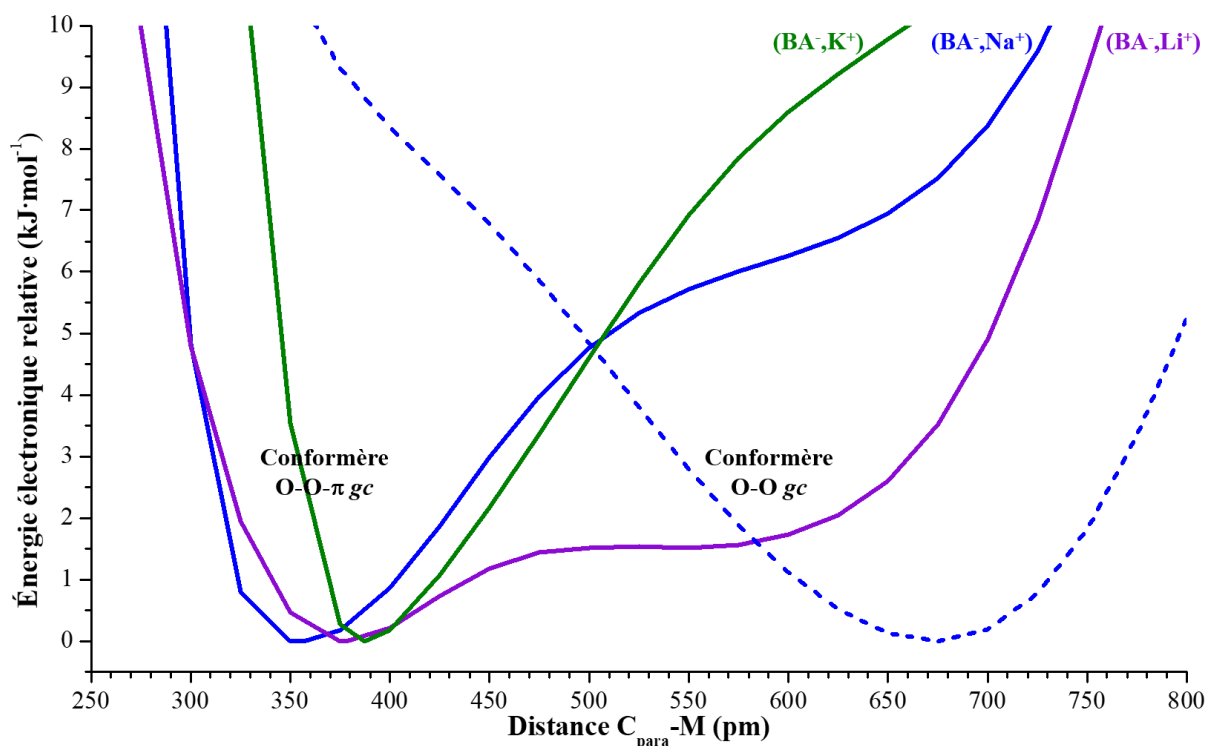


Figure 3.13 – Profils en fonction de la distance $C_{para}-M$ de l'énergie électronique relative des systèmes (BA^-,Li^+) en violet, (BA^-,Na^+) en bleu et (BA^-,K^+) en vert calculé aux niveaux RI-B97-D3/dhf-TZVPP (courbe pleine), ainsi qu'au niveau BSSE-corrected-RI-B97-D3/dhf-TZVPP (courbe pointillée) pour (BA^-,Na^+) .

L'interaction non-covalente cation- π joue un rôle très important dans la structure du conformère O-O- π gc des paires (BA^-,M^+) . Afin d'estimer la contribution relative de ces interactions dans ces systèmes, il est intéressant de la quantifier en évaluant l'énergie de l'interaction cation- π . Une étude théorique réalisée précédemment a permis d'estimer cette énergie d'interaction cation- π dans les conformères O-O- π des paires (BA^-,M^+) .⁹ Cette étude s'appuie sur des résultats obtenus par Marshall *et al.* pour les systèmes (benzène, M^+ ; $M = Li, Na$ et K).²¹ L'énergie de l'interaction cation- π BSSE-corrected-full-CCSD(T)/6-311++G(2d,2p) été calculée en fonction de la position du cation par rapport au cycle aromatique, définie en particulier par la distance entre le cation et le centre du cycle (r), et l'angle entre le cation et le plan du cycle (θ) (voir Annexes, Figure A.5 pour plus de détails). Pour les systèmes (benzène, M^+), l'énergie de l'interaction cation- π est la plus forte, lorsque le cation se place sur l'axe C_6 du benzène ($\theta = 0^\circ$). Les valeurs obtenues sont de ~ 150 kJ·mol⁻¹ avec Li^+ ($r = 200$ pm), de ~ 93 kJ·mol⁻¹ avec Na^+ ($r = 240$ pm) et de ~ 70 kJ·mol⁻¹ avec K^+ ($r = 290$ pm). Ces valeurs d'énergie d'interaction montrent que l'interaction cation- π est une interaction non-covalente relativement forte.

À partir de ces résultats, l'énergie d'interaction cation- π a été estimée pour les paires (BA^-,M^+) grâce aux paramètres géométriques r et θ . Cette interaction entre le cation et le phényle est de ~ 104 kJ·mol⁻¹ pour (BA^-,Li^+) ($\theta = 7^\circ$, $r = 267$ pm), de ~ 70 kJ·mol⁻¹ pour (BA^-,Na^+) ($\theta = 15^\circ$, $r = 320$ pm) et de ~ 58 kJ·mol⁻¹ pour (BA^-,K^+) ($\theta = 11^\circ$, $r = 340$ pm). Ces valeurs sont plus faibles

que celles de référence pour les systèmes (benzène, M^+), ce qui montre que l'interaction cation- π des paires (BA^-,M^+) est une interaction frustrée due à une structure qui n'est pas suffisamment flexible pour permettre au cation de se rapprocher du cycle aromatique et de se positionner sur son axe C_6 . De plus, l'interaction cation- π est en compétition dans ces systèmes avec l'interaction cation-anion alors que cette dernière est inexistante dans le cas des systèmes (benzène, M^+). Par ailleurs, l'interaction cation- π diminue le long de la série des alcalins, bien que la position du cation soit plus favorable. Cette diminution peut s'expliquer par l'augmentation de la distance d'interaction cation- π pour les cations de taille élevée (K^+ , Rb^+ , Cs^+), conduisant à une interaction cation- π plus faible. Toutefois, le conformère O-O- π *gc* de tous les (BA^-,M^+) présente une interaction non-covalente cation- π assez forte pour permettre le repliement de la structure.

Les enthalpies libres des différentes conformations des paires (BA^-,M^+) ont été déterminées au niveau *RI-B97-D3/dhf-TZVPP* pour une température de 300 K (Tableau 3.6). Le conformère O-O- π *gc* est le plus stable pour tous les systèmes (BA^-,M^+) excepté pour $M = Li^+$ pour lequel le conformère le plus stable est un conformère O-O. Les valeurs d'enthalpies libres obtenues des différents conformères O-O et du conformère O-O- π *gc* sont quasiment iso-énergétiques excepté le conformère O-O *ap-plan* qui lui est généralement moins stable ($\Delta G > 6-10$ kJ·mol⁻¹). Toutefois, l'étude précédente sur (PA^-,M^+) a mis en évidence que la méthode *DFT-D3* employée a tendance à surestimer la stabilité des conformations de type O-O- π (Chapitre 3, paragraphe 3.1.1). Dans le cas de (BA^-,M^+), où certaines conformations O-O sont proches en énergie de la conformation O-O- π *gc* (Tableau 3.6), cette surestimation pourrait se traduire par une distribution conformationnelle dominée par des conformères bidentate O-O.

Tableau 3.6 – Tableau présentant les valeurs d'enthalpie libre des conformations des paires (BA^-, M^+) déterminés au niveau *RI-B97-D3/dhf-TZVPP*, les fréquences harmoniques des modes d'élongation symétrique et antisymétrique du carboxylate, ainsi que l'écart entre les deux modes, calculées au niveau *RI-B97-D3/dhf-TZVPP* et corrigées par des facteurs d'échelle dépendants du mode.

Systèmes	ΔG (300 K) ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\nu(\text{CO}_2^-)^{\text{sym}}$ (cm^{-1})	$\nu(\text{CO}_2^-)^{\text{anti}}$ (cm^{-1})	$\Delta\nu(\text{CO}_2^-)$ anti-sym (cm^{-1})	
$(\text{BA}^-, \text{Li}^+)$	O-O <i>ap</i>	0	1424	1537	113
	O-O <i>ac</i>	2	1421	1540	119
	O-O <i>gc</i>	1	1433	1542	109
	O-O- π <i>gc</i>	12	1434	1554	120
	O-O <i>ap-plan</i>	6	1425	1540	115
$(\text{BA}^-, \text{Na}^+)$	O-O <i>ap</i>	1	1392	1554	162
	O-O <i>ac</i>	1	1391	1553	162
	O-O <i>gc</i> *	4	1403	1557	154
	O-O- π <i>gc</i>	0	1398	1569	171
	O-O <i>ap-plan</i>	6	1396	1554	158
$(\text{BA}^-, \text{K}^+)$	O-O <i>ap</i>	5	1382	1562	180
	O-O <i>ac</i>	5	1381	1562	181
	O-O- π <i>gc</i>	0	1390	1579	189
	O-O <i>ap-plan</i>	10	1380	1563	183
$(\text{BA}^-, \text{Rb}^+)$	O-O <i>ap</i>	5	1382	1558	176
	O-O <i>ac</i>	4	1381	1559	178
	O-O- π <i>gc</i>	0	1391	1575	184
	O-O <i>ap-plan</i>	8	1380	1560	180
$(\text{BA}^-, \text{Cs}^+)$	O-O <i>ap</i>	6	1382	1560	178
	O-O <i>ac</i>	4	1382	1558	176
	O-O- π <i>gc</i>	0	1392	1573	181
	O-O <i>ap-plan</i>	8	1380	1559	179

*géométrie obtenue avec la correction *BSSE*

Les fréquences harmoniques des modes d'élongation du carboxylate ont également été calculées pour chaque conformère (BA^-, M^+) au niveau *RI-B97-D3/dhf-TZVPP*, puis corrigées par des facteurs d'échelle dépendants du mode (Tableau 3.6). La signature du carboxylate obtenue pour le conformère O-O- π est différent de celle des conformères O-O pour l'ensemble des paires (BA^-, M^+), avec un déplacement vers le bleu significatif de la bande du mode antisymétrique du (CO_2^-) et un écart $\Delta\nu(\text{CO}_2^-)$ qui est plus grand. Cette différence de signature vibrationnelle entre le conformère O-O- π et les conformères O-O est significative et permet de les distinguer expérimentalement. Au contraire, les conformères O-O possèdent des signatures vibrationnelles relativement proches, ce qui rend difficile leur différenciation. Toutefois, un léger déplacement de la bande du mode antisymétrique vers le bleu, ainsi qu'un écart $\Delta\nu(\text{CO}_2^-)$

plus petit sont potentiellement observables pour le conformère O-O *gc* par rapport aux autres conformères O-O (*ap*, *ac* et *ap-plan*).

3.2.2 Spectroscopie électronique et attribution conformationnelle des paires de benzylacétate d'alcalin

Les paires d'ions de benzylacétates d'alcalins ont été étudiées par spectroscopie électronique réalisée sur le domaine d'excitation du premier état $\pi\pi^*$ du phényle, selon la méthode d'ionisation résonante à deux photons (IR2P) suivie par spectrométrie de masse. Au cours du processus IR2P, les systèmes sont susceptibles de se fragmenter, notamment au niveau des interactions non-covalentes,¹¹ comme vu précédemment avec les paires (PA^-, M^+). Une analyse détaillée du signal d'ions en fonction des différents canaux de masse observés a été réalisée pour les paires (BA^-, M^+ , $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ et Rb).

Dans le cas de (BA^-, Li^+),⁹ un signal d'ions intense est détecté à m/z 156, correspondant à l'ion parent (BA^-, Li^+), mais aucun autre signal lié à la fragmentation du système n'est présent. Le spectre d'excitation IR2P enregistré sur le canal de masse de l'ion parent présente deux transitions principales à 37597 cm^{-1} (**A**) et à 37559 cm^{-1} (**B**), pouvant correspondre à deux conformations différentes (Figure 3.14). Il est à noter que ces transitions **A** et **B** sont décalées respectivement de 137 et 99 cm^{-1} vers le bleu par rapport à la transition 0_0 observé pour (PA^-, Li^+) (37460 cm^{-1}). Ces décalages spectraux seront discutés ultérieurement dans le paragraphe 3.2.4.

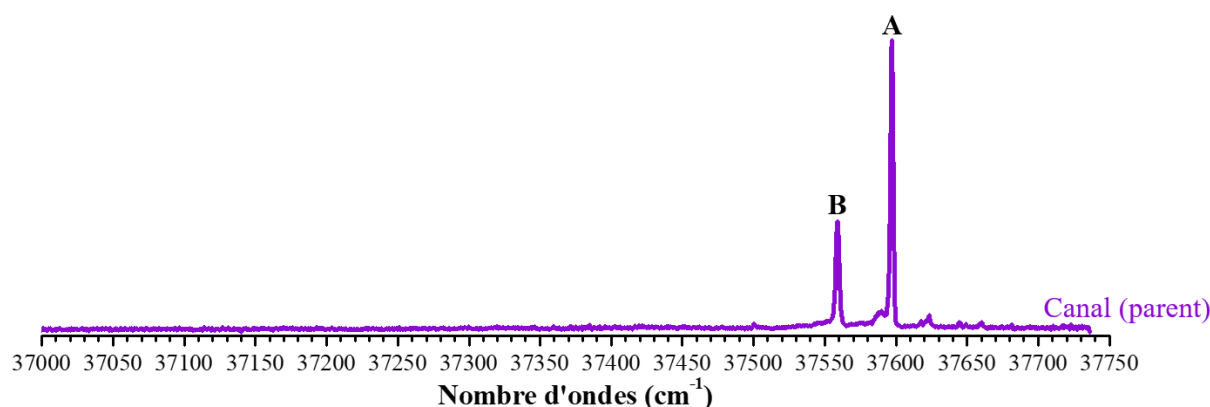


Figure 3.14 – Spectre d'excitation IR2P du benzylacétate de lithium (BA^-, Li^+) enregistré sur le canal de l'ion parent dans le domaine de la transition origine 0_0 du cycle aromatique.⁹

Pour la paire (BA^-, Na^+), quatre signaux d'ions ont été identifiés sur le spectre de masse comme provenant de son ionisation : l'ion parent (BA^-, Na^+), l'ion (parent- CO_2), correspondant à la décarboxylation de l'ion parent, l'ion (CO_2, Na^+) et l'ion Na^+ . Ces fragments proviennent de l'excitation et l'ionisation du système (BA^-, Na^+), suite à l'absorption de deux photons UV selon le processus IR2P. Des fragments analogues ont été observés précédemment pour les paires (PA^-, M^+), c'est pourquoi un mécanisme de fragmentation analogue à celui des (PA^-, M^+) est proposé pour les systèmes (BA^-, M^+) (Figure 3.22). Ce dernier sera détaillé dans le paragraphe

suivant. Les spectres électroniques correspondant aux différents signaux d'ions sont présentés sur la Figure 3.15. Ces spectres sont reproduits de manière à refléter les intensités relatives mesurées entre les différents canaux, le signal d'ions le plus intense étant celui de l'ion (parent-CO₂)⁺, et le moins intense celui de l'ion (CO₂,Na⁺). Deux transitions principales, notées (A) et (B), sont présentes sur le spectre de l'ensemble des canaux respectivement à 37512 cm⁻¹ et à 37564 cm⁻¹. Comme dans le cas du (BA⁻,Li⁺), ces deux transitions peuvent correspondre à deux conformations différentes. De plus, la transition (A) est plus intense que la transition (B) dans ces deux systèmes. Toutefois, le rapport d'intensité entre les deux transitions varie sur les différents canaux de masse observés pour (BA⁻,Na⁺). Ce rapport est identique pour les signaux d'ions Na⁺ et l'ion parent. La transition (A) est encore plus intense que celle de (B) sur le signal de l'ion (parent-CO₂)⁺, ce qui suggère que la conformation correspondant à la transition (A) est plus favorable à la décarboxylation de l'ion parent. Au contraire, leurs intensités sont équivalentes sur le signal de l'ion (CO₂,Na⁺). Ces variations de l'intensité relative des deux transitions en fonction du canal de fragmentation indique qu'elles appartiennent à deux conformères différents, dont l'un possède vraisemblablement une géométrie qui favorise le processus de décarboxylation, correspondant à la transition (A). Par ailleurs, cette différence de fragmentation se retrouve sur l'ensemble des transitions vibroniques observées sur les spectres, qui peuvent ainsi être triées en deux ensembles attribués à chacune des transitions électroniques (A) et (B) (Figure 3.15).

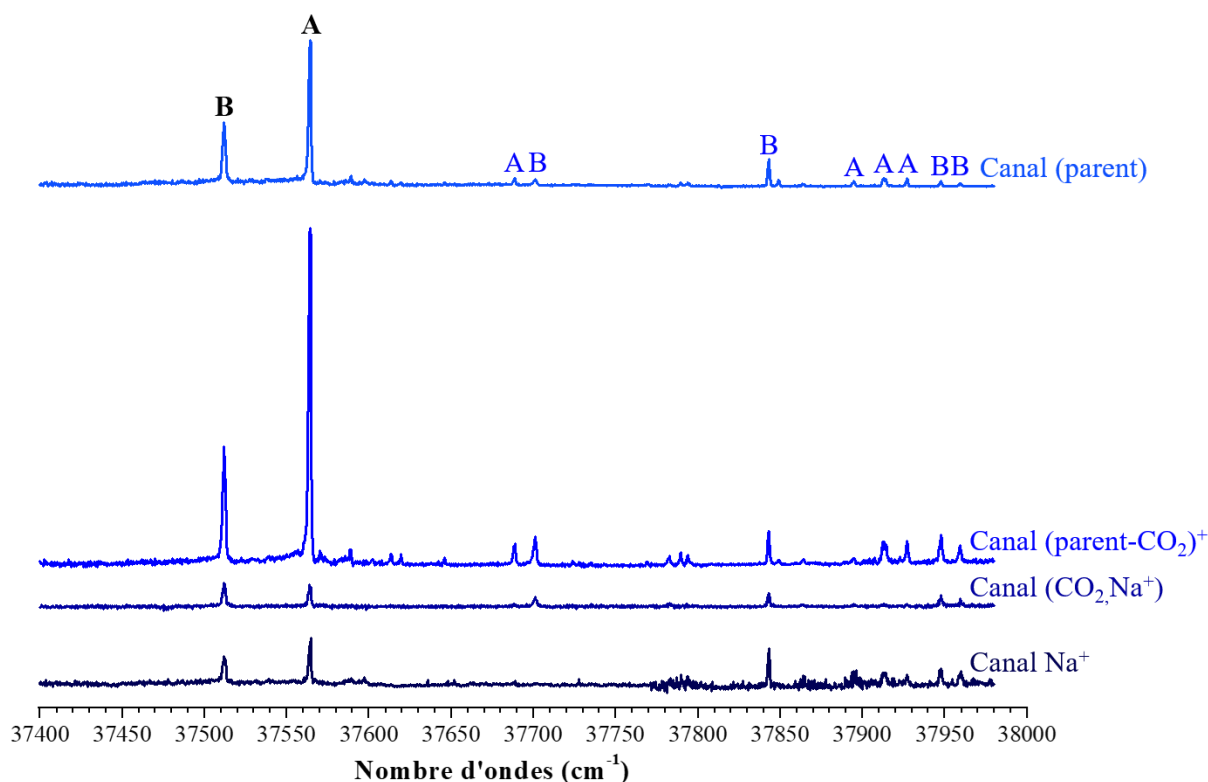


Figure 3.15 – Spectres d'excitation IR2P du benzoate de sodium (BA⁻,Na⁺) enregistrés sur les différents canaux de masse présents dans le domaine de la transition origine ⁰₀ du cycle aromatique. Les spectres sont normalisés par l'intensité du signal d'ions.

Lors des expériences IR2P sur la paire $(\text{BA}^-, \text{K}^+)$, quatre signaux d'ions similaires à ceux observés pour $(\text{BA}^-, \text{Na}^+)$, ont été identifiés sur le spectre de masse comme provenant de son ionisation et sa fragmentation : l'ion parent (BA, K^+) , l'ion $(\text{parent-CO}_2)^+$, l'ion $(\text{CO}_2, \text{K}^+)$ et l'ion K^+ . Les systèmes $(\text{BA}^-, \text{Na}^+)$ et $(\text{BA}^-, \text{K}^+)$ possèdent donc le même mécanisme de fragmentation, issus de leur excitation et leur ionisation selon le processus IR2P (Figure 3.22). Les spectres électroniques enregistrés sur les différents canaux de masse sont présentés dans la Figure 3.16. Contrairement au cas de $(\text{BA}^-, \text{Na}^+)$, les signaux les plus intenses sont ceux des ions fragments $(\text{CO}_2, \text{K}^+)$ et K^+ . De plus, les spectres enregistrés sur les canaux de $(\text{BA}^-, \text{K}^+)$ sont relativement différents. Sur les canaux de l'ion parent $(\text{BA}, \text{K}^+)^+$ et de l'ion $(\text{CO}_2, \text{K}^+)$, une seule transition principale (**B**) est présente à 37473 cm^{-1} sur les spectres. Toutefois, l'intensité du signal de l'ion parent $(\text{BA}, \text{K}^+)^+$ est très faible, ce qui ne permet pas d'identifier la présence ou non d'autres transitions moins intense. Sur les canaux des ions $(\text{parent-CO}_2)^+$ et K^+ , la transition principale (**B**) est également présente à 37473 cm^{-1} . De plus, une progression vibrationnelle incomplète (**C**) est observée à partir 37559 cm^{-1} vers le bleu, avec un écart entre les transitions d'environ 25 cm^{-1} . Cette progression de transitions électroniques provient d'une forte activité Franck-Condon attribuée à l'interaction du cation avec le cycle phényle, ce qui suggère que cette signature électronique appartient au conformère $\text{O-O-}\pi \text{ gc}$. Cette attribution doit être vérifiée par des expériences de spectroscopie vibrationnelle. La présence de la progression (**C**) uniquement sur les canaux des ions $(\text{parent-CO}_2)^+$ et K^+ suggère également qu'après ionisation ce conformère se fragmente, avec une décarboxylation de l'ion parent suivie d'une dissociation du cation. Notons, toutefois, que cette progression (**C**) est différente sur les spectres enregistrés sur les canaux de ces ions fragments (Figure 3.16), les deux dernières transitions vers le bleu sont notamment absentes sur le canal de l'ion K^+ .

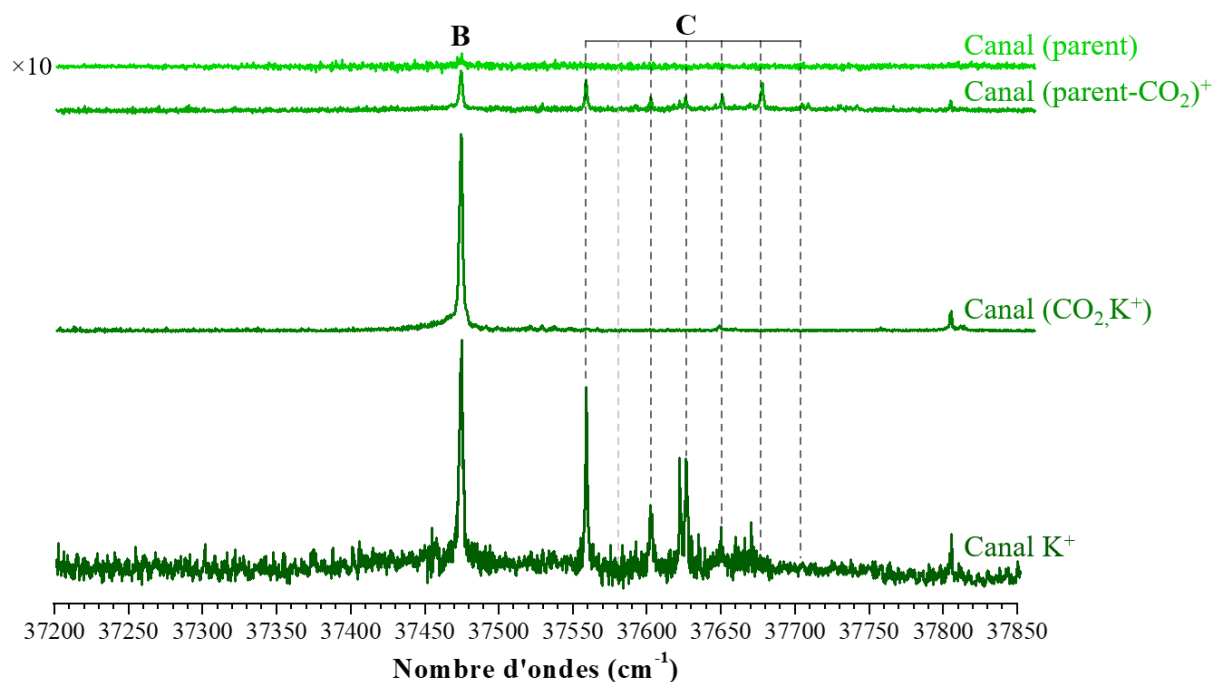


Figure 3.16 – Spectres d'excitation IR2P du benzoate de potassium $(\text{BA}^-, \text{K}^+)$ enregistrés sur les différents canaux de masse présents dans le domaine de la transition origine 0_0 du cycle aromatique. Les spectres sont normalisés par l'intensité du signal d'ions.

Enfin pour la paire $(\text{BA}^-, \text{Rb}^+)$, aucun signal n'a été détecté sur le canal de l'ion parent $(\text{BA}^-, \text{Rb}^+)^+$. Les ions fragments $(\text{CO}_2, \text{Rb}^+)$ et Rb^+ sont les seuls canaux où des signaux d'ions ont pu être détectés au cours des expériences IR2P. En effet, le canal de l'ion $(\text{parent}-\text{CO}_2)^+$ se trouvait dans une zone congestionnée du spectre de masse, empêchant tout enregistrement de ce canal de fragmentation. Les deux ions fragments identifiés correspondent à des fragments de l'ion parent $(\text{BA}^-, \text{Rb}^+)^+$, qui ont probablement été produits selon le même mécanisme de fragmentation déterminé pour les systèmes précédents. Par ailleurs, les signaux d'ions mesurés pour la paire $(\text{BA}^-, \text{Rb}^+)$ sont plus faibles et moins stables que ceux des autres paires étudiées, notamment le canal de l'ion Rb^+ qui n'a pu être mesuré que sur des portions assez courtes du domaine spectral considéré. Toutefois sur les deux spectres enregistrés, une transition principale (**B**) est observée à 37461 cm^{-1} (Figure 3.17). Sur le canal de l'ion $(\text{CO}_2, \text{Rb}^+)$, les transitions, présentes vers le bleu par rapport à la transition principale (**B**), sont attribuées à des transitions vibroniques. Comme pour la paire $(\text{BA}^-, \text{K}^+)$, le spectre enregistré sur le canal $(\text{CO}_2, \text{M}^+)$ comporte la signature d'un seul conformère. Les systèmes $(\text{BA}^-, \text{K}^+)$ et $(\text{BA}^-, \text{Rb}^+)$ étant proches, une signature électronique correspondant au conformère O-O- π a été recherchée sur le signal de l'ion Rb^+ . Deux transitions (**C**) ont ainsi été identifiées à 37500 et 37600 cm^{-1} , pouvant correspondre à une progression. Malheureusement, le signal de l'ion Rb^+ est trop faible pour réaliser des expériences de spectroscopie IR.

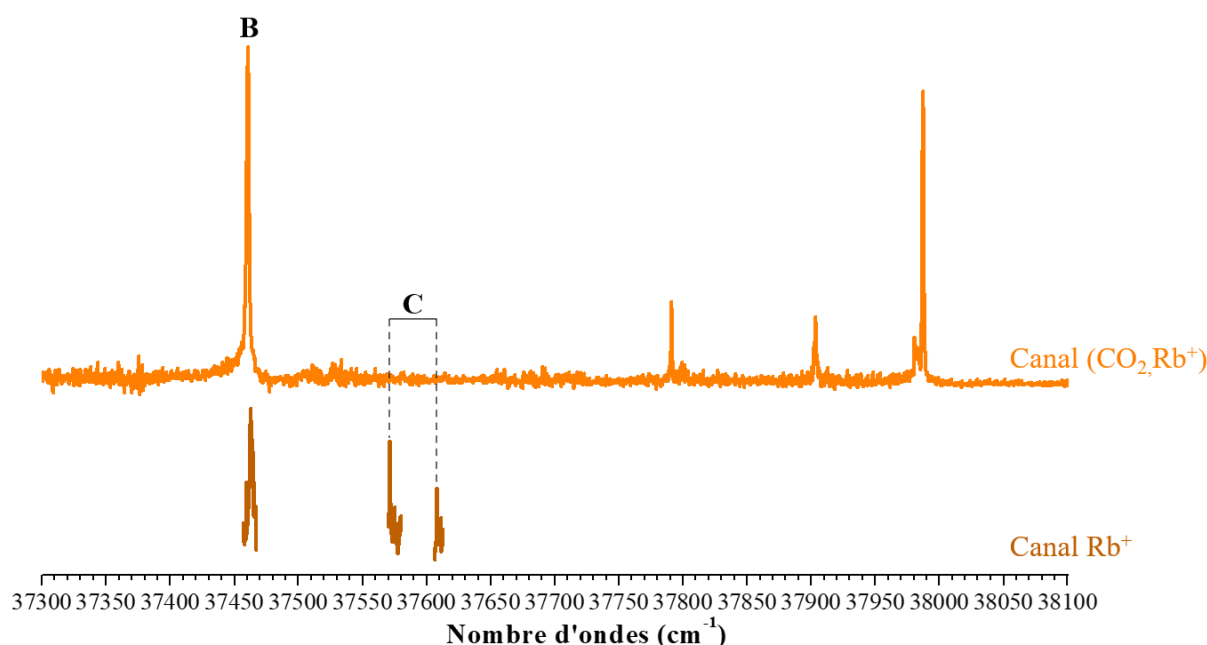


Figure 3.17 – Spectres d'excitation IR2P du benzylacétate de rubidium $(\text{BA}^-, \text{Rb}^+)$ enregistrés sur les différents canaux de masse présents dans le domaine de la transition origine 0_0 du cycle aromatique. Les spectres sont normalisés par l'intensité du signal d'ions.

La Figure 3.18 permet de comparer le spectre des différentes paires d'ions $(\text{BA}^-, \text{M}^+)$ enregistré sur le signal d'ions le plus intense. Les spectres ont été normalisés par l'intensité de la transition (**B**), c'est-à-dire la plus au rouge dans chaque spectre. Cette transition est présente sur l'ensemble des signaux d'ions observés pour tous les systèmes $(\text{BA}^-, \text{M}^+)$, ce qui suggère que la transition (**B**) correspond un conformère commun à tous les $(\text{BA}^-, \text{M}^+)$. Le déplacement de la

signature de ce conformère vers le rouge en fonction du rayon ionique du cation est probablement induit par un effet Stark électronique, comme démontré dans le cas des systèmes (PA^-, M^+) , ce qui sera analysé ultérieurement. Un déplacement similaire est observé sur la transition **(A)** des spectres de (BA^-, Li^+) et (BA^-, Na^+) , suggérant le présence d'un second conformère commun à ces deux paires. Par ailleurs, les transition **(A)** et **(B)** ne sont pas associées à des progressions vibrationnelles, ce qui suggère que ces transitions correspondent à des conformères ne possédant pas d'interaction cation- π , et donc correspondent à des conformères O-O. Au contraire, les spectres des paire (BA^-, K^+) et (BA^-, Rb^+) présentent une progression vibrationnelle **(C)**, pouvant provenir de la conformation O-O- π (Figures 3.17 et 3.18).

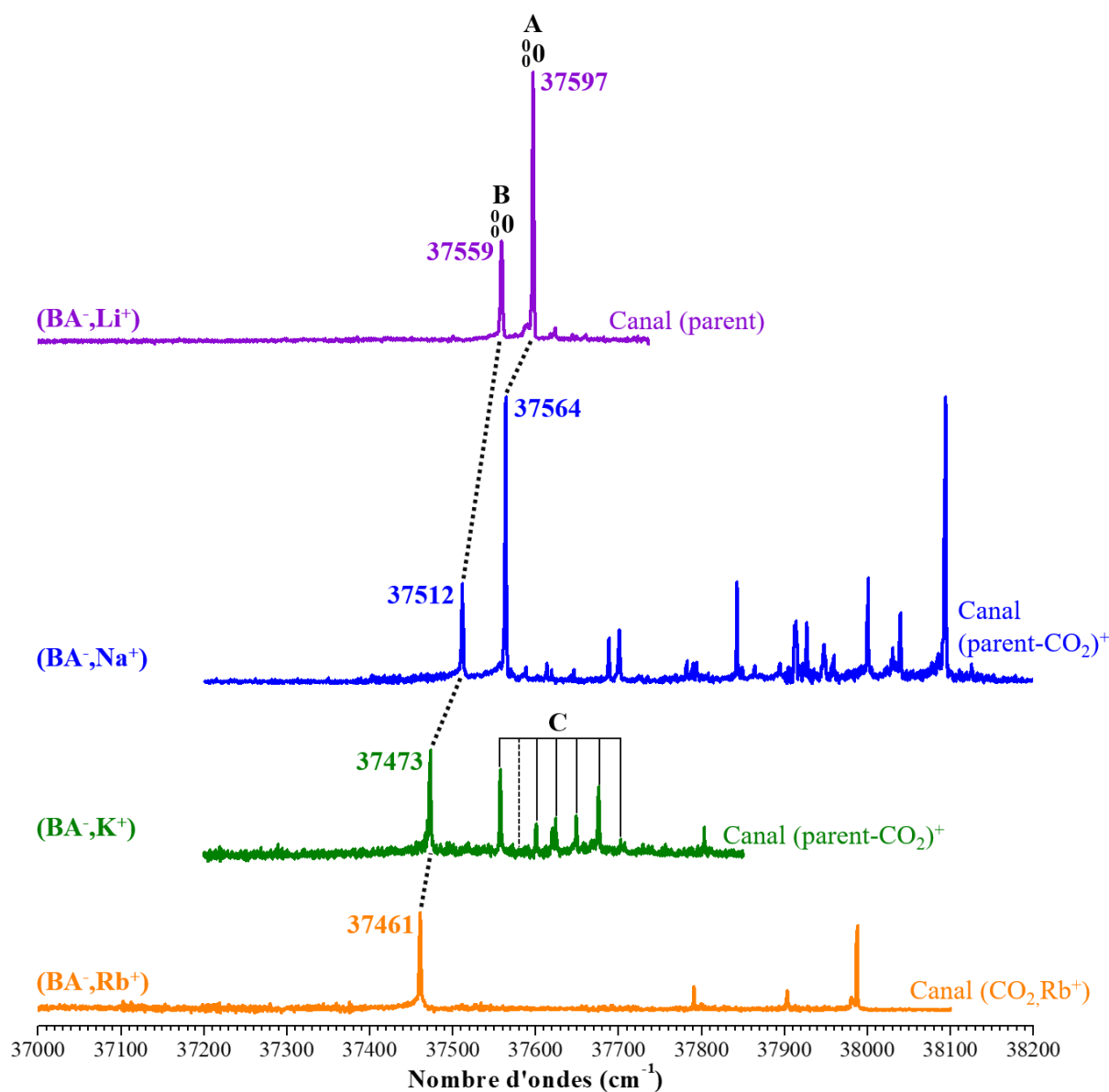


Figure 3.18 – Spectres d'excitation IR2P des benzylacétates d'alcalins (BA^-, M^+) dans le domaine de la transition origine 0_0 du cycle aromatique.

Afin d'attribuer les conformations à ces transitions et vérifier les hypothèses déjà émises, des expériences de spectroscopie de double résonance IR-UV ont été réalisées sur la transition origine 0_0 des systèmes (BA^-,M^+) dans le domaine spectral correspondant aux modes d'élongation du groupement carboxylate.

Les spectres enregistrés sur la transition (**B**) des paires (BA^-,M^+) présentent tous une bande autour de 1550 cm^{-1} correspondant au mode d'élongation antisymétrique du carboxylate et une bande, ou un doublet, entre 1406 et 1449 cm^{-1} correspondant au mode d'élongation symétrique (Figure 3.19). Comme observé dans le cas des (PA^-,M^+) , les bandes des modes d'élongation symétrique et antisymétrique se déplacent en fonction de la nature du cation alcalin. L'écart $\Delta\nu(\text{CO}_2^-)$ entre les bandes des deux modes augmente avec le rayon ionique du cation : 92 cm^{-1} pour (BA^-,Li^+) , 135 cm^{-1} pour (BA^-,Na^+) , 147 cm^{-1} pour (BA^-,K^+) et 151 cm^{-1} pour (BA^-,Rb^+) , ce qui indique que la force de l'interaction cation-anion diminue. Afin d'attribuer la signature du carboxylate obtenue expérimentalement à l'un des conformères, les fréquences harmoniques ont été déterminées pour chaque conformère des systèmes (BA^-,M^+) au niveau *RI-B97-D3/dhf-TZVPP*, puis corrigées par des facteurs d'échelle dépendants du mode (Tableau 3.6). Les écarts $\Delta\nu(\text{CO}_2^-)$ entre les bandes déterminés sur les spectres expérimentaux sont plus proches de ceux calculés pour les conformères O-O que pour le conformère O-O- π , ce qui confirme que la transition (**B**) correspond à l'un des conformères O-O pour tous les (BA^-,M^+) étudiés. De plus, ce conformère est commun à toutes les paires (BA^-,M^+) , ce n'est donc pas un conformère O-O *gc* qui est absent pour les systèmes (BA^-,K^+) et (BA^-,Rb^+) . La transition (**B**) peut être attribuée soit au conformère O-O *ap*, soit au conformère O-O *ac* ou bien encore au conformère O-O *ap-plan*. Malheureusement, les fréquences théoriques calculées pour ces trois conformères sont relativement proches quel que soit la nature du cation, ce qui ne permet pas de les départager. Toutefois d'un point de vue énergétique, les conformères O-O *ap* et *ac* sont relativement plus stables que le conformère O-O *ap-plan* (Tableau 3.6), ce qui tend à écarter ce dernier de l'attribution.

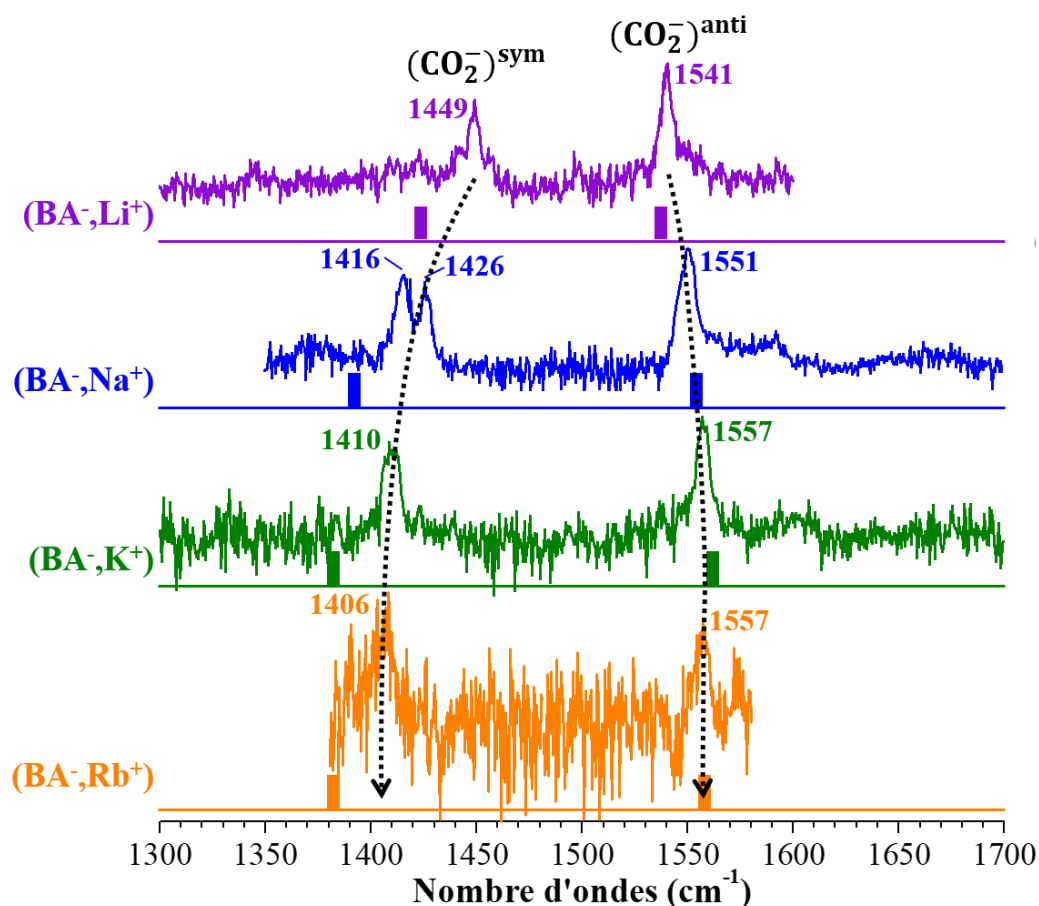


Figure 3.19 – Spectres de double résonance IR-UV enregistrés sur la transition **(B)** des paires (BA^-, M^+) . Les fréquences harmoniques des modes d'élongation symétrique et antisymétrique du carboxylate des conformères O-O *ap* et *ac*, calculées au niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP et corrigées par des facteurs d'échelle dépendants du mode, sont représentées par des barres verticales.

Pour les paires (BA^-, Li^+) et (BA^-, Na^+) , les spectres IR enregistrés sur les transitions **(A)** et **(B)** sont différents (Figure 3.20), notamment dans la région de l'élongation symétrique, confirmant la présence de deux conformations O-O différentes dans le jet moléculaire. Néanmoins, les différences entre les fréquences mesurées pour chaque mode vibrationnel sont très faibles, en moyenne de $\sim 5 \text{ cm}^{-1}$ pour le mode d'élongation symétrique et $\sim 4 \text{ cm}^{-1}$ pour le mode antisymétrique, ce qui empêche de réaliser une attribution grâce aux fréquences théoriques. En revanche, la transition **(A)** n'étant présente que sur les spectres électroniques des systèmes (BA^-, Li^+) et (BA^-, Na^+) , le conformère O-O *gc*, qui n'est obtenu que pour ces deux systèmes, peut être attribué à cette transition.

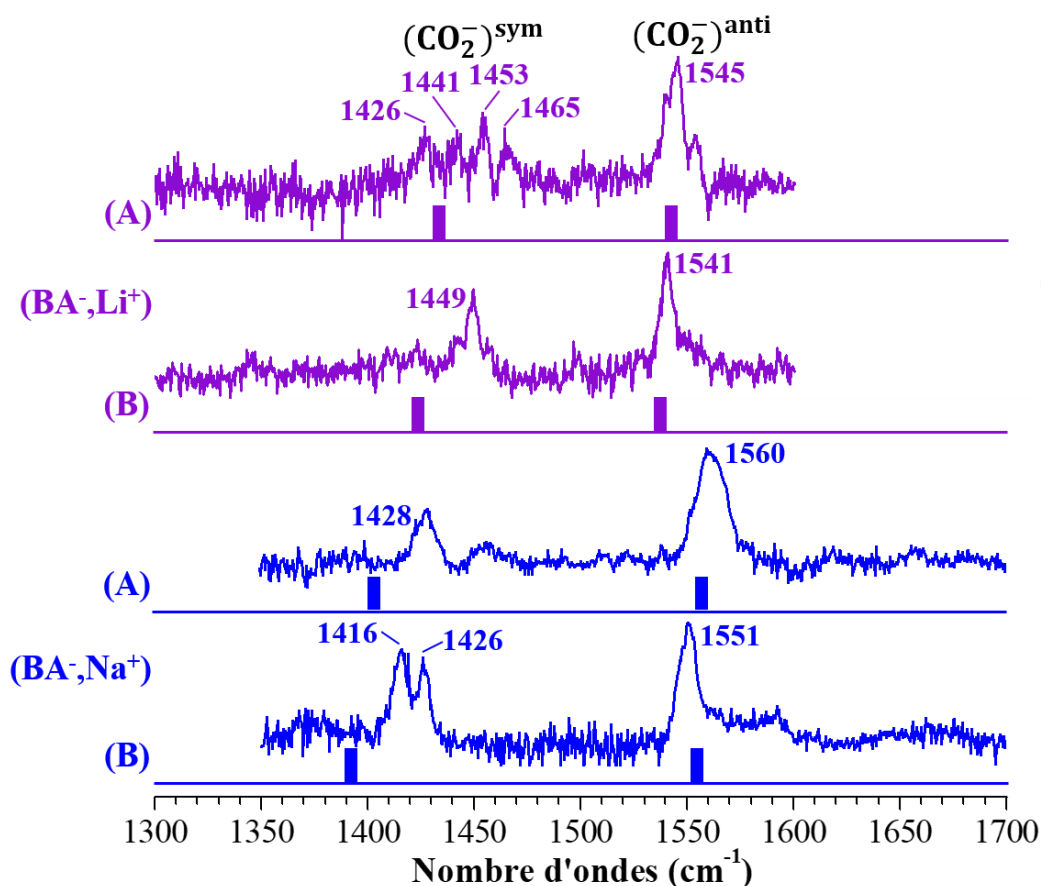


Figure 3.20 – Spectres de double résonance IR-UV enregistrés sur les transitions (A) et (B) des paires $(\text{BA}^-, \text{Li}^+)$ et $(\text{BA}^-, \text{Na}^+)$. Les fréquences harmoniques des modes d'élongation symétrique et antisymétrique du carboxylate du conformère O-O *gc* pour (A) et des conformères O-O *ap* et *ac* pour (B), calculés au niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP et corrigés par des facteurs d'échelle dépendants du mode, sont représentés par des barres verticales.

Cette attribution confirme celle réalisée précédemment pour $(\text{BA}^-, \text{Li}^+)$,¹³ qui se base sur les signatures vibrationnelles des conformères O-O. Une attribution pour la transition (A) peut être proposée en se basant sur le quadruplet observé dans le domaine de l'élongation symétrique. La présence de ce quadruplet suggère un couplage du mode d'élongation symétrique avec un mode de basse fréquence, autour de 13 cm^{-1} . Pour tous les conformères O-O, des fréquences harmoniques sont calculées (non-corrigées) entre 16 et 25 cm^{-1} , correspondant à un mouvement de torsion autour de la liaison $\text{C}_1\text{-C}_2$. Toutefois, le couplage entre ce mode de torsion et l'élongation symétrique peut se réaliser uniquement si ces deux modes ont la même symétrie par rapport à l'ensemble des opérateurs de symétrie du groupe auquel le conformère appartient. Dans ces conditions, seul le conformère O-O *gc*, appartenant au groupe de symétrie C_1 , permet ce couplage.

Pour la paire $(\text{BA}^-, \text{K}^+)$, le spectre IR enregistré sur la transition la plus intense (37559 cm^{-1}) de la progression (C) est également différent de celui enregistré sur la transition (B) (Figure 3.21). La bande correspondant au mode d'élongation antisymétrique est décalée de plus de 20 cm^{-1} entre les deux spectres, permettant de considérer une attribution par comparaison avec les

fréquences harmoniques calculées pour les différents conformères de $(\text{BA}^-, \text{K}^+)$ (Tableau 3.6). D'après les résultats théoriques, le conformère $\text{O-O-}\pi$ *gc* ($\nu(\text{CO}_2^-)_{\text{théo}}^{\text{anti}} = 1579 \text{ cm}^{-1}$) est le seul en accord avec la signature vibrationnelle du carboxylate obtenue sur la transition (C) ($\nu(\text{CO}_2^-)_{\text{exp}}^{\text{anti}} = 1578 \text{ cm}^{-1}$). Cette attribution est confirmée par la présence d'une activité Franck-Condon, qui est produite par l'interaction du cation avec le cycle phényle.

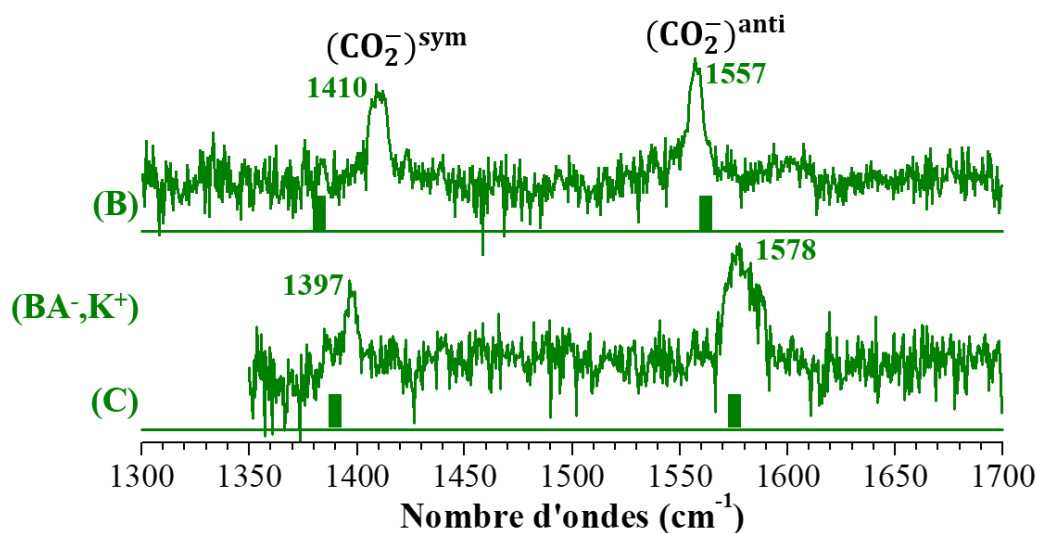


Figure 3.21 – Spectres de double résonance IR-UV enregistés sur les transitions (B) et (C) de la paire $(\text{BA}^-, \text{K}^+)$. Les fréquences harmoniques des modes d'élongation symétrique et antisymétrique du carboxylate des conformères O-O *ap* et *ac* pour (B) et du conformère $\text{O-O-}\pi$ *gc* pour (C), calculés au niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP et corrigées par des facteurs d'échelle dépendants du mode, sont représentées par des barres verticales.

En résumé, les résultats expérimentaux et théoriques permettent d'attribuer soit le conformère O-O *ap* ou *ac* à la transition (B) qui est observée pour tous les systèmes $(\text{BA}^-, \text{M}^+)$ étudiés. Pour les paires $(\text{BA}^-, \text{Li}^+)$ et $(\text{BA}^-, \text{Na}^+)$, la transition (A) correspond au conformère O-O *gc*. Enfin, la progression de transitions (C) observées sur le spectre électronique de $(\text{BA}^-, \text{K}^+)$, et probablement $(\text{BA}^-, \text{Rb}^+)$, peut être attribuée au conformère $\text{O-O-}\pi$ *gc*. Cette première attribution des différentes transitions électroniques permet de poursuivre cette étude en analysant les fragmentations observées (paragraphe 3.2.3). Par ailleurs, sur les spectres électroniques des $(\text{BA}^-, \text{M}^+)$, les déplacements des transitions (A) et (B) en fonction de la nature du cation sont probablement dus à des effets Stark électroniques, qui seront caractérisés par une analyse de champ électrique (paragraphe 3.2.4).

3.2.3 Rationalisation de la fragmentation des paires de benzylacétate d'alcalin

Au cours des expériences de spectroscopies IR2P, différents canaux de masse ont été identifiés pour tous les $(\text{BA}^-, \text{M}^+)$ étudiés. Des différences de comportements ont été remarqués en fonction soit de la nature du cation, soit du conformère, permettant de proposer des schémas de fragmentation pour les différents systèmes (Figure 3.22).

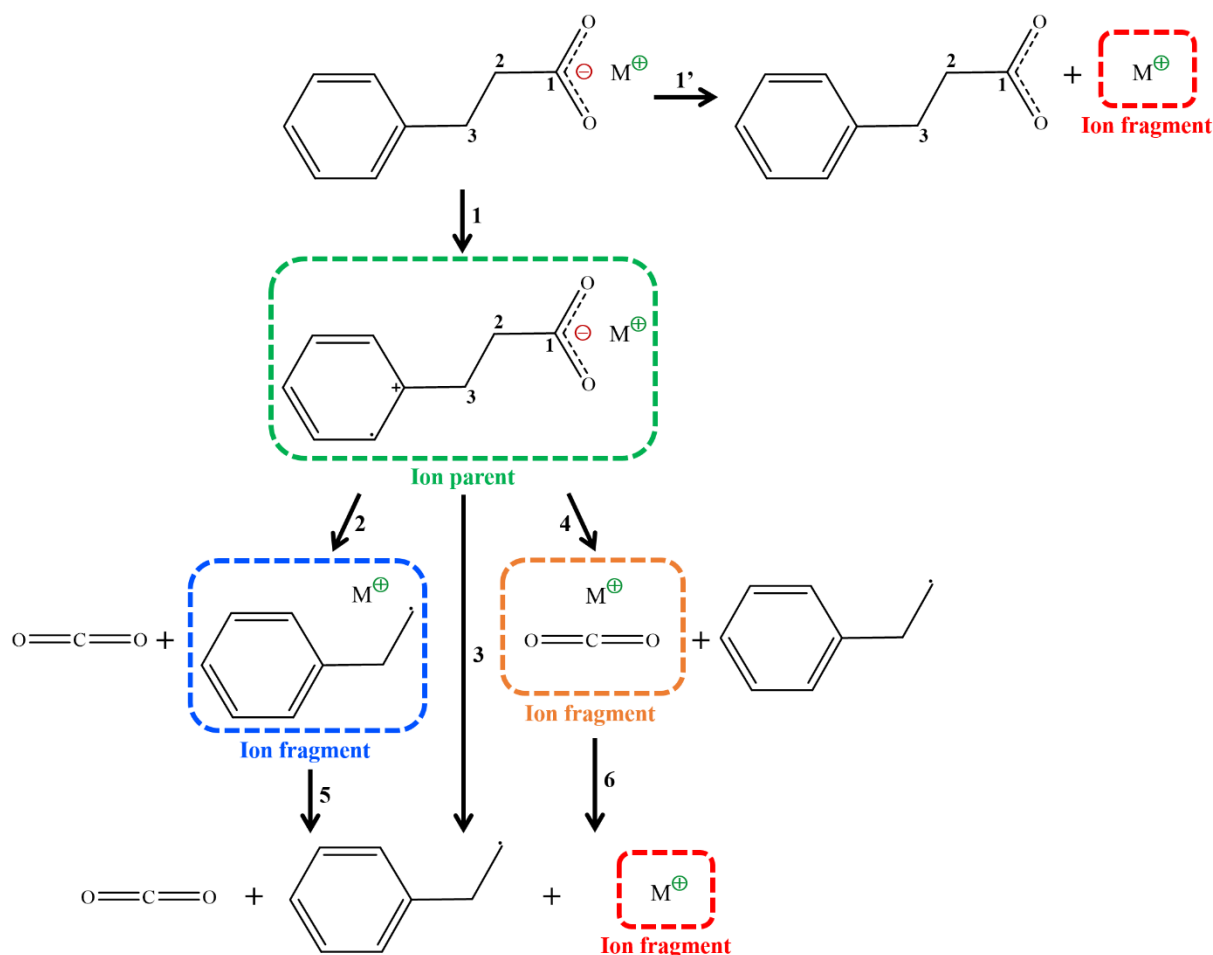


Figure 3.22 – Schéma des mécanismes de fragmentation proposés pour les différents systèmes (BA^-, M^+) étudiés par spectroscopie IR2P.

D'une part, les spectres enregistrés sur les différents canaux des (BA^-, M^+) montrent que le signal sur le canal de l'ion parent $(BA^-, M^+)^+$ diminue lorsque le rayon ionique du cation augmente, c'est-à-dire que la réactivité de l'ion parent augmente avec la taille du cation. Cette réactivité est corrélée à la force de la liaison cation-anion, qui est de plus en plus faible le long de la série des alcalins. Dans le cas de (BA^-, Rb^+) , aucun signal n'a été détecté sur le canal de l'ion parent, alors que (BA^-, Li^+) ne présentait pas de fragmentation.

D'autre part, la comparaison de l'intensité du signal des conformères sur les différents canaux de masse permet d'identifier leur mécanisme de fragmentation privilégié. Les spectres des systèmes (BA^-, Na^+) et (BA^-, K^+) (Figures 3.15 et 3.16) mettent en évidence que le conformère O-O *ac* ou *ap*, attribué à la transition (B), se fragmente majoritairement selon le mécanisme (4) plutôt que (2), conduisant aux ions (CO_2, M^+) (Figure 3.22), ce qui peut être relié à l'absence d'interaction cation- π dans ces conformations. De plus, la signature du conformère O-O- π *ag* (progression (C)) n'est pas observée sur le canal des ions (CO_2, M^+) des paires (BA^-, K^+) et (BA^-, Rb^+) (Figures 3.16 et 3.17), confirmant le lien entre cette voie de fragmentation et la présence d'une interaction cation- π . Dans ce conformère, l'interaction du cation avec le cycle phényle est relativement forte ($\sim 70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ avec K^+), et donc difficile à rompre, ce qui favorise

la fragmentation de l'ions parent en ion (parent-CO₂)⁺ (Figure 3.22, mécanisme (2)). Concernant le conformère O-O *gc* attribué à la transition (A), sa fragmentation correspond à une situation intermédiaire entre celle de O-O- π et celle de O-O *ap* ou *ac*, ce qui peut d'expliquer par le fait que le cation n'est pas lié au phényle par une interaction cation- π mais se trouve relativement proche de ce dernier par rapport au conformère O-O *ac*.

Enfin, il a été remarqué sur la Figure 3.16 que la signature du conformère O-O- π de (BA⁻,K⁺) est différente entre les canaux (parent-CO₂)⁺ et K⁺, avec l'absence de bandes vibroniques les plus élevées sur le canal K⁺. Cette disparition suggère la présence d'un couplage avec un autre état électronique, spécifiquement observé sur le canal K⁺. Ainsi, les deux canaux de fragmentation ne seraient pas issus du même schéma d'ionisation. Comme expliqué précédemment, la décarboxylation est issue de l'ionisation à partir du système π du cycle aromatique de l'état excité $\pi\pi^*$ obtenu après absorption du premier photon, selon le mécanisme proposé (2). En revanche, la dissociation de l'ion K⁺ doit résulter d'un mécanisme d'ionisation alternatif (1') (Figure 3.22), où l'excitation à partir de l'état $\pi\pi^*$ aboutit à un état du neutre super excité qui s'autoionise, si les autres phénomènes de désexcitation en compétition le lui permettent.

3.2.4 Caractérisation de l'effet Stark électronique

Selon la même méthode définie pour les (PA⁻,M⁺), le champ électrique E produit par la chaîne latérale $-(\text{CH}_2)_2\text{-COO}^{\cdot-}$,M⁺) et ressentit par le cycle phényle, a été calculé pour tous les conformères des paires (BA⁻,M⁺). Chaque système a été réduit pour conserver seulement la chaîne carbonée et le groupe ionique, formant un radical $(\cdot(\text{CH}_2)_2\text{-COO}^{\cdot-}$,M⁺) ayant la même géométrie que dans le conformère correspondant, optimisé au niveau *RI-B97-D3/dhf-TZVPP*. Le champ électrique E_{rad} produit par le radical a été calculé au niveau *B97-D3/def2-QZVPP* au centre du cycle aromatique. De même, le champ électrique E_{rad} a été déterminé pour les deux conformères (*anti* et *gauche*) du propylbenzène,²⁰ à partir du radical $(\cdot(\text{CH}_2)_2\text{-CH}_3)$. Le paragraphe précédent sur les paires (PA⁻,M⁺) suggère que E_{rad} est une bonne approximation de E . Les valeurs de la norme $\|E_{rad}\|$ et des composantes (E_x , E_y et E_z) du champ électrique calculées sont présentées dans le Tableau 3.7. Pour pratiquement tous les conformères des systèmes étudiés, le champ électrique généré par le radical est majoritairement orienté selon l'axe x , correspondant à l'axe C_{ipso}-C_{para} du cycle aromatique. Une augmentation de $\|E_{rad}\|$ est observée le long de la série des (BA⁻,M⁺) pour chacun des conformères, sauf le conformère O-O- π *gc* où les effets de solvation sont dominants par rapport aux effets Stark et où le champ électrique à une composante non négligeable suivant l'axe z . Cette évolution du champ électrique calculé coïncide avec les déplacements vers le rouge des transitions électroniques observés dans la série (BA⁻,M⁺), mettant en évidence la présence d'effets Stark électroniques.

Tableau 3.7 – Tableau résumant la position de la transition origine 0_0 , ainsi que la norme et les composantes du champ électrique E_{rad} , dans le référentiel moléculaire au centre du cycle phényle, des différentes conformations O-O des paires (BA⁻,M⁺) et des conformères du propylbenzène, calculés au niveau B97-D3/def2-QZVPP//RI-B97-D3/dhf-TZVPP.

Systèmes	Transition 0_0 (cm ⁻¹)	$\ E_{rad}\ $ (GV·m ⁻¹)	E_x (GV·m ⁻¹)	E_y (GV·m ⁻¹)	E_z (GV·m ⁻¹)	
(BA ⁻ ,Li ⁺)	O-O <i>ap</i>	37559	2,65	-2,64	0,00	0,27
	O-O <i>ac</i>		2,35	-2,34	0,00	0,14
	O-O <i>gc</i>	37597	2,70	-2,66	0,36	-0,27
(BA ⁻ ,Na ⁺)	O-O <i>ap</i>	37512	3,29	-3,29	0,00	0,15
	O-O <i>ac</i>		3,01	-3,01	0,00	0,02
	O-O <i>gc</i>	37564	3,27	-3,26	0,22	-0,08
(BA ⁻ ,K ⁺)	O-O <i>ap</i>	37473	3,73	-3,73	0,00	0,06
	O-O <i>ac</i>		3,49	-3,49	0,00	0,07
	O-O- π <i>gc</i>	37558	7,45	-5,79	0,79	-4,62
(BA ⁻ ,Rb ⁺)	O-O <i>ap</i>	37461	3,82	-3,82	0,00	0,04
	O-O <i>ac</i>		3,58	-3,58	0,00	0,08
	O-O- π <i>gc</i>	37572	6,70	-5,52	0,78	-3,71
Propylbenzène	<i>anti</i>	37592*	2,14	-2,12	0,00	-0,23
	<i>gauche</i>	37543*	2,12	-2,09	0,06	-0,38

*données extraites de l'article de Zwier *et al.*²⁰

La Figure 3.22 présente la position des transitions électroniques 0_0 en fonction du carré du champ électrique E_{rad} calculé au centre du cycle aromatique pour les conformères de chaque système. Pour les conformères O-O *ap* et *ac*, candidats à l'attribution de la transition (B), le graphique montre un alignement des données respectives selon deux droites parallèles (Figure 3.23, lignes en pointillés rouge et verte respectivement). Dans ces deux cas, le déplacement Stark mesuré est proportionnel à E_{rad}^2 , démontrant que ce déplacement de la transition (B) peut s'expliquer par un effet Stark électronique quadratique. Par ailleurs, il est à noter que les champs électriques des conformères O-O *ap* et *ac* sont assez différents, permettant d'envisager une attribution de la transition (B) à l'un des deux conformères sur la base de l'effet Stark. C'est pourquoi, les données obtenues pour ces conformères O-O *ap* et *ac* ont été comparées à celle du propylbenzène. Ce système a été étudié en phase gazeuse par Zwier *et al.*²⁰ Son spectre électronique présente deux transitions à 37543 et 37592 cm⁻¹, qui ont été attribuées respectivement aux conformations *gauche* et *anti* (Figure 3.24).

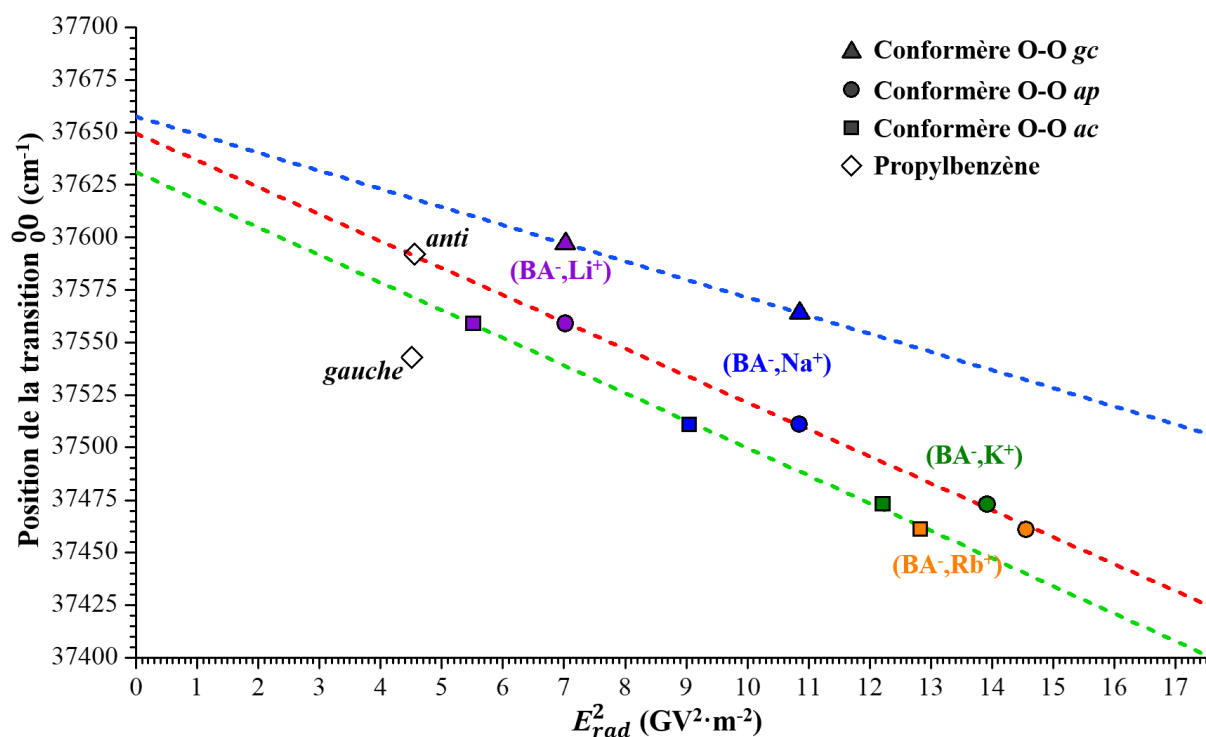


Figure 3.23 – Graphique comparant les valeurs de E_{rad}^2 , calculées à partir des conformères O-O des paires (BA^-, M^+) optimisés au niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP, en fonction de la position des transitions 0_0 mesurées par IR2P des différents systèmes. La position des transitions du propylbenzène est extraite de l'étude par Zwier et al.²⁰ Les lignes en pointillés sont des droites de régression.

Sur la Figure 3.23, le champ électrique calculé pour le conformère *anti* du propylbenzène coïncide parfaitement avec la droite de régression des conformères O-O *ap*, ce qui permet de proposer une attribution univoque des transitions (**B**) aux conformères *ap* dans la série des systèmes (BA^-, M^+) . Au contraire, le conformère O-O *ac* est éliminé de l'attribution. Celui-ci n'est finalement pas observé malgré son énergie proche du plus stable (Tableau 3.6).

Concernant le conformère O-O *gc* attribué à la transition (**A**), les champs électriques calculés pour les systèmes (BA^-, Li^+) et (BA^-, Na^+) sont très proches de ceux obtenus pour le conformère O-O *ap*. Les deux points correspondants définissent une droite (reportée en bleu sur la Figure 3.23), qui n'a pas la même pente que la droite de régression du conformère O-O *ap*. Cette différence suggère que la différence de polarisation $\Delta\alpha_{xx}$ du cycle phényle n'est pas la même dans ces deux conformères. Toutefois, les données sur le conformère O-O *gc* sont insuffisantes pour en déduire une valeur de $\Delta\alpha_{xx}$ fiable, car seulement deux points sont disponibles pour ce conformère.

Les données obtenues pour le conformère O-O *gc* sont très différentes du conformère *gauche* du propylbenzène. Sur le spectre du propylbenzène, Zwier *et al.* ont attribué le déplacement vers le rouge de la transition du conformère *gauche* par rapport à celle du conformère *anti* à un effet de solvation (Figure 3.24) : dans la conformation *gauche*, le cycle aromatique est partiellement solvato par le groupement méthyle, produisant un effet bathochrome sur sa

signature électronique. Par comparaison avec le conformère O-O *gc* des paires (BA⁻,Li⁺) et (BA⁻,Na⁺), le groupement carboxylate induit un effet hypsochrome sur la signature électronique du cycle phényle (Figure 3.24). La solvation différentielle du cycle aromatique entre les conformères *gauche* des systèmes (BA⁻,M⁺) et propylbenzène permet ainsi d'expliquer que leurs données ne sont pas alignées sur la Figure 3.23.

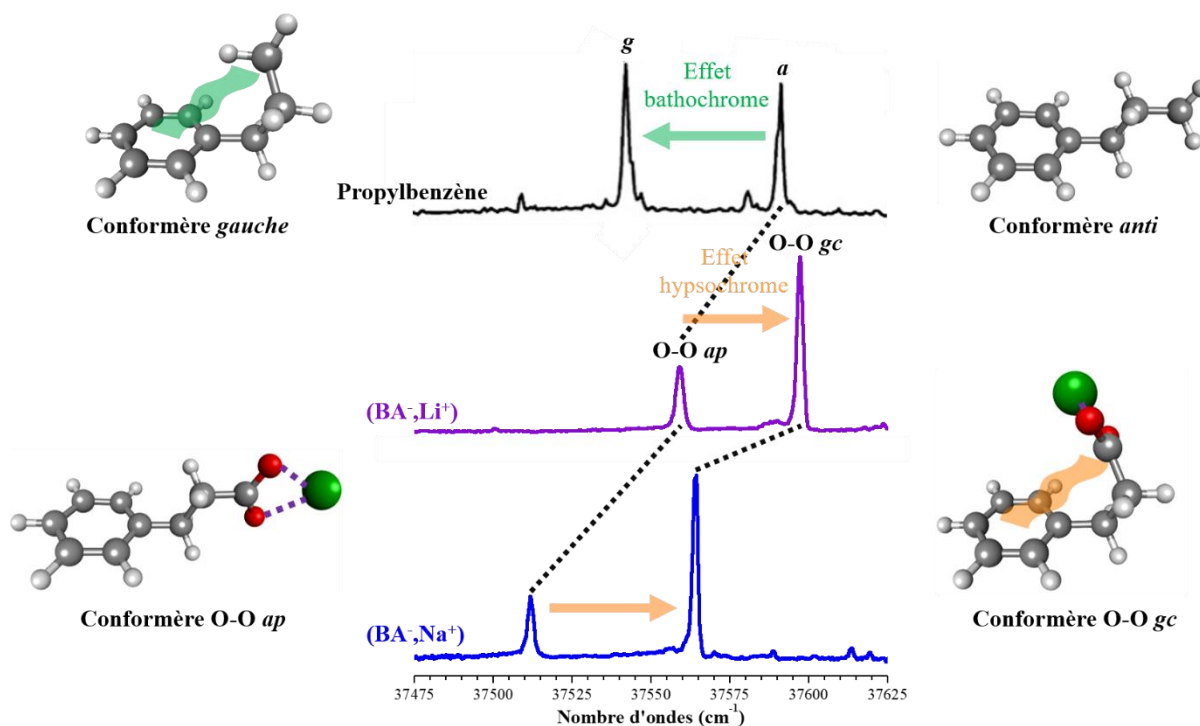


Figure 3.24 – Figure comparant les spectres électroniques des paires (BA⁻,Li⁺) et (BA⁻,Na⁺) à ceux du propylbenzène obtenu par Zwier et al.²⁰ Les pointillés noirs correspondent à des effets Stark.

Pour les paires (BA⁻,M⁺), deux familles de conformation peuvent ainsi être définies en fonction de la solvation du cycle phényle par la chaîne latérale, la famille *gauche* pour la conformation *gc* où le cycle phényle est solvato directement par le groupement carboxylate, et la famille *anti* pour la conformation *ap* où le cycle est seulement polarisé par la chaîne latérale.

À partir de l'équation (3) (Chapitre 3, paragraphe 3.1.3), la valeur de la différence de polarisation $\Delta\alpha$ peut être déduite de la pente de la droite de régression établie entre E_{rad}^2 et la position de la transition électronique 0_0 du conformère O-O *ap* des systèmes (BA⁻,M⁺). En supposant que le système soit plongé dans un champ électrique homogène et en se limitant aux composantes impliquant uniquement l'axe *x*, la valeur $\Delta\alpha_{xx}$ est estimée à $5,0 \times 10^{-40} \text{ J}\cdot\text{m}^2\cdot\text{V}^{-2}$ (ou $\text{C}^2\cdot\text{m}^2\cdot\text{J}^{-1}$) pour le groupement phényle des systèmes (BA⁻,M⁺). Cette valeur est deux fois plus faible que celle déterminée précédemment pour les systèmes (PA⁻,M⁺) ($\Delta\alpha_{xx} = 10,1 \pm 0,2 \times 10^{-40} \text{ J}\cdot\text{m}^2\cdot\text{V}^{-2}$).

Dans ce paragraphe, l'étude des paires (BA⁻,M⁺) a permis de rationaliser la spectroscopie électronique d'un système modèle possédant plusieurs conformères. La prise en compte des

effets Stark, dissociés de la solvation directe du cycle aromatique, permettent de comprendre et d'interpréter les déplacements des transitions électroniques 0_0 des conformères. Remarquablement, l'attribution univoque du conformère O-O *ap* à la transition (**B**) basée sur la corrélation entre le déplacement mesuré et le champ électrique calculé, démontre comment une attribution conformationnelle peut être réalisée en s'appuyant sur les ESEs. Ces résultats amènent à poursuivre cette analyse des ESEs sur des systèmes encore plus complexes, tel que les phénylbutyrates d'alcalins.

3.3 Attribution conformationnelle par effet Stark

L'étude des effets Stark électroniques dans les paires d'ions de benzylacétate d'alcalin (BA^-, M^+) a permis démontrer le potentiel des calculs de champ électrique pour réaliser des attributions conformationnelles. Cette méthode peut maintenant être appliquée à des systèmes encore plus complexes, tels que les paires de phénylbutyrate d'alcalin ($\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}_2)_3-\text{COO}^-, \text{M}^+$). Ces systèmes possèdent une chaîne latérale plus longue que les (BA^-, M^+), permettant la formation de nombreuses conformations (Figure 3.25). Cette étude permettra de tester, sur un paysage conformationnel relativement complexe, cette méthode d'attribution par effet Stark.

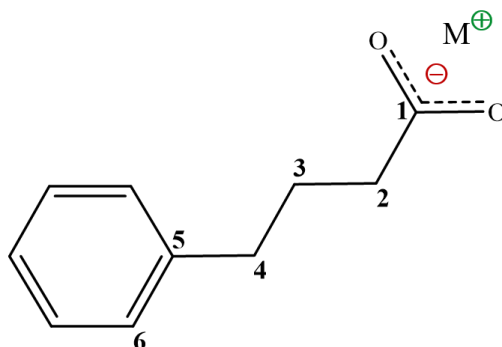


Figure 3.25 – Schéma de la structure de la paire de phénylbutyrate d'alcalin, où *M* correspond à l'un des cations alcalins *Li*, *Na*, *K*, *Rb* ou *Cs*.

3.3.1 Analyse théorique des conformations du phénylbutyrate d'alcalin

L'exploration du paysage conformationnel a été réalisée manuellement pour l'ensemble des paires de phénylbutyrate d'alcalin (PB^-, M^+) de la série des alcalins. Les rotations autour des liaisons C_1-C_2 , C_2-C_3 et C_3-C_4 offrent un nombre important d'orientations possibles pour la chaîne latérale. Pas moins de sept conformations ont ainsi été identifiées pour chaque paire (PB^-, M^+), parmi lesquels se trouvent six conformations bidentates O-O différentes, et une de type tridentate O-O- π . La géométrie de ces conformères optimisée au niveau *RI-B97-D3/dhf-TZVPP* est représentée dans la Figure 3.26. Afin de distinguer les différents conformères, la même nomenclature définie précédemment pour les paires (BA^-, M^+) a été adoptée (Chapitre 3, paragraphe 3.2.1). Les différents conformères ont ainsi été nommés en tenant compte des

angles dièdres dans l'ordre suivant : $C_5-\widehat{C_4-C_3}-C_2$, $C_4-\widehat{C_3-C_2}-C_1$ et $C_3-\widehat{C_2-C_1}-O$. L'angle dièdre $C_5-\widehat{C_4-C_3}-C_2$ n'est pas pris en compte car cet angle varie peu entre les conformations.

L'ensemble des paires (PB^-, M^+) étudiées possède au total neuf conformères bidentates O-O, dont trois paires d'énantiomères. Ces dernières étant indifférenciables par les techniques de spectroscopie employées, un seul conformère sera considéré pour chaque paires. Dans toutes les conformations O-O, le cation alcalin est en interaction avec les deux oxygènes du carboxylate, mais sans interaction directe avec le cycle phényle. Dans le premier conformère O-O identifié, l'ensemble de la chaîne carbonée est orienté anti, avec le groupement carboxylate dans le même plan (Figure 3.26). D'après la nomenclature, ce conformère est nommé O-O *aap*. Une seconde conformation, notée O-O *aac*, possède également une chaîne carbonée entièrement orienté anti, mais le groupement carboxylate est en position clinale par rapport au reste de la chaîne. Contrairement aux deux premières conformations, l'angle dièdre $C_4-\widehat{C_3-C_2}-C_1$ de la conformation O-O *agp* est de $\sim 60^\circ$ (*gauche*), avec le groupement carboxylate en position périplanare. Le quatrième conformère O-O correspond à une géométrie totalement plane, notée O-O *aap-plan*, où la chaîne carbonée et le groupement carboxylate sont dans le même plan que le cycle phényle (Figure 3.26). Les deux derniers conformères O-O possèdent une chaîne carbonée partiellement repliée vers le cycle phényle. Le conformère O-O *gap* possède un angle $C_5-\widehat{C_4-C_3}-C_2$ d'environ $\pm 60^\circ$ selon l'énantiomère iso-énergétique considéré et le groupement carboxylate est dans le même plan que les carbones C_1-C_3 . Dans la conformation O-O g^+g^+c , les deux angles dièdres $C_4-\widehat{C_3-C_2}-C_1$ et $C_5-\widehat{C_4-C_3}-C_2$ ont une orientation gauche dans le même sens et le groupement carboxylate est en position clinale.

Enfin, la conformation O-O- π g^+g^+c est similaire à la dernière conformation O-O g^+g^+c mais l'orientation des deux angles dièdres gauches est différente, ce qui permet au cation d'interagir directement avec le cycle aromatique. Le cation est ainsi engagé dans trois interactions non-covalentes, dont deux interactions non-covalentes avec les atomes d'oxygène du carboxylate et une interaction de type cation- π avec le cycle aromatique (Figure 3.26).

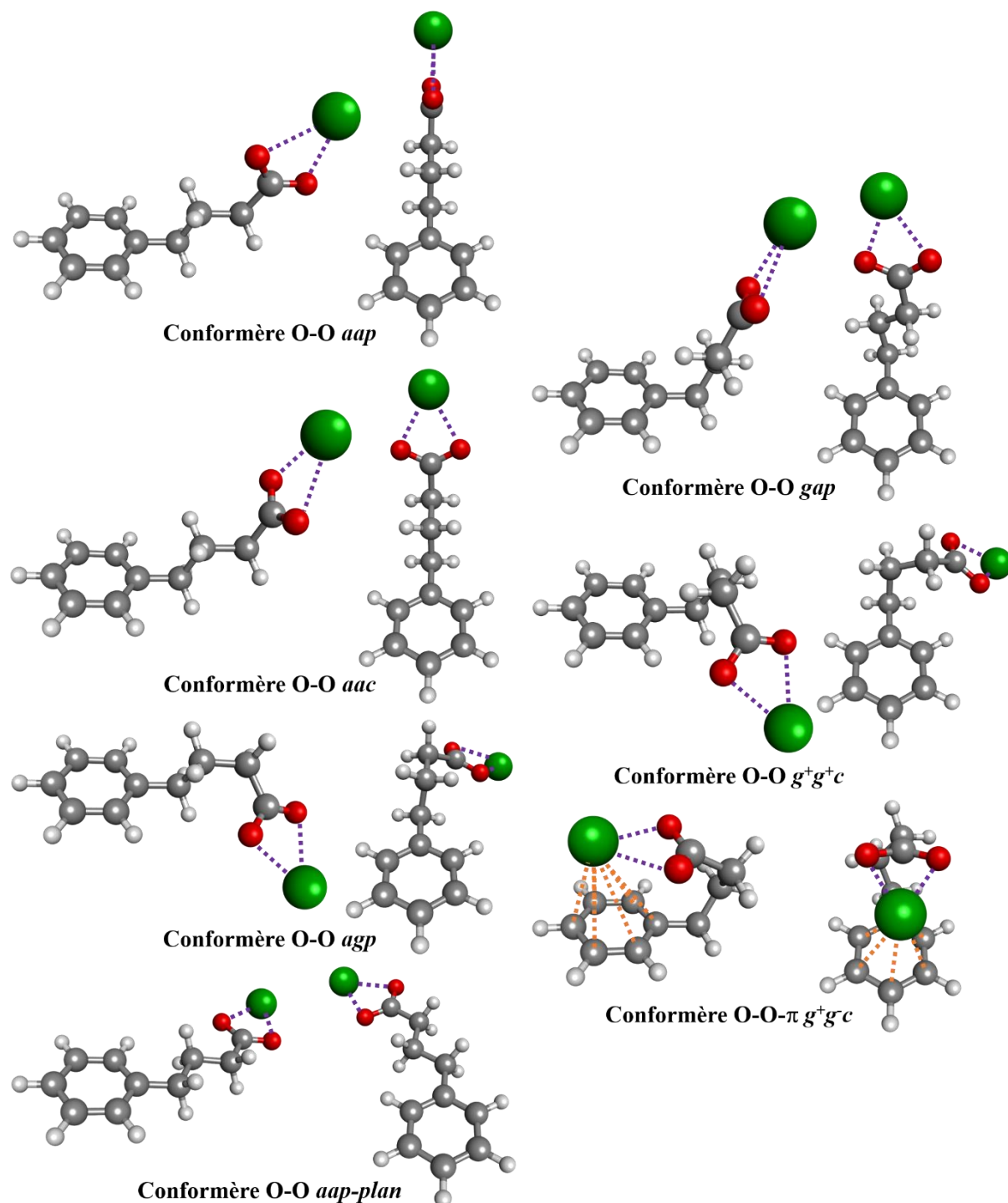


Figure 3.26 – Structure des différentes conformations des paires de phénylbutyrate d'alcalins (PB^-, M^+) optimisée au niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP, présentées sous deux angles de vues différents. Les interactions cation-anion et cation- π sont représentées respectivement par des lignes en pointillés violet et orange.

L'enthalpie libre ΔG des différentes conformations a été calculée au niveau *RI-B97-D3/dhf-TZVPP* à 300 K (Tableau 3.8). Le conformère tridentate O-O- π g^+g^-c est le plus stable pour toutes les paires (PB⁻,M⁺). L'écart entre l'enthalpie libre des conformères O-O et celle du conformère O-O- π est relativement important, avec une moyenne d'au moins 10 kJ·mol⁻¹ pour tous les (PB⁻,M⁺). Toutefois, ces conformations O-O peuvent toutes être présentes dans le jet moléculaire en raison d'une possible sous-estimation de l'énergie des conformations O-O- π par rapport à O-O introduite à ce niveau de calcul (Chapitre 3, paragraphe 3.1.2). La dispersion des valeurs d'enthalpies libres au sein de la série des conformères bidentates O-O des paires (PB⁻,M⁺) est assez faible (~6 kJ·mol⁻¹) et la distribution assez homogène. Une majorité des conformations bidentates O-O des paires d'ions (PB⁻,M⁺) sont susceptibles d'être présentes dans le jet moléculaire et donc toutes seront considérées dans la suite.

Les fréquences harmoniques corrigées des modes de vibration symétrique et antisymétrique du carboxylate, calculées au niveau *RI-B97-D3/dhf-TZVPP*, sont également répertoriées dans le Tableau 3.8. Les conformères O-O ont des fréquences relativement similaires, avec une différence moyenne de ~5 cm⁻¹ sur chacun des modes, ce qui n'est pas suffisamment discriminant pour prétendre réaliser une attribution conformationnelle par spectroscopie vibrationnelle. Au contraire, la signature du carboxylate obtenue pour le conformère O-O- π g^+g^-c est relativement différente de celle des conformères O-O pour l'ensemble des paires (PB⁻,M⁺). Cette différence de signature vibrationnelle apparaît principalement sur la fréquence du mode d'élongation antisymétrique, avec un décalage de plus de 10 cm⁻¹, ce qui permet de distinguer expérimentalement le conformère O-O- π g^+g^-c des conformères O-O.

Tableau 3.8 – Tableau présentant les valeurs d'enthalpie libre des conformations des paires (PB^-, M^+) déterminés au niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP, les fréquences harmoniques des modes d'élongation symétrique et antisymétrique du carboxylate calculées au niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP et corrigées par des facteurs d'échelle dépendants du mode, ainsi que l'écart entre les deux modes.

Systèmes	ΔG (300 K) (kJ·mol ⁻¹)	$\nu(\text{CO}_2^-)^{sym}$ (cm ⁻¹)	$\nu(\text{CO}_2^-)^{anti}$ (cm ⁻¹)	$\Delta\nu(\text{CO}_2^-)$ anti-sym (cm ⁻¹)	
(PB ⁻ ,Li ⁺)	O-O <i>aap</i>	8	1425	1537	112
	O-O <i>aac</i>	10	1424	1540	116
	O-O <i>agp</i>	9	1428	1538	110
	O-O <i>gap</i>	10	1427	1535	108
	O-O <i>g⁺g⁺c</i>	11	1432	1535	103
	O-O <i>aap-plan</i>	15	1426	1537	111
	O-O- π <i>g⁺g⁻c</i>	0	1433	1555	122
(PB ⁻ ,Na ⁺)	O-O <i>aap</i>	14	1394	1555	161
	O-O <i>aac</i>	14	1394	1557	163
	O-O <i>agp</i>	14	1399	1555	156
	O-O <i>gap</i>	16	1394	1552	158
	O-O <i>g⁺g⁺c</i>	16	1407	1552	145
	O-O <i>aap-plan</i>	20	1395	1551	156
	O-O- π <i>g⁺g⁻c</i>	0	1409	1568	159
(PB ⁻ ,K ⁺)	O-O <i>aap</i>	13	1385	1561	176
	O-O <i>aac</i>	15	1388	1561	173
	O-O <i>agp</i>	13	1393	1561	168
	O-O <i>gap</i>	14	1385	1558	173
	O-O <i>g⁺g⁺c</i>	14	1401	1557	156
	O-O <i>aap-plan</i>	19	1386	1560	174
	O-O- π <i>g⁺g⁻c</i>	0	1403	1574	171
(PB ⁻ ,Rb ⁺)	O-O <i>aap</i>	12	1384	1557	173
	O-O <i>aac</i>	13	1387	1558	171
	O-O <i>agp</i>	11	1392	1558	166
	O-O <i>gap</i>	14	1386	1555	169
	O-O <i>g⁺g⁺c</i>	14	1401	1555	154
	O-O <i>aap-plan</i>	16	1385	1557	172
	O-O- π <i>g⁺g⁻c</i>	0	1403	1570	167
(PB ⁻ ,Cs ⁺)	O-O <i>aap</i>	17	1387	1557	170
	O-O <i>aac</i>	10	1388	1557	169
	O-O <i>agp</i>	10	1393	1557	164
	O-O <i>gap</i>	10	1388	1557	169
	O-O <i>g⁺g⁺c</i>	13	1403	1554	151
	O-O <i>aap-plan</i>	16	1386	1556	170
	O-O- π <i>g⁺g⁻c</i>	0	1402	1568	166

3.3.2 Spectroscopie électronique et fragmentation des paires de phénylbutyrate d'alcalin

Les paires d'ions de phénylbutyrate de lithium et de sodium ont été étudiées par spectroscopie électronique réalisée sur le domaine d'excitation du premier état $\pi\pi^*$ du phényle, selon la méthode d'ionisation résonante à deux photons (IR2P) suivie par spectrométrie de masse. Au cours du processus IR2P, les systèmes sont susceptibles de se fragmenter, notamment au niveau des interactions non-covalentes,¹¹ comme vu précédemment avec les systèmes (PA^-,M^+) et (BA^-,M^+) . Toutefois, l'intensité du signal d'ions des paires (PB^-,M^+) est plus faible par rapport aux paires (PA^-,M^+) et (BA^-,M^+) . Une étude de fluence réalisée précédemment sur les paires d'ions (PA^-,Li^+) , (BA^-,Li^+) et (PB^-,Li^+) ,⁹ suggère que la photoionisation des gros systèmes selon le processus IR2P serait en compétition avec des états électroniques du neutre relativement hauts en énergie, provoquant une perte de signal pour les paires d'ions les plus complexes. C'est pourquoi pour (PB^-,Li^+) et (PB^-,Na^+) , seuls les ions présentant un signal suffisamment intense ont été étudiés.

Lors des expériences IR2P sur la paire (PB^-,Li^+) , seulement deux canaux d'ions ont été identifiés sur le spectre de masse comme provenant de son ionisation et sa fragmentation : l'ion parent $(PB^-,Li^+)^+$ et l'ion $(parent-CO_2)^+$ correspondant à la décarboxylation de l'ion parent.⁹ Cependant, le signal de l'ion parent est le seul suffisamment intense pour réaliser les études spectroscopiques. Le spectre d'excitation de la paire (PB^-,Li^+) a donc été enregistré sur le canal de l'ion parent. Du côté rouge du spectre, une progression vibrationnelle (**A**) est observée, allant de 37140 à 37300 cm^{-1} (Figure 3.27). Les écarts entre les transitions successives sont constants, de l'ordre de $\sim 38 cm^{-1}$. Cette progression est caractéristique d'une activité Franck-Condon correspondant à des modes de vibration de basse fréquence,²² ce qui indique que le cycle aromatique est perturbé par la présence d'une interaction non-covalente avec le cation. Une signature similaire a été identifiée précédemment sur le spectre de la paire (BA^-,K^+) (Figure 3.16), et attribuée une conformation O-O- π . La progression (**A**) correspond donc à la signature attendue pour le conformère O-O- π g^+g^-c , ce qui sera confirmé par spectroscopie vibrationnelle.¹³

Du côté bleu, cinq transitions sont également présentes, à 37524 cm^{-1} , 37555 cm^{-1} , 37561 cm^{-1} , 37570 cm^{-1} et 37577 cm^{-1} , notées de (**B**) à (**F**) dans l'ordre décroissant de leur intensité (Figure 3.27). Il est à noter que ces transitions se trouvent dans la même région où les conformères O-O de la paire (BA^-,Li^+) ont été détectés (Figure 3.14), ce qui indique qu'elles appartiennent probablement à un ensemble de conformères O-O.¹³

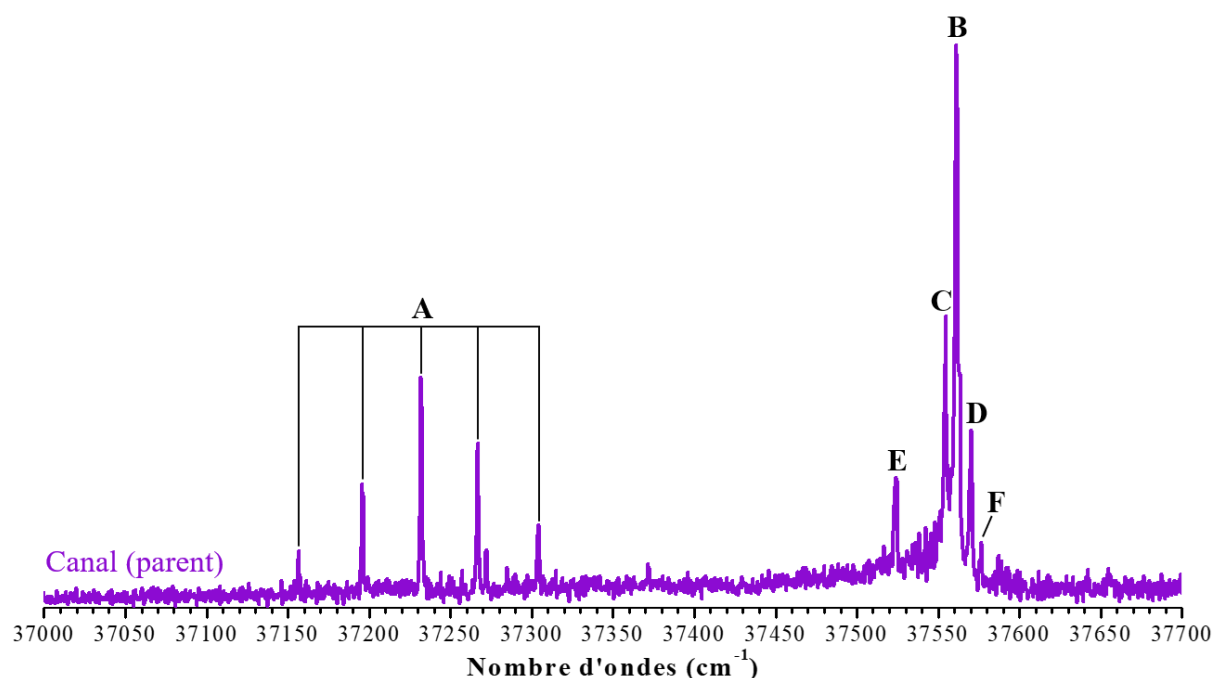


Figure 3.27 – Spectre d'excitation IR2P du benzylacétate de lithium (PB^-, Li^+) enregistré sur le canal de l'ion parent dans le domaine de la transition 00 du cycle aromatique.

Le signal de l'ion $(parent-CO_2)^+$ étant trop faible, le spectre électronique de la paire (PB^-, Li^+) a été obtenu en mesurant uniquement le signal de l'ion parent. Des spectres de masse ont été réalisés en résonance sur chacune des transitions correspondant probablement aux conformères O-O (**B-F**), afin d'étudier leur mécanisme de fragmentation. Sur la transition la plus intense (**B**), le spectre de masse obtenu présente un seul signal d'ions à m/z 170 correspondant à l'ion parent $(PB^-, Li^+)^+$ (Figure 3.28). Aucun signal correspondant à un ion fragment n'a été mesuré, ce qui suggère que dans cette conformation l'ion parent ne fragmente pas. Au contraire, les spectres de masse enregistrés en résonance sur les transitions (**C**), (**D**) et (**F**) comportent deux signaux, l'un correspond à l'ion parent (m/z 170) et l'autre à l'ion $(parent-CO_2)^+$ (m/z 126) (Figure 3.28 et Annexes, Figure A.6). Dans ces conformations, l'ion parent peut ainsi fragmenter, conduisant à la perte du groupement carboxylate. Cette différence de fragmentation entre le conformère correspondant à la transition (**B**) et ceux des transitions (**C**), (**D**) et (**F**) permettra par la suite de les distinguer.

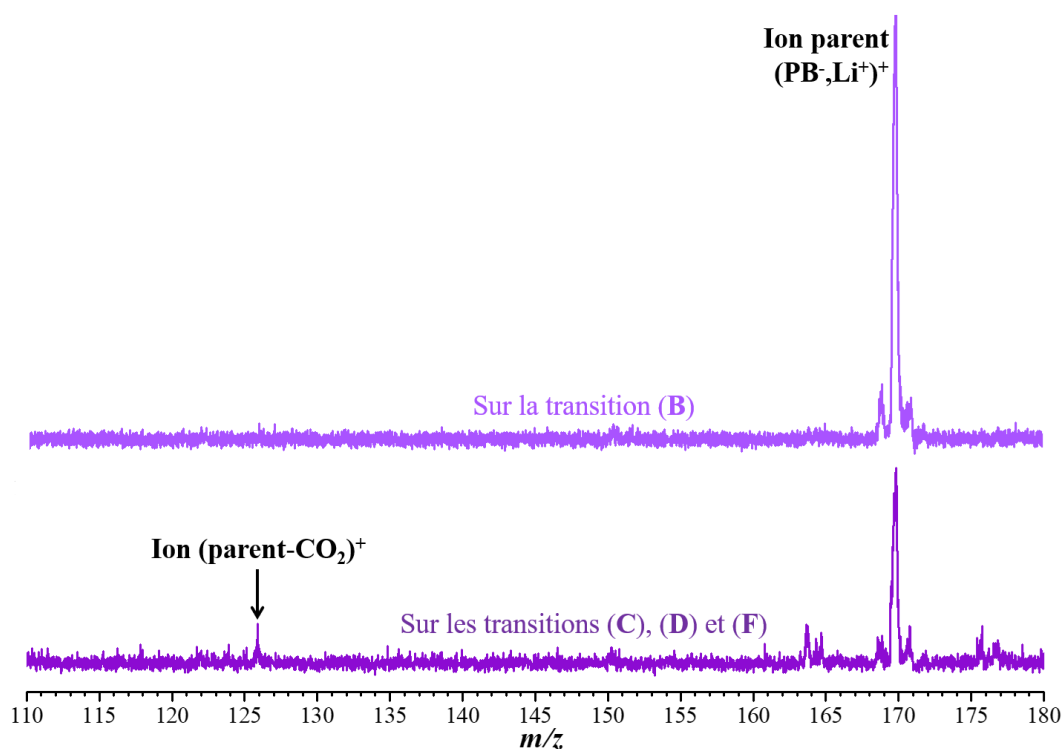


Figure 3.28 – Spectres de masse enregistrés en résonance sur la transition **(B)** (haut), ou sur la transition **(C)** (bas). Les spectres enregistrés en résonance sur les transitions **(D)** et **(F)** sont comparables à ce dernier (Annexes, Figure A.6).

Pour la paire $(\text{PB}^-, \text{Na}^+)$, deux signaux d'ions ont également été détectés au cours des expériences IR2P : l'ion parent $(\text{PB}^-, \text{Na}^+)^+$, l'ion $(\text{parent-CO}_2)^+$. Contrairement au cas de $(\text{PB}^-, \text{Li}^+)$, le signal de l'ion $(\text{parent-CO}_2)^+$ est assez intense pour étudier ce canal de masse lors des expériences de spectroscopie. Par ailleurs, les spectres électroniques enregistrés sur les deux signaux d'ions sont ici assez différents (Figure 3.29).

Une transition intense **(B)** présente à 37533 cm^{-1} sur le spectre enregistré sur le signal de l'ion parent, n'apparaît pas sur le signal de l'ion $(\text{parent-CO}_2)^+$. Comme la transition **(B)** observée sur le spectre de $(\text{PB}^-, \text{Li}^+)$, cette transition correspond au signal d'ions le plus intense, et n'est présente que sur le canal de l'ion parent, ce qui indique que, là encore, l'ion parent ne fragmente pas dans la conformation correspondant à la transition **(B)**. La décarboxylation de l'ion parent résulte d'un transfert de densité électronique de l'orbitale σ de la liaison $\text{C}_1\text{-C}_2$ photoinduit par l'ionisation à partir du système π du cycle aromatique. Pour que cette dynamique se produise, il faut que les électrons de l'orbitale σ puissent combler la lacune électronique de l'orbitale π , ce qui n'est possible que si les deux orbitales appartiennent au même groupe de symétrie. Parmi les conformères O-O (Figure 3.26), le conformère O-O *aap-plan* est le seul, où l'orbitale σ de la liaison $\text{C}_1\text{-C}_2$ et l'orbitale π du cycle aromatique ont un recouvrement strictement nul par symétrie (molécule plane), ce qui est compatible avec l'observation exclusive de ce conformère sur le canal de l'ion parent. Sur la base de cet argument, la transition **(B)** peut être attribuée au conformère O-O *aap-plan* pour les deux paires $(\text{PB}^-, \text{Li}^+)$ et $(\text{PB}^-, \text{Na}^+)$.

Par ailleurs, trois transitions, notées **(C)**, **(D)** et **(F)**, sont présentes aux mêmes longueurs d'onde sur les spectres des deux canaux (Figure 3.29), respectivement à 37537, 37544 et 37557 cm^{-1} , ce qui indique que, sauf coïncidence accidentelle, il s'agit des mêmes conformères, observés sur deux canaux d'ions différents. Toutefois, l'intensité de ces transitions est plus élevée sur le spectre enregistré sur le canal $(\text{parent-CO}_2)^+$ que celui du canal (parent), en particulier pour la transition **(C)**. Les conformations O-O correspondant à ces transitions semblent favoriser la décarboxylation de l'ion parent. Le comportement de ces conformères se distingue ainsi du conformère O-O *aap-plan* attribué à la transition **(B)**.

Sur le spectre enregistré sur le canal de l'ion parent, deux progressions vibrationnelles **(A)** ont été identifiées entre 37290 et 37455 cm^{-1} (Figure 3.29). Ces progressions sont produites par une forte activité Franck-Condon. L'écart entre les transitions vibroniques est d'environ 38 cm^{-1} (ν), ce qui est similaire à l'écart mesuré pour la progression vibrationnelle sur le spectre de $(\text{PB}^-, \text{Li}^+)$ (Figure 3.27). La première progression observée sur le spectre de $(\text{PB}^-, \text{Na}^+)$, notée (ν), présente une transition origine à 37290 cm^{-1} , et la seconde progression ($\nu' + \nu$) est décalée de 50 cm^{-1} (ν') par rapport à la transition origine de la progression (ν). L'observation de deux progressions suggère que le conformère O-O- π g^+g^-c identifié possède deux modes actifs de basses fréquences enchevêtrés, et donc que la géométrie de son état excité diffère sensiblement du fondamental, notamment par une distorsion le long des deux modes considérés. Une alternative pourrait être à la présence d'un conformère supplémentaire ayant aussi une interaction cation- π moyennant une coïncidence spectrale dans l'UV qui paraît peu probable. D'autant plus que, l'exploration du paysage conformationnel de la paire $(\text{PB}^-, \text{Na}^+)$ n'a conduit à aucune autre conformation comportant une interaction cation- π . Par conséquent, ces progressions ont été attribuées au conformère O-O- π g^+g^-c , et correspondent à une combinaison de deux modes de basses fréquences, respectivement de 38 cm^{-1} et 50 cm^{-1} .⁹

Enfin dans la région correspondant aux conformères O-O, une transition **(E)** de faible intensité est observée à 37502 cm^{-1} sur le spectre enregistré sur le canal de l'ion $(\text{parent-CO}_2)^+$, mais pas sur celui de l'ion parent. Ce conformère se distingue clairement des autres conformères O-O (transitions **(B)**, **(C)**, **(D)** et **(F)**), avec une absence de signal mesuré sur le canal de masse de l'ion parent.

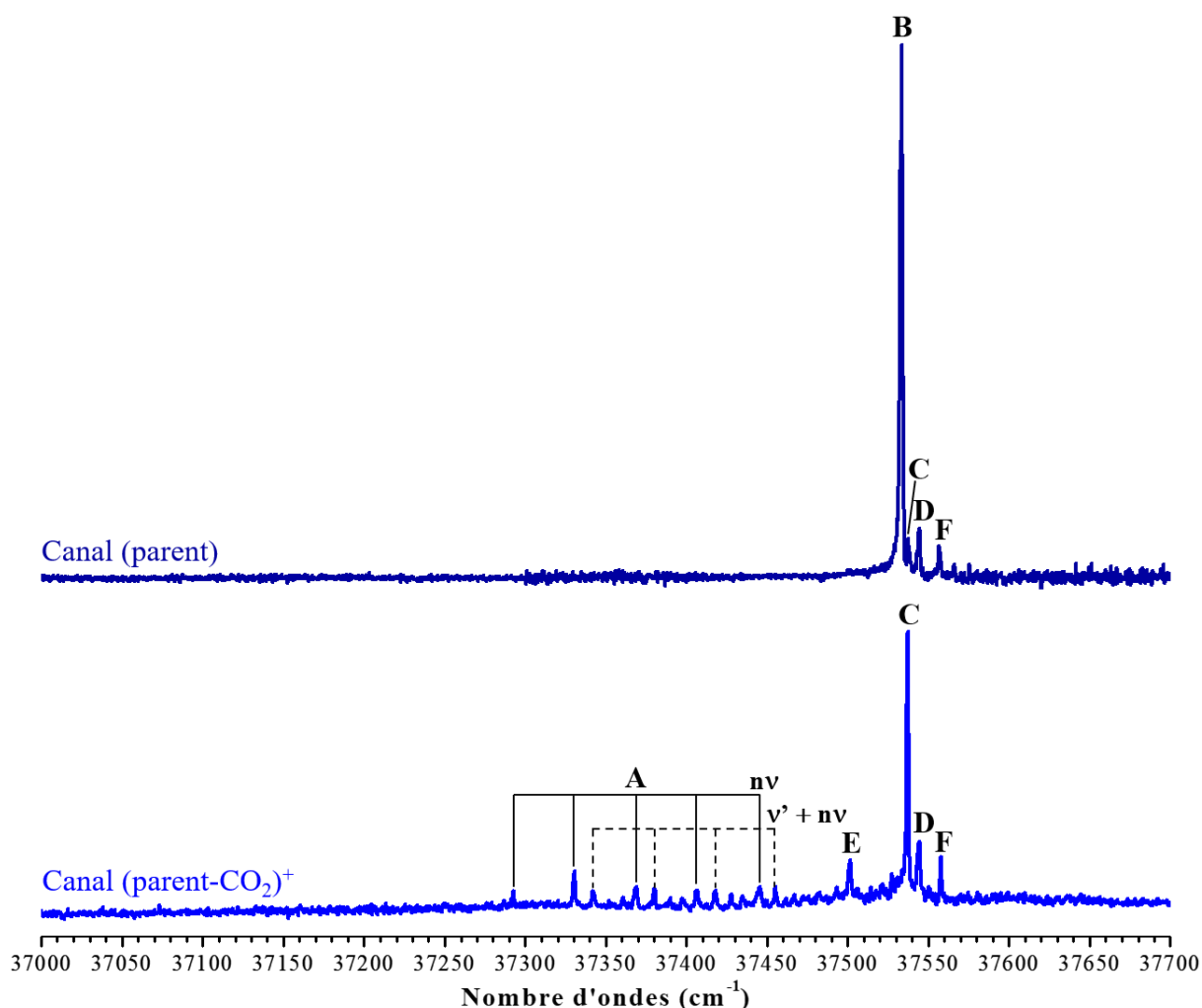


Figure 3.29 – Spectres d'excitation IR2P du benzoate de sodium (PB^-, Na^+) enregistrés sur les différents canaux de masse présents dans le domaine de la transition 0_0 du cycle aromatique. Les intensités relatives mesurées entre les deux canaux ont été respectées.

La comparaison des spectres électroniques des paires (PB^-, Li^+) et (PB^-, Na^+) montre que ces systèmes possèdent des paysages conformationnels relativement similaires (Figure 3.30). Leurs spectres présentent le même nombre de transitions originelles, dont une progression (**A**) attribuée au conformère O-O- πg^+g^-c et cinq transitions (**B-F**) correspondant à des conformères O-O. La progression (**A**) sur le spectre de (PB^-, Na^+) est déplacé vers le bleu par rapport à celle observée sur le spectre de (PB^-, Li^+), ce qui suggère une nature différente de l'interaction du cycle aromatique avec le cation. Au contraire, les transitions (**B-F**) correspondant aux conformères O-O se déplacent vers le rouge entre (PB^-, Li^+) et (PB^-, Na^+), ce qui est compatible avec des effets Stark électroniques, comme démontré précédemment pour les paires (PA^-, M^+) et (BA^-, M^+).

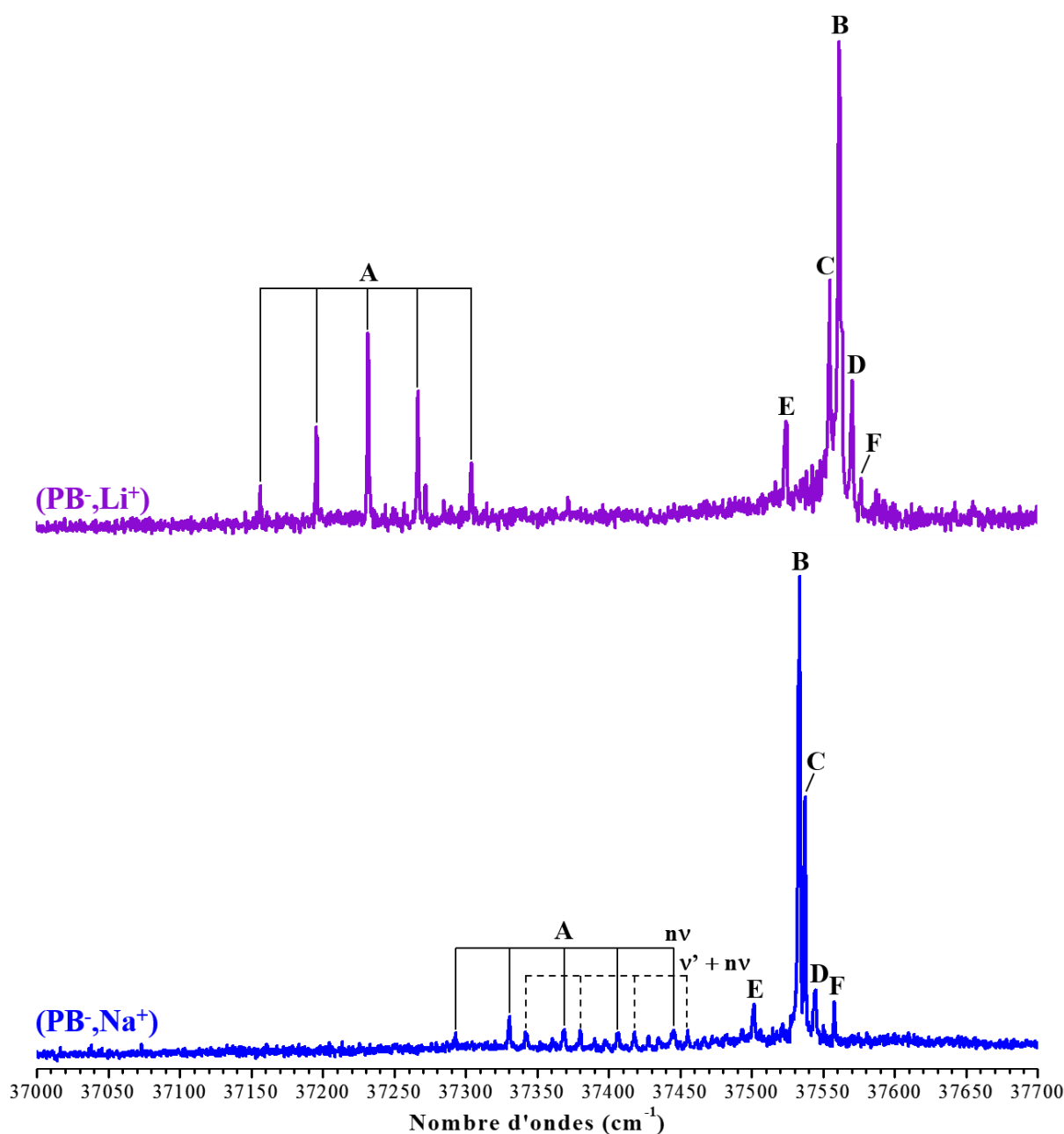


Figure 3.30 – Spectres d'excitation IR2P des paires (PB^-, Li^+) et (PB^-, Na^+) dans le domaine de la transition 0_0 du cycle aromatique.

Des expériences de spectroscopie de double résonance IR-UV ont été réalisées dans le domaine spectral correspondant aux modes d'élongation du groupement carboxylate, afin de confirmer les attributions déjà émises pour les transitions (A) et (B), et de tenter d'attribuer les transitions (C-F) aux conformères O-O restants.

Pour la paire (PB^-, Li^+) , la spectroscopie IR-UV révèle des signatures relativement proches pour tous les conformères, sauf celle enregistrée sur la progression vibrationnelle (A) attribué au conformère O-O- πg^+g^-c (Figure 3.31). Dans le cas de ce conformère, le spectre vibrationnel a été réalisé sur la transition la plus intense de la progression (A) à 37232 cm^{-1} observée sur le spectre d'excitation (Figure 3.27). Sur le spectre IR, deux bandes correspondant aux modes

d'élongation symétrique et antisymétrique du carboxylate sont présentes respectivement à 1453 cm^{-1} et 1557 cm^{-1} . La bande d'élongation antisymétrique de ce conformère est significativement décalée vers les grands nombres d'ondes d'environ 20 cm^{-1} par rapport aux conformères O-O des transitions (**B-E**). Ce décalage est très bien reproduit par les fréquences théoriques calculées au niveau *RI-B97-D3/dhf-TZVPP* (Tableau 3.8), permettant de confirmer l'attribution de la progression vibrationnelle (**A**) au conformère O-O- $\pi\ g^+g^c$. Par ailleurs, le mode actif ($\sim 38\text{ cm}^{-1}$) à l'origine de la progression vibrationnelle (**A**) peut être attribué un mode de basse fréquence calculé à 42 cm^{-1} (*RI-B97-D3/dhf-TZVPP*). Ce mode correspond à un mouvement relatif du groupement carboxylate par rapport au cycle phényle, induisant une variation de la distance entre le cation lithium et le pseudo-axe C_6 du phényle, à l'origine de l'activité Franck-Condon observée.

Concernant les conformères O-O, les spectres vibrationnels enregistrés sur les transitions (**B-E**) semblent relativement similaires (Figure 3.31). Néanmoins des différences, notamment sur le mode d'élongation symétrique, indiquent la présence de quatre conformères O-O différents. Sur tous ces spectres, la bande du mode d'élongation antisymétrique du carboxylate est située autour $\sim 1537\text{ cm}^{-1}$, cette fréquence est relativement similaire aux fréquences calculées (*RI-B97-D3/dhf-TZVPP*) pour l'ensemble des conformations O-O (Tableau 3.8), ce qui est cohérent avec l'attribution des transition (**B-E**) aux conformères O-O.¹³ Du côté du mode d'élongation symétrique du carboxylate, les spectres IR des transitions (**B**) et (**C**) présentent une seule bande, respectivement à 1447 et 1452 cm^{-1} . La différence entre ces fréquences n'est pas significative par rapport aux fréquences calculées, ce qui ne permet pas d'attribuer précisément ces transitions à l'une des conformations O-O. Toutefois, la transition (**B**) a été attribuée précédemment à la conformation O-O *aap-plan*, grâce l'absence de fragmentation lors des expériences IR2P. Par ailleurs, le spectre vibrationnel enregistré sur la transition (**D**) présente trois bandes vibrationnelles dans la région de l'élongation symétrique (1417 cm^{-1} , 1441 cm^{-1} et 1462 cm^{-1}). L'écart d'environ 23 cm^{-1} entre chaque bande est compatible avec un mouvement de torsion autour de la liaison C_1-C_2 . Le couplage de ce mode de torsion avec le mode d'élongation symétrique du carboxylate est permis uniquement dans les conformations qui présentent un groupe de symétrie de type C_1 . En effet, des fréquences correspondant à ce mode de torsion sont déterminées par l'étude théorique pour les conformères appartenant à ce groupe de symétrie, O-O *agp*, O-O *gap* et O-O g^+g^c .

Malheureusement à cause du faible signal d'ions sur la transition (**E**), l'élongation symétrique n'a pas pu être détectée. Dans le cas de la transition (**F**), le signal d'ions est aussi trop faible pour permettre de réaliser des expériences de spectroscopie de double résonance IR-UV. Toutefois au regard des résultats obtenus pour les transitions (**B-D**), les transitions (**E**) et (**F**) peuvent également être attribués à deux conformères O-O différents.

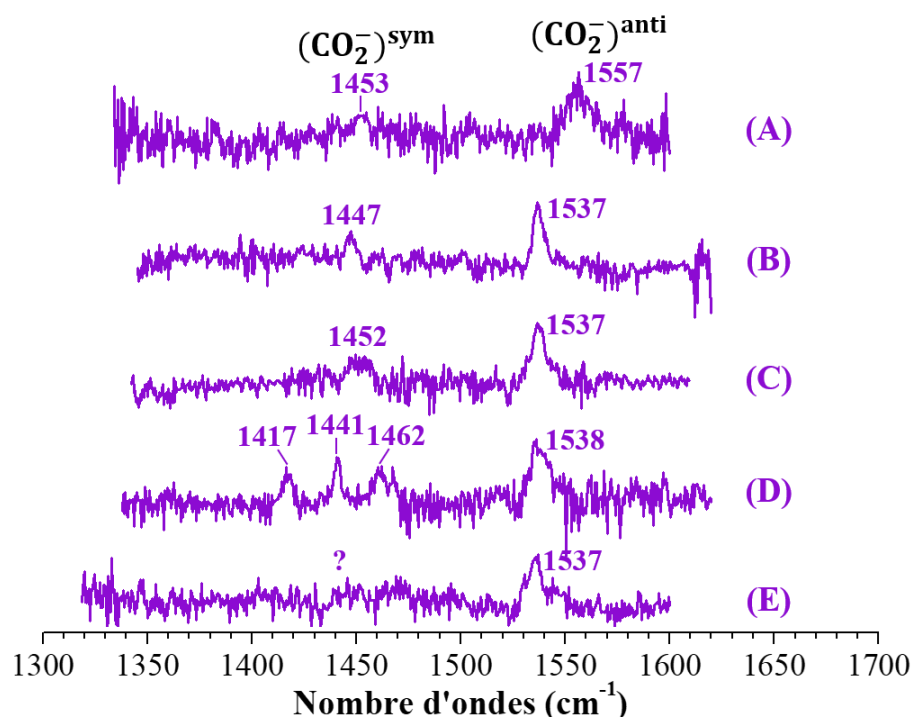


Figure 3.31 – Spectres de double résonance IR-UV enregistrés sur les transitions électroniques (A-E) observées sur le spectre d'excitation IR2P de la paire $(\text{PB}^-, \text{Li}^+)$.¹³

Un spectre vibrationnel a été obtenu pour chacune des transitions (A-F) observées sur les spectres d'excitation de la paire $(\text{PB}^-, \text{Na}^+)$ (Figure 3.29). Ces spectres IR ont été enregistrés sur le signal d'ions le plus intense, dans le domaine spectral correspondant aux modes d'élongation du groupement carboxylate. L'intensité du signal d'ions sur les transitions (D), (E) et (F) étant trop faible, seule la bande correspondant au mode d'élongation antisymétrique a été recherché afin de vérifier les attributions réalisées précédemment.

Comme dans le cas de la paire $(\text{PB}^-, \text{Li}^+)$, le spectre IR enregistré sur la transition la plus intense (37330 cm^{-1}) de la progression vibrationnelle (A) de $(\text{PB}^-, \text{Na}^+)$ se distingue de ceux des autres transitions (B-F). La bande du mode d'élongation antisymétrique du groupement carboxylate est mesurée à 1571 cm^{-1} , et deux bandes attribuées au mode d'élongation symétrique sont identifiées à 1408 cm^{-1} et 1447 cm^{-1} , suggérant un couplage avec d'autres modes de vibration (Figure 3.32). Cette signature vibrationnelle enregistrée sur la progression (A) s'accorde relativement bien aux fréquences calculées pour le conformère O-O- πg^+g^-c par rapport à celles des conformères O-O (Tableau 3.8), ce qui confirme l'attribution de la conformation O-O- πg^+g^-c à la progression (A).⁹ Concernant le couplage du mode d'élongation symétrique, deux modes de basses fréquences sont déterminés au niveau *RI-B97-D3/dhf-TZVPP* pour le conformère O-O- πg^+g^-c et peuvent être associés aux modes actifs expérimentalement observés à 38 cm^{-1} et 50 cm^{-1} . Le premier mode est prédit à 47 cm^{-1} et correspond à un mouvement relatif du carboxylate par rapport au phényle, déjà présent dans le conformère O-O- π de la paire $(\text{PB}^-, \text{Li}^+)$. Le second mode est calculé à 57 cm^{-1} et met en jeu un mouvement de torsion autour des liaisons C_1-C_2 et C_4-C_5 .

Sur les spectres IR enregistrés sur les transitions (**B-C**), les bandes correspondant au mode d'élongation antisymétrique du carboxylate sont relativement similaires, autour de 1550 cm^{-1} (Figure 3.32). Elle s'accordent avec l'ensemble des conformations O-O calculées au niveau *RI-B97-D3/dhf-TZVPP* (Tableau 3.8) et ne permettent pas de réaliser une attribution précise des transitions. Pour les transitions (**B**) et (**C**), les bandes du mode d'élongation symétrique identifiées sur les spectres IR ne permettent pas non plus de les attribuer à l'un des conformères O-O grâce aux fréquences théoriques. Toutefois, la transition (**B**) peut être attribuée au conformère O-O *aap-plan*, grâce l'absence de fragmentation de ce conformère à la suite de l'ionisation IR2P.

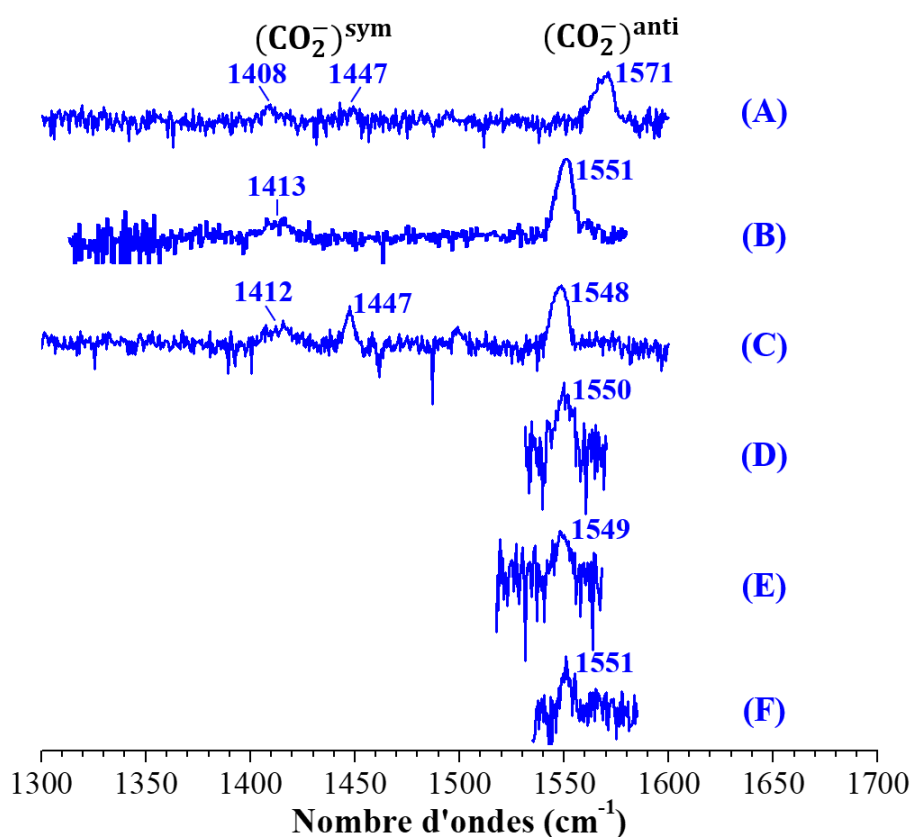


Figure 3.32 – Spectres de double résonance IR-UV enregistrés sur les transitions électroniques (**A-F**) observées sur le spectre d'excitation IR2P de la paire (PB^- , Na^+).⁹

Les expériences de spectroscopie électronique IR2P ont révélé que les paires d'ions (PB^- , Li^+) et (PB^- , Na^+) possèdent des paysages conformationnels relativement similaires. Pour ces deux systèmes, une ou deux progressions vibrationnelles (**A**) sont observées sur le spectre d'excitation et a été attribuée au conformère O-O- $\pi\ g^+g^-c$. Du plus, leurs spectres d'excitation présentent cinq transitions (**B-F**) correspondant à des conformères O-O. Toutefois, la signature vibrationnelle enregistrée sur chacune des transitions n'a pas permis de préciser leur attribution conformationnelle.⁹ Néanmoins, la transition (**B**) peut être attribuée à la conformation O-O *aap-plan*, qui est la seule conformation O-O ne permettant pas la décarboxylation de l'ion parent pour raisons de symétrie. Par ailleurs, la spectroscopie électronique des paires (PB^- , Li^+) et (PB^- , Na^+) montre que les transitions (**B-F**) se déplacent vers le rouge lorsque la taille du

cation alcalin augmente, ce qui peut être causé par des effets Stark électroniques, comme établi précédemment pour les paires (PA⁻,M⁺) et (BA⁻,M⁺). L'étude des (BA⁻,M⁺) a également démontré que les ESEs permettent de réaliser des attributions conformationnelles. Cette méthode d'attribution par effet Stark va donc être employée pour les transitions (C-F) des paires (PB⁻,Li⁺) et (PB⁻,Na⁺).

3.3.3 Attribution conformationnelle des conformations O-O

Le champ électrique E produit par la chaîne latérale $-(\text{CH}_2)_3\text{-COO}^-, \text{M}^+$ et ressenti par le cycle phényle, a été déterminé pour tous les conformères O-O des paires (PB⁻,Li⁺) et (PB⁻,Na⁺). Selon la méthode définie précédemment, chaque système a été réduit pour conserver seulement la chaîne carbonée et le groupe ionique, formant le radical $(\cdot(\text{CH}_2)_3\text{-COO}^-, \text{M}^+)$ qui possède la même géométrie que le conformère correspondant optimisé au niveau *RI-B97-D3/dhf-TZVPP*. E_{rad} étant considéré comme une bonne approximation de E , le champ électrique E_{rad} produit par le radical a été calculé pour l'ensemble des conformères O-O, au niveau *B97-D3/def2-QZVPP* au centre du cycle aromatique. De même, le champ électrique E_{rad} a été déterminé pour les conformères *anti* (*aa* et *ag*) et *gauche* (*ga* et g^+g^+) du butylbenzène, à partir du radical $(\cdot(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3)$. Ces systèmes ont été observés expérimentalement par Zwier *et al.*,²⁰ et serviront ainsi de référence. Le Tableau 3.9 présente les valeurs de la norme $\|E_{rad}\|$ et des composantes (E_x , E_y et E_z) du champ électrique obtenues. Pour tous les systèmes étudiés, le champ électrique généré par le radical est majoritairement orienté selon l'axe x , correspondant à l'axe C_{ipso}-C_{para} du cycle phényle.

Tableau 3.9 – Tableau résumant la position de la transition origine 0_0 , ainsi que la norme et les composantes du champ électrique E_{rad} , dans le référentiel moléculaire au centre du cycle phényle, des différentes conformations O-O des paires (PB^-,Li^+) et (PB^-,Na^+) , et des conformères du butylbenzène, calculés au niveau B97-D3/def2-QZVPP//RI-B97-D3/dhf-TZVPP.

Systèmes	Transition 0_0 (cm^{-1})	$\ E_{rad}\ $ ($GV \cdot m^{-1}$)	E_x ($GV \cdot m^{-1}$)	E_y ($GV \cdot m^{-1}$)	E_z ($GV \cdot m^{-1}$)	
(PB^-,Li^+)	O-O <i>aap</i>		2,54	-2,54	0,01	0,02
	O-O <i>aac</i>		2,39	-2,38	0,00	0,18
	O-O <i>agp</i>		2,60	-2,60	0,15	-0,10
	O-O <i>gap</i>		2,35	-2,32	0,01	-0,34
	O-O g^+g^+c		2,40	-2,34	0,51	-0,17
	O-O <i>aap-plan</i>	37561	2,55	-2,55	0,02	0,01
(PB^-,Na^+)	O-O <i>aap</i>		2,99	-2,99	0,01	0,05
	O-O <i>aac</i>		2,85	-2,84	0,00	0,13
	O-O <i>agp</i>		3,03	-3,03	0,13	0,01
	O-O <i>gap</i>		2,72	-2,71	0,07	-0,14
	O-O g^+g^+c		2,83	-2,77	0,62	0,04
	O-O <i>aap-plan</i>	37533	3,00	-3,00	0,02	0,01
Butylbenzène	<i>aa</i>	37584*	2,21	-2,20	0,00	-0,22
	<i>ag</i>	37581*	2,17	-2,15	0,01	-0,22
	<i>ga</i>	37521*	2,15	-2,11	0,08	-0,38
	g^+g^+	37523*	2,13	-2,10	0,02	-0,39

*données extraites de l'article de Zwier *et al.*²⁰

Pour chacun des conformères O-O, la valeur de $\|E_{rad}\|$ augmente entre (PB^-,Li^+) et (PB^-,Na^+) . Cette augmentation du champ électrique concorde avec les déplacements des transitions électroniques observées lorsque le rayon ionique du cation alcalin augmente (Figure 3.30), ce qui est compatible avec la présence d'effets Stark électroniques. L'analyse des spectres d'excitation des paires (PB^-,Li^+) et (PB^-,Na^+) a permis d'attribuer le conformère O-O *aap-plan* à la transition (**B**), qui est présente respectivement 37561 à 37533 cm^{-1} (Figure 3.30). Cependant, quatre transitions (**C-F**) restent à attribuer précisément, parmi les cinq autres conformations O-O proposées par les calculs théoriques.

Sur les spectres d'excitation des paires (PB^-,Li^+) et (PB^-,Na^+) , ces quatre transitions (**C-F**) sont réparties sur un domaine de moins de 60 cm^{-1} . Toutefois, la transition (**E**) se démarque des trois autres (Figure 3.33). D'une part, cette transition est décalée d'au moins ~ 35 cm^{-1} vers le rouge par rapport aux trois autres. Un décalage équivalent est aussi observé entre les transitions électroniques des conformères *gauche* (*ga* et g^+g^+) et *anti* (*aa* et *ag*) du butylbenzène (Figure 3.33).²⁰ Dans le cas du butylbenzène, ce décalage vers les faibles nombres d'ondes est induit par une solvation partielle du cycle aromatique par un groupement méthylène (voir Figure 3.33). D'autre part, l'analyse des schémas de fragmentation montre que la conformation

correspondant à la transition (**E**) favorise la décarboxylation de l'ion parent lors de expériences IR2P (Figures 3.28 et 3.29), ce qui a également été observé précédemment dans le cas du conformère O-O *gc* de la paire (BA^-, Na^+) (Chapitre 3, paragraphes 3.2.2 et 3.2.3). Au regard de ces résultats, la transition (**E**) présente sur les spectres d'excitation des paires (PB^-, Li^+) et (PB^-, Na^+) peut être attribuée à l'une des conformations O-O présentant une solvation partielle du cycle aromatique par un groupement méthylène, c'est-à-dire soit à la conformation O-O *gap* ou O-O g^+g^+c . Par conséquent, les trois transitions (**C**), (**D**) et (**F**) correspondent aux trois conformations O-O restantes qui n'ont pas encore été attribuées.

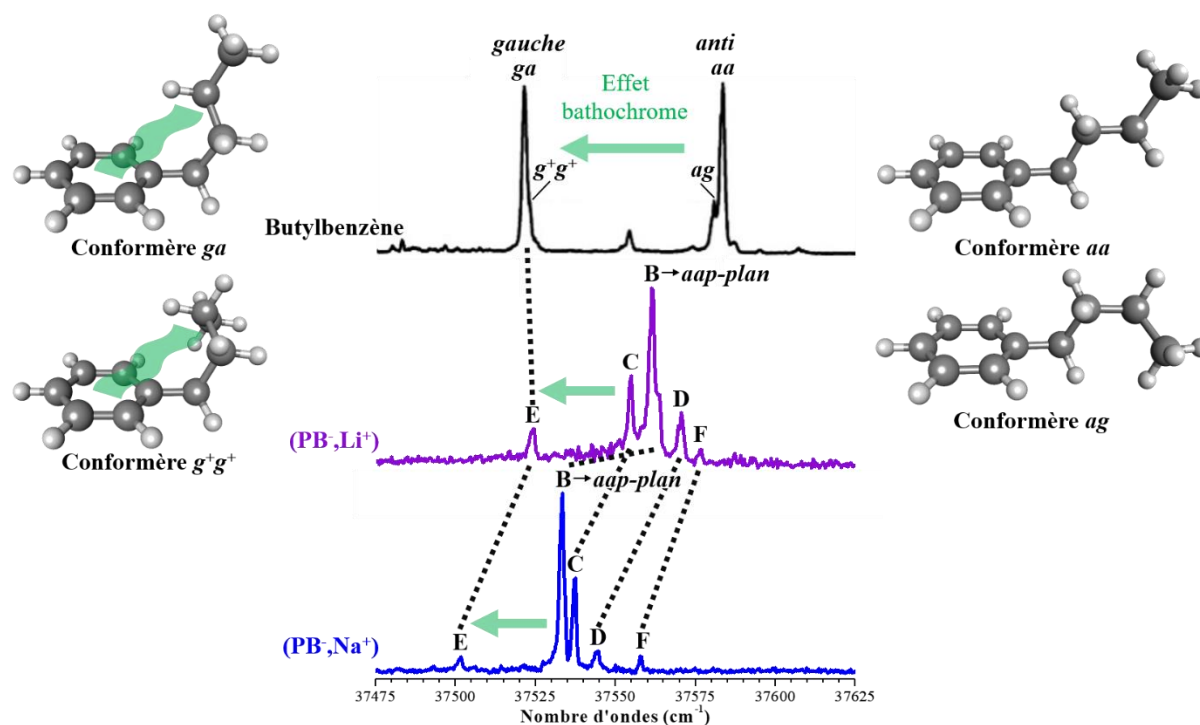


Figure 3.33 – Figure comparant les spectres électroniques des paires (PB^-, Li^+) et (PB^-, Na^+) avec le spectre du butylbenzène obtenu par Zwier et al.²⁰ Les pointillés noirs correspondent des effets Stark.

Comme pour les paires (BA^-, M^+), deux familles de conformations peuvent être définies pour les (PB^-, M^+) étudiés, en fonction des effets d'environnement de la chaîne latérale sur le cycle phényle. Les conformations O-O *gap* ou O-O g^+g^+c , où la chaîne latérale est repliée vers le cycle aromatique, appartiennent à la famille *gauche*. Les quatre autres conformations constituent la deuxième famille, nommée *anti*, où la chaîne latérale est orientée vers l'extérieur par rapport au cycle qui est ainsi principalement polarisé par le groupe ionique.

Dans l'hypothèse, où la position des transitions est contrôlée d'une part par les effets d'environnement de la chaîne carbonée sur le phényle et d'autre part par l'effet Stark, le champ électrique calculé pour chaque conformère peut permettre de déterminer précisément à quelle transition ils appartiennent. Ainsi, la position des transitions a été comparée au carré du champ électrique de chaque conformère de la famille *anti*. Dans un premier temps, le conformère O-O *aap-plan* attribué à la transition (**B**) pour (PB^-, Li^+) et (PB^-, Na^+), permet de définir une première droite de régression (ligne pointillée bleue) (Figure 3.34). Cette droite est

relativement proche des données reportées pour les conformères *aa* et *ag* du butylbenzène, ce qui supporte l'hypothèse d'une corrélation entre la position de la transition 0_0 et le champ électrique calculé pour les (PB^-,M^+) . Cette corrélation montre que les transitions du bleu vers le rouge peuvent être attribuées par ordre croissant de champ électrique. Les transitions (C), (D) et (F) peuvent ainsi être attribuées à l'une des trois conformations O-O restantes, grâce au champ électrique calculé. La position de la transition 0_0 se déplaçant vers les faibles nombres d'ondes en fonction du champ électrique, la transition (F) (à 37577 cm^{-1} pour (PB^-,Li^+) et à 37557 cm^{-1} pour (PB^-,Na^+) , qui est la transition la plus bleue des trois, est attribuée au conformère possédant le champ électrique le plus faible, c'est-à-dire le conformère O-O *aac* (Tableau 3.9). Selon le même raisonnement, la transition (D) (à 37570 cm^{-1} pour (PB^-,Li^+) et à 37544 cm^{-1} pour (PB^-,Na^+)) peut être attribuée au conformère O-O *aap*, et la transition (C) (à 37555 cm^{-1} pour (PB^-,Li^+) et à 37537 cm^{-1} pour (PB^-,Na^+)) est attribuée au conformère O-O *agp*. La figure 3.34 est ainsi tracée sur la base de ces attributions.

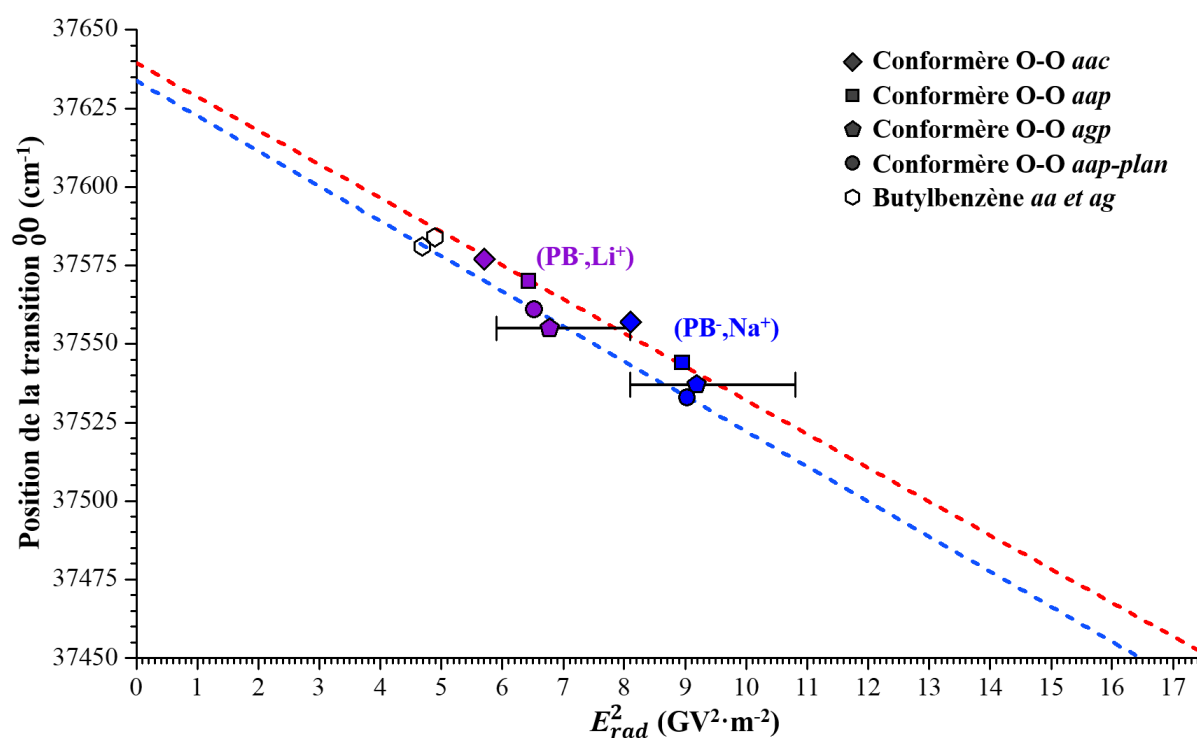


Figure 3.34 – Graphique comparant les valeurs de E_{rad}^2 , calculées à partir des conformères O-O des paires (PB^-,Li^+) et (PB^-,Na^+) optimisés au niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP, en fonction de la position des transitions (B), (C), (D) et (F) observées sur les spectres IR2P des différents systèmes. Les lignes en pointillés sont des droites de régression réalisées respectivement sur les données des conformères *aap-plan* en bleu, et *aap*, *aac* et *agp* (PB^-,Na^+) en rouge. Les barres d'erreur correspondent aux gammes de champ E_{rad}^2 déterminées pour les conformations *agp* en fonction de l'orientation du groupement carboxylate. La position des transitions du butylbenzène est extraite de l'étude par Zwier et al.²⁰

Avec cette attribution, les données des conformères O-O des paires (PB^-, M^+) étudiées montrent une bonne corrélation (Figure 3.34, ligne pointillée rouge) entre les positions de leur transition électronique et le champ E_{rad}^2 , mise à part les écarts importants ($\sim 1 \text{ GV}^2 \cdot \text{m}^{-2}$) observés pour les conformères O-O *agp* de (PB^-, Li^+) et les deux conformères O-O *aap-plan*. Pour ces conformères O-O *aap-plan*, cet écart peut s'expliquer par une solvation différente du cycle aromatique dans cette conformation plane par rapport aux autres conformations, où le cycle phényle est solvato partiellement solvato par le méthylène n°3 (Figure 3.25). Ces conformations *aap-plan* ont donc vocation à avoir une corrélation (ligne pointillée bleue) légèrement différentes des autres (ligne pointillée rouge). En revanche, pour le conformère O-O *agp*, l'écart par rapport à la ligne pointillée rouge est plus surprenant et mérite d'être étudié, particulièrement dans le cas de (PB^-, Li^+) pour lequel l'écart est très important ($\sim 1 \text{ GV}^2 \cdot \text{m}^{-2}$).

Pour ces conformations *agp*, l'orientation du groupe ionique définie par l'angle $\text{C}_3-\widehat{\text{C}_2-\text{C}_1}-\text{O}$ résulte d'un compromis entre plusieurs interactions, et n'a pas de symétrie locale contrairement aux autres conformères O-O *anti* où $\text{C}_3-\widehat{\text{C}_2-\text{C}_1}-\text{O}$ vaut strictement 0 ou 90°, ce qui augmente le risque d'erreurs sur sa détermination de cette angle lors de l'optimisation de géométrie. En effet, le profil d'énergie électronique calculé au niveau *RI-B97-D3/dhf-TZVPP* en fonction de l'orientation du groupement carboxylate révèle des puits d'énergie potentielle relativement larges pour les deux systèmes, sachant que la précision énergétique attendue à ce niveau de calcul étant d'environ $2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Figure 3.35). Par ailleurs, le minimum d'énergie pour (PB^-, Li^+) et (PB^-, Na^+) se situe dans une région où le champ électrique varie fortement (Figure 3.35). Compte tenu de la précision énergétique attendue à ce niveau de calcul, la valeur du champ électrique peut se situer entre 6,0 et 7,8 $\text{GV}^2 \cdot \text{m}^{-2}$ pour (PB^-, Li^+) et entre 8,2 et 10,5 $\text{GV}^2 \cdot \text{m}^{-2}$ pour (PB^-, Na^+). Cette incertitude sur le champ électrique résultant de l'incertitude sur la structure du conformère O-O *ag* peut expliquer l'écart apparent observé par rapport au comportement quadratique attendu. Une optimisation complète de la géométrie du système à un niveau plus élevé de théorie, tel que la méthode *CCSD(T)*, permettrait d'obtenir une valeur de champ électrique plus précise, cependant aucun moyen de calcul sur des systèmes aussi grands, disponible actuellement n'a la capacité de réaliser ces calculs, compte tenu de l'espace disque qu'ils demanderaient.

L'étude des effets Stark électroniques au sein des conformations O-O permet donc de proposer une attribution conformationnelle des transitions (**B**), (**C**), (**D**) et (**F**). En excluant les résultats obtenus pour les conformères O-O *agp* (PB^-, Li^+) et *aap-plan*, une nouvelle droite de régression (pointillés rouges) peut alors être définie pour cet ensemble de conformations O-O des (PB^-, M^+) (Figure 3.34). À partir de cette droite de régression, le champ électrique de la conformation O-O *agp* de (PB^-, Li^+) peut être estimé, sa transition électronique (**C**) (37555 cm^{-1}) correspond à une valeur de E_{rad}^2 d'environ $7,9 \text{ GV}^2 \cdot \text{m}^{-2}$ (Figure 3.34). D'après la Figure 3.35, l'angle dièdre $\text{C}_3-\widehat{\text{C}_2-\text{C}_1}-\text{O}$ de ce conformère serait alors de 15° (ou moins probablement 55°), au lieu de -25° déterminé théoriquement par l'optimisation de géométrie.

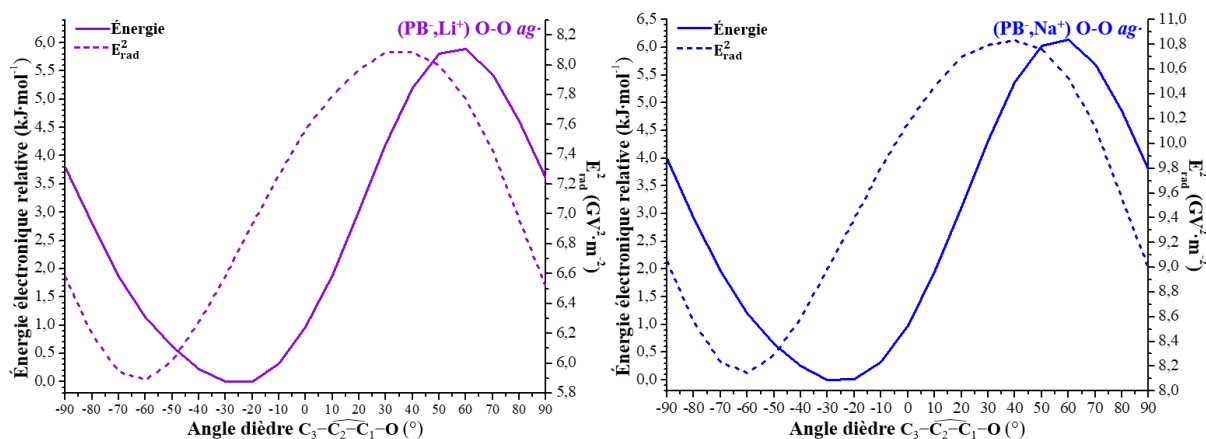


Figure 3.35 – Profils de l'énergie électronique relative des conformères *ag* calculée au niveau *RI-B97-D3/dhf-TZVPP* (courbe pleine), et de E_{rad}^2 calculé au niveau *B97-D3/def2-QZVPP* (courbe pointillée), en fonction de l'angle dièdre $C_3-C_2-C_1-O$ pour les paires (PB^-,Li^+) et (PB^-,Na^+) .

La transition (**E**) reste à être attribuée à l'une des conformations de la famille *gauche* (O-O *gap* ou O-O g^+g^+c). Afin de les départager, le champ électrique calculé pour chacune des conformations a été comparé à la position de la transition (**E**) des paires (PB^-,Li^+) et (PB^-,Na^+) (Figure 3.36). Les droites définies par chaque couple de conformations (pointillés bleus et rouges) sont différentes, mais aucune n'est cohérente avec les données reportées pour les conformations *gauche* du butylbenzène, contrairement à ce qui avait été trouvé dans le cas des conformations *gauche* des (BA^-,M^+) . En effet dans le cas de (PB^-,Li^+) , la transition (**E**) à 37524 cm^{-1} est relativement proche de celles des conformations *ga* et g^+g^+ du butylbenzène observées respectivement à 37521 cm^{-1} et 37523 cm^{-1} , ce qui suggère un champ électrique quasi-identique au sein de ces systèmes. Or, les champs électriques calculés pour les conformères O-O *gap* et O-O g^+g^+c de (PB^-,Li^+) sont significativement plus élevés que ceux des conformères *gauche* du butylbenzène (Tableau 3.9). Toutefois, le cas précédent du conformère *agp* suggère des incertitudes sur la valeur du champ électrique calculé, possiblement à cause d'une mauvaise description de l'orientation du groupement carboxylate au niveau *RI-B97-D3/dhf-TZVPP*.

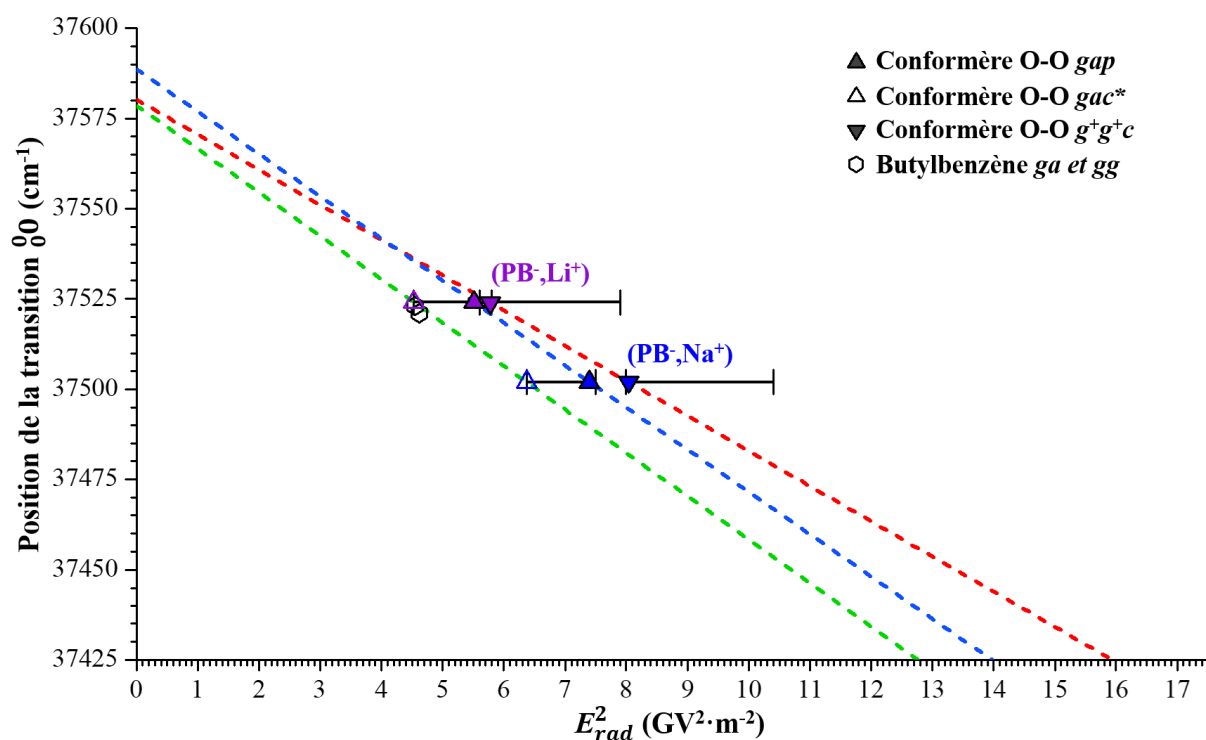


Figure 3.36 – Graphique comparant les valeurs de E_{rad}^2 , calculées pour les conformères O-O des paires (PB⁻,Li⁺) et (PB⁻,Na⁺) optimisés au niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP, en fonction de la position de la transition (E) observée sur les spectres IR2P des systèmes étudiés. Le conformère O-O gac^* ne correspond pas à un minimum de la surface d'énergie potentielle RI-B97-D3/dhf-TZVPP. Les lignes en pointillés sont des droites de régression réalisées respectivement sur les données des conformères g^+g^+c en rouge, gap en bleu, et gac^* en vert. Les barres d'erreur correspondent aux gammes de champ E_{rad}^2 déterminées pour chaque conformation en fonction de l'orientation du groupement carboxylate. La position des transitions du butylbenzène est extraite de l'étude par Zwier et al.²⁰

L'énergie électronique et le champ électrique ont donc été calculés en fonction de l'angle dièdre $C_3-C_2-C_1-O$ pour les conformères gap des systèmes (PB⁻,Li⁺) et (PB⁻,Na⁺) (Figure 3.37). Pour le conformère O-O g^+g^+c , les profils de l'énergie électronique et du champ électrique varient de la même manière en fonction de l'orientation du groupement carboxylate, ainsi le minimum d'énergie correspond au champ électrique le plus bas ($E_{rad}^2 = 5,78 \text{ GV}^2 \cdot \text{m}^{-2}$ pour (PB⁻,Li⁺) et $8,03 \text{ GV}^2 \cdot \text{m}^{-2}$ pour (PB⁻,Na⁺)). Toutefois, ces valeurs de champ électrique sont trop élevées par rapport aux valeurs déterminées pour les conformères *gauche* du butylbenzène, ce qui tend à éliminer le conformère O-O g^+g^+c de l'attribution de la transition (E). Concernant le conformère gap , la variation du champ électrique en fonction de l'orientation du groupement carboxylate est quasiment l'inverse de celle de l'énergie électronique du système (Figure 3.37, gauche). Par ailleurs, la valeur de la barrière de rotation est inférieure à $1,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ce qui est faible au regard de la précision attendue pour ce niveau de calcul. Pour les deux paires (PB⁻,Li⁺) et (PB⁻,Na⁺), le champ électrique le plus faible est obtenu pour un angle dièdre $C_3-C_2-C_1-O$ de $\pm 90^\circ$, correspondant à une conformation O-O gac^* (Figure 3.38). Les valeurs de E_{rad}^2 déterminées pour ce conformère O-O gac^* ($4,53 \text{ GV}^2 \cdot \text{m}^{-2}$ pour (PB⁻,Li⁺) et $6,38$

$\text{GV}^2 \cdot \text{m}^{-2}$ pour $(\text{PB}^-, \text{Na}^+)$ et les valeurs obtenues pour les conformères *gauche* du butylbenzène (Figure 3.36, ligne verte) sont quant à elles parfaitement compatibles et cohérentes entre elles avec des déplacements par effet Stark dans ces systèmes. Ces résultats suggèrent fortement que la conformation périplanaire *gap* n'est pas un minimum. La barrière d'énergie entre les conformations *gap* et *gac** étant très faible au niveau *RI-B97-D3/dhf-TZVPP*, il est probable que le calcul n'ait pas fourni la bonne conformation. Dans ce contexte, la transition (**E**) des paires $(\text{PB}^-, \text{Li}^+)$ et $(\text{PB}^-, \text{Na}^+)$ est attribuée à la conformation O-O *gac**.

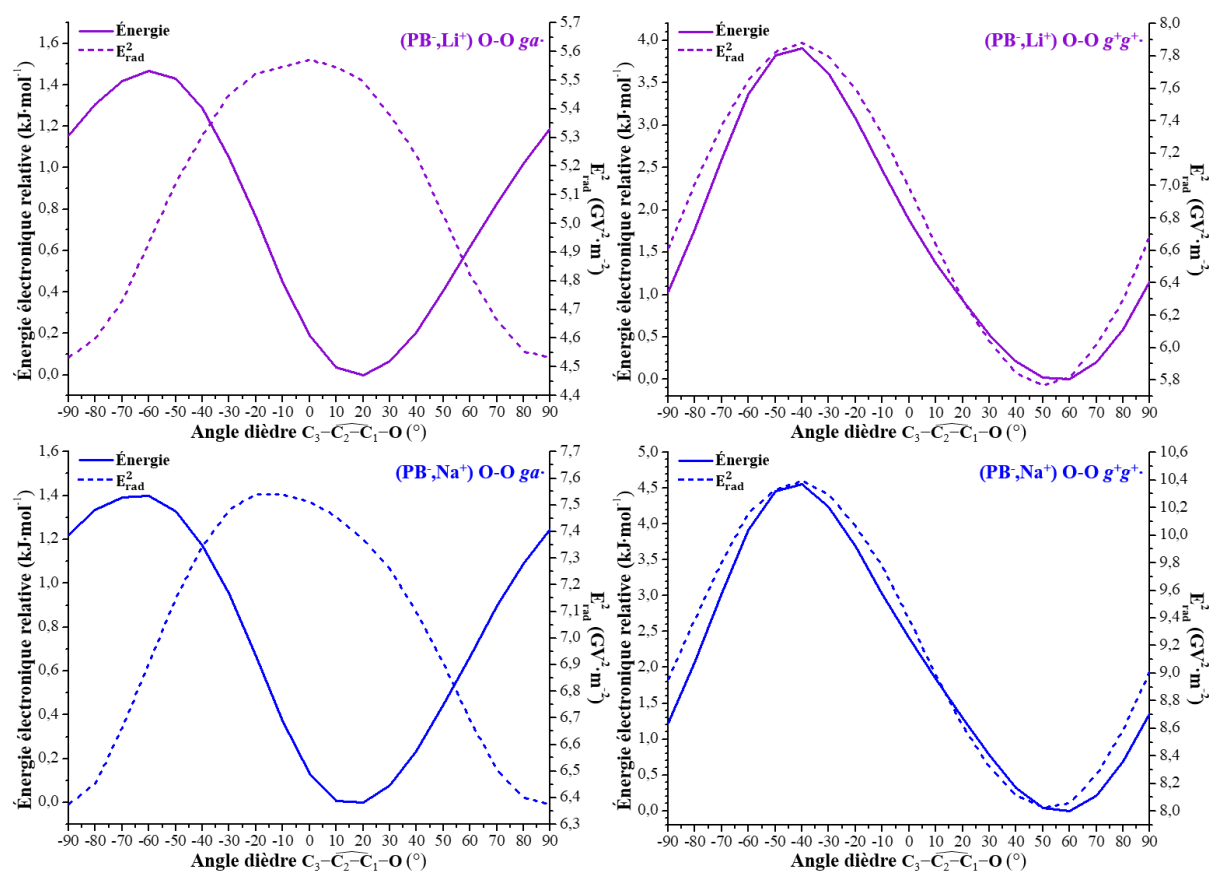
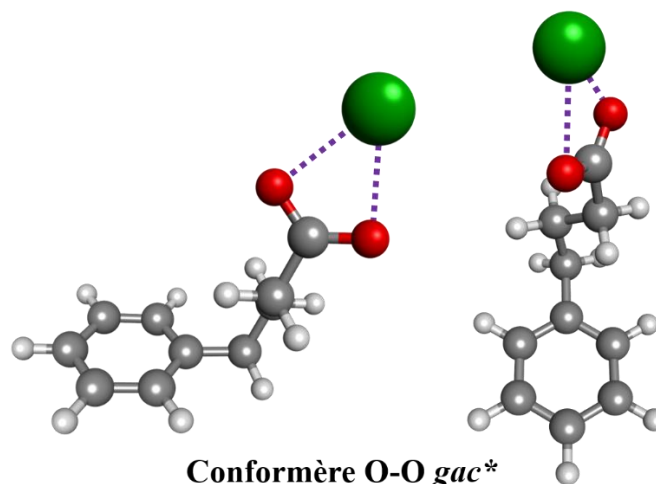


Figure 3.37 – Profils de l'énergie électronique relative des conformères *ga[•]* et *g⁺g⁺* calculée aux niveaux *RI-B97-D3/dhf-TZVPP* (courbe pleine), et de E_{rad}^2 calculé aux niveaux *B97-D3/def2-QZVPP* (courbe pointillée), en fonction de l'angle dièdre $\text{C}_3-\text{C}_2-\text{C}_1-\text{O}$ pour les paires $(\text{PB}^-, \text{Li}^+)$ et $(\text{PB}^-, \text{Na}^+)$.

En résumé, l'étude des effets Stark électroniques au sein des paires $(\text{PB}^-, \text{Li}^+)$ et $(\text{PB}^-, \text{Na}^+)$ a permis de proposer une attribution pour l'ensemble des transitions observées sur leurs spectres électroniques (Figure 3.38). De même que le butylbenzène, les conformations des $(\text{PB}^-, \text{M}^+)$ étudiés se répartissent en deux familles distinctes en fonction d'une solvation partielle du cycle phényle par la chaîne latérale. Les transitions (**B**), (**C**), (**D**) et (**F**) ont ainsi été attribuées respectivement aux conformations O-O *aap-plan*, O-O *agp*, O-O *aac* et O-O *aap*. Par ailleurs, la transition (**E**) a été attribuée au conformère O-O *gac**, où le cycle aromatique est solvato partiellement par un groupement méthylène (Figure 3.38).



Conformère O-O gac*

Figure 3.38 – Structure du conformère O-O gac* des paires de phénylbutyrate d'alcalins (PB^-, M^+) optimisée au niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP avec l'angle dièdre $C_3-C_2-C_1-O$ fixé à 90° , présentées sous deux angles de vues différents. L'interaction cation-anion est représentée par des lignes en pointillés violet.

À partir de la relation établie entre E_{rad}^2 et la position des transitions électroniques (Chapitre 3, paragraphe 3.1.3), la valeur de la différence de polarisation $\Delta\alpha$ du phényle peut être déduite de la pente de la droite de régression issue des données des conformations de la famille *anti* (O-O *aap-plan*, O-O *agp*, O-O *aac* et O-O *aap*) (Figure 3.39, pointillées rouges). Selon l'équation (3) établie pour un champ homogène et en se limitant aux composantes impliquant uniquement l'axe x , la valeur $\Delta\alpha_{xx}$ est estimée à $4,2 \times 10^{-40} \text{ J}\cdot\text{m}^2\cdot\text{V}^{-2}$ (ou $\text{C}^2\cdot\text{m}^2\cdot\text{J}^{-1}$) pour le groupement phényle de ces conformations. Pour la conformation O-O *gac**, la pente de la droite de régression (Figure 3.39, pointillées verts) permet d'estimer une valeur égale à $4,7 \times 10^{-40} \text{ J}\cdot\text{m}^2\cdot\text{V}^{-2}$ pour $\Delta\alpha_{xx}$. Sachant que l'erreur commise sur la mesure de la pente est d'environ $\pm 0,5 \text{ J}\cdot\text{m}^2\cdot\text{V}^{-2}$, les valeurs estimées de $\Delta\alpha_{xx}$ sont équivalentes pour les deux familles de conformations, ce qui indique que la polarisabilité des cycles phényles est similaire dans l'ensemble des conformations O-O des paires (PB^-, M^+).

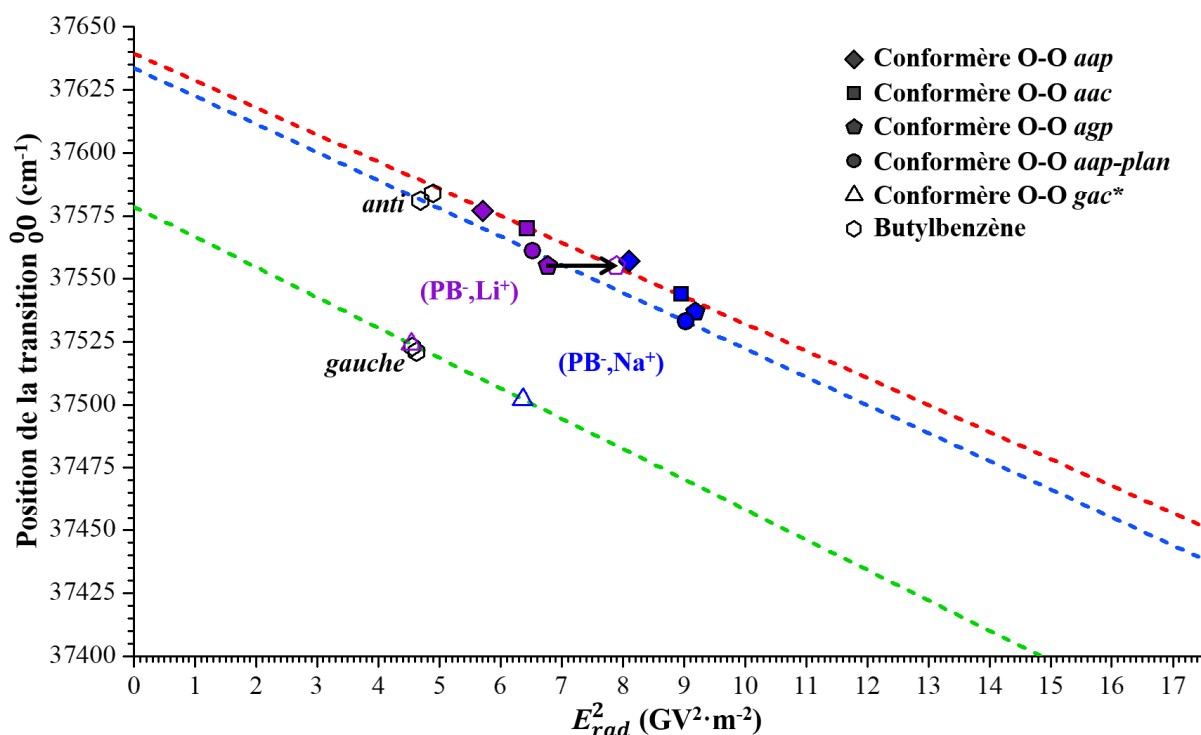


Figure 3.39 – Graphique comparant les valeurs de E_{rad}^2 , calculées à partir des conformères O-O des paires (PB^-,Li^+) et (PB^-,Na^+) optimisés au niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP, en fonction de la position des transitions ν_{00} observées sur les spectres IR2P des systèmes étudiés. Le conformère O-O gac* ne correspond pas à un minimum de la surface d'énergie potentielle RI-B97-D3/dhf-TZVPP. Les lignes en pointillés sont des droites de régression réalisées respectivement sur les données des conformères aap-plan en bleu, aap, aac et agp (PB^-,Na^+) en rouge, et gac* en vert. La position des transitions du butylbenzène est extraite de l'étude par Zwier et al.²⁰

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, les effets Stark électroniques ont été étudiés pour la première fois au sein de paires d'ions neutres. Dans un premier temps, l'étude de la spectroscopie électronique des paires de phénylacétate d'alcalin (PA^-,M^+) , $M = Li, Na, K, Rb$ et Cs) a permis de mettre en évidence la présence d'un effet Stark quadratique sur la signature du phényle (Figure 3.40), induit par un champ électrique produit par le groupe ionique de la paire d'ion. Pour cela, une stratégie a été élaborée afin de calculer le champ électrique extérieur au cycle phényle, à partir d'un radical ayant la même géométrie que la chaîne latérale du système. Ces calculs de champ électrique ont révélé que le champ produit par le groupe ionique varie avec la nature du cation, avec des valeurs variant de 1,7 à 3,6 $GV \cdot m^{-1}$. Une variation du carré du champ électrique d'une dizaine de $GV^2 \cdot m^{-2}$ sur la série des (PA^-,M^+) entraîne des déplacements spectraux d'une centaine de cm^{-1} correspondant à un fort effet Stark électronique (Figure 3.40). Par ailleurs, la caractérisation du champ électrique créé par le groupe ionique a montré que ce champ n'est pas homogène, et possède une composante principale selon l'axe x , correspondant à l'axe $C_{ipso}-C_{para}$ du cycle aromatique. Néanmoins, en considérant le champ électrique localement uniforme

et en se limitant aux composantes impliquant uniquement l'axe x (paragraphe 3.1.3, équation (3)), la valeur de la différence de polarisation $\Delta\alpha_{xx}$ du phényle a pu être estimée pour les paires (PA^-, M^+) à partir de la corrélation entre la position des transitions origine 0_0 et E_{rad}^2 (Figure 3.40). La valeur de $\Delta\alpha_{xx}$ ainsi déterminée est de $10,1 \pm 0,2 \times 10^{-40} \text{ J}\cdot\text{m}^2\cdot\text{V}^{-2}$ (ou $\text{C}^2\cdot\text{m}^2\cdot\text{J}^{-1}$) pour le phényle dans les systèmes (PA^-, M^+) (Figure 3.40, pointillés rouges). Cette valeur est du même ordre de grandeur que la valeur de référence déterminée pour le toluène ($\Delta\alpha = 2,9 \pm 2,3 \times 10^{-40} \text{ J}\cdot\text{m}^2\cdot\text{V}^{-2}$).¹⁹

Cette étude s'est poursuivie sur des systèmes plus complexes, avec les paires d'ions de benzylacétate d'alcalin (BA^-, M^+ ; $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) et de phénylbutyrate d'alcalin (PB^-, M^+ ; $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$). L'étude théorique réalisée au niveau *RI-B97-D3/dhf-TZVPP* a permis d'identifier plusieurs conformations pour chacun des systèmes, suggérant des paysages conformationnels complexes. Pour les paires (BA^-, M^+), les spectres d'excitation IR2P ont montré la présence de deux conformères quelle que soit la nature du cation, alors qu'au moins trois différents conformères ont été identifiés par la théorie. Grâce aux expériences de spectroscopie de double résonance IR-UV et aux calculs de fréquences harmoniques corrigées, les conformations O-O et O-O- π ont été identifiées sans ambiguïté, ce qui a permis de confirmer la présence du conformère O-O- π *gc* pour la paire (BA^-, K^+). Cependant, les fréquences calculées pour les différents conformères O-O étant relativement similaires, une attribution définitive n'a pu être réalisée. Afin d'attribuer précisément les transitions observées sur les spectres électroniques des (BA^-, M^+), le champ électrique produit par le groupe ionique sur le phényle a été déterminé pour l'ensemble des conformations O-O. Pour chacune des conformations, une corrélation entre la position de la transition origine 0_0 et E_{rad}^2 a été trouvée. La comparaison de ces résultats avec les données obtenues pour les conformères du propylbenzène a permis de proposer une attribution conformationnelle précise pour l'ensemble des paires (BA^-, M^+) (Figure 3.40). Deux familles de conformations ont alors été identifiées en fonction de la solvation du cycle phényle par la chaîne latérale. Dans la première famille, nommée *gauche*, le cycle phényle est solvatoé directement par le groupement carboxylate. Dans la seconde famille, nommée *anti*, les conformations possèdent un cycle aromatique polarisé par la chaîne latérale, et notamment par le groupe ionique.

Concernant les paires (PB^-, M^+), la spectroscopie électronique a révélé un paysage conformationnel beaucoup plus complexe que les paires (BA^-, M^+), avec certaines transitions espacées uniquement d'une dizaine de cm^{-1} . Toutefois, l'analyse du champ électrique calculé pour chaque conformère a conduit à établir des corrélations en accord avec ceux du butylbenzène, permettant d'attribuer chaque transition à un conformère. Par analogie avec les paires (BA^-, M^+), deux familles de conformations ont également été définies en fonction de la solvation du cycle phényle. Les données obtenues pour les conformères de chaque famille forment deux droites de régression, possédant des pentes relativement similaires (Figure 3.40, pointillés bleus). En employant l'équation (3) établie pour un champ homogène, les valeurs de $\Delta\alpha_{xx}$ pour le phényle des paires (BA^-, M^+) et (PB^-, M^+) ont été estimées respectivement à $5,0 \times 10^{-40} \text{ J}\cdot\text{m}^2\cdot\text{V}^{-2}$ (Figure 3.40, pointillés verts clairs) et $4,2 \times 10^{-40} \text{ J}\cdot\text{m}^2\cdot\text{V}^{-2}$ (pointillés bleus clairs).

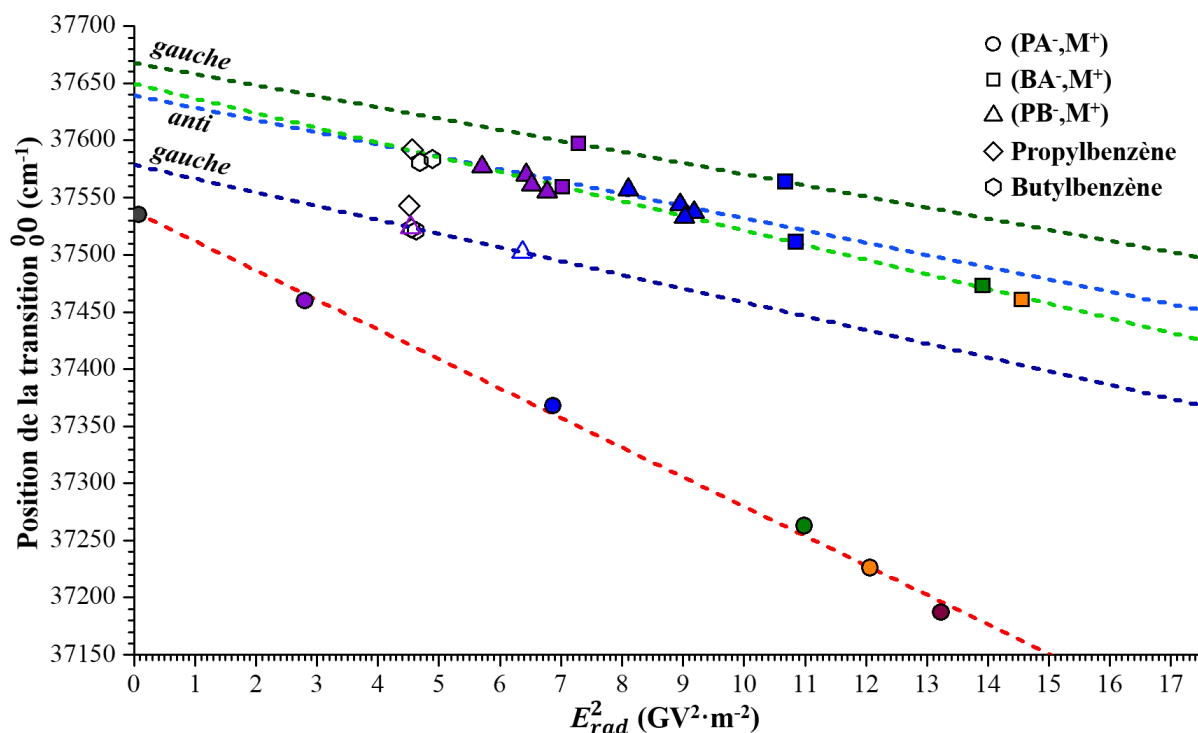


Figure 3.40 – Graphique résumant les valeurs de E_{rad}^2 de l'ensemble de conformères attribués pour les paires $(\text{PA}^-, \text{M}^+)$, $(\text{BA}^-, \text{M}^+)$ et $(\text{PB}^-, \text{M}^+)$, avec $\text{M} = \text{Li}$ (violet), Na (bleu), K (vert), Rb (orange) et Cs (bordeaux), calculées au niveau B97-D3/def2-QZVPP, en fonction de la position des transitions 0_0 observées sur les spectres IR2P des systèmes étudiés. Les lignes en pointillés sont des droites de régression (voir texte pour les détails). La position des transitions du propylbenzène et du butylbenzène est extraite de l'étude par Zwier et al.²⁰

Sur la Figure 3.40, les ordonnées à l'origine des différentes régressions sont par définition les transitions électroniques à champ nul. Leur valeur dépend uniquement de l'environnement proche du cycle, participant à sa solvation. Ainsi, les corrélations établies pour les familles *anti* des $(\text{BA}^-, \text{M}^+)$ et des $(\text{PB}^-, \text{M}^+)$ possèdent des ordonnées à l'origine relativement similaires, respectivement à 37699 et 37689 cm^{-1} (Figure 3.40). Au contraire, les ordonnées à l'origine des familles *gauche* sont relativement différentes des familles *anti* (Figure 3.40). Cette différence observée sur l'ordonnée à l'origine résulte de la solvation différentielle du cycle aromatique entre les conformères des familles *anti* et ceux des familles *gauche*. D'une part, dans ces dernières, le cycle est plus solvato par la chaîne latérale que dans les conformères *anti*. D'autre part, la différence d'ordonnée à l'origine entre les familles *gauche* des $(\text{BA}^-, \text{M}^+)$ et des $(\text{PB}^-, \text{M}^+)$ montre que sa position dépend également de la nature de l'environnement proche du cycle. Selon la nature du groupement qui solvate le cycle, des déplacements vers le rouge (carboxylate) ou vers le bleu (méthylène) sont induits par rapport aux conformères *anti* (Figure 3.40). Dans ce contexte, les différences d'ordonnée à l'origine observées entre les corrélations des $(\text{BA}^-, \text{M}^+)$ et $(\text{PB}^-, \text{M}^+)$, d'une part, et celle des $(\text{PA}^-, \text{M}^+)$ d'autre part peuvent provenir de différents effets, tel que des effets inductifs, de l'hyperconjugaison, ou d'autres effets de solvation du cycle par la chaîne latérale.

L'environnement proche du cycle définit ainsi l'ordonnée à l'origine. Pour les systèmes où cet environnement proche est identique, la position de la transition 0_0 ne dépend que du champ électrique créé par l'environnement plus lointain, en particulier le groupe ionique pour les paires d'ions. Pour tous les systèmes étudiés, la transition origine du phényle se déplace vers le rouge en fonction du champ électrique. Les quatre droites de régression obtenues pour les paires (BA^-,M^+) et (PB^-,M^+) possèdent des pentes relativement similaires, et sont en accord avec les données déterminés pour les systèmes propylbenzène et butylbenzène. Les valeurs de $\Delta\alpha_{xx}$ déduites à partir de ces pentes sont significativement identiques, au regard de la précision des données obtenues. Bien que la différence de polarisation $\Delta\alpha$ entre l'état fondamental et l'état excité soit une propriété intrinsèque du chromophore, le cas du phényle dans les (PA^-,M^+) se distingue nettement des autres systèmes étudiés. Des différences importantes de nature entre l'état fondamental et l'état excité pourraient expliquer la valeur de $\Delta\alpha_{xx}$ déterminée pour les paires (PA^-,M^+) , cette hypothèse pourrait être vérifiée par une étude théorique ultérieure de ces systèmes à l'état excité.

Ce chapitre a permis rationaliser les ESEs mesurés au sein de paires d'ions isolées neutres en phase gazeuse, où les propriétés intrinsèques du système peuvent être étudiées et où une comparaison directe avec des données théoriques est possible. La corrélation établie entre le champ électrique et le déplacement de la signature électronique permet d'attribuer des transitions séparées d'une dizaine de cm^{-1} seulement. Ces résultats démontrent qu'une approche théorique, où l'environnement lointain est réduit à un simple champ électrique, peut permettre de prédire la position de transitions électroniques assez précisément pour réaliser des attributions conformationnelles.

3.5 Bibliographie

- (1) Drobizhev, M.; Tillo, S.; Makarov, N. S.; Hughes, T. E.; Rebane, A. Color Hues in Red Fluorescent Proteins Are Due to Internal Quadratic Stark Effect. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 12860.
- (2) Chatteraj, M.; King, B. A.; Bublitz, G. U.; Boxer, S. G. Ultra-Fast Excited State Dynamics in Green Fluorescent Protein: Multiple States and Proton Transfer. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1996**, *93*, 8362.
- (3) Premvardhan, L. L.; Wachsmann-Hogiu, S.; Peteanu, L. A.; Yaron, D. J.; Wang, P. C.; Wang, W.; MacDiarmid, A. G. Conformational Effects on Optical Charge Transfer in the Emeraldine Base Form of Polyaniline from Electroabsorption Measurements and Semiempirical Calculations. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 4359.
- (4) Boxer, S. G. Stark Realities. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 2972.
- (5) Westerlund, F.; Elm, J.; Lykkebo, J.; Carlsson, N.; Thyraug, E.; Akerman, B.; Sorensen, T. J.; Mikkelsen, K. V.; Laursen, B. W. Direct Probing of Ion Pair Formation Using a Symmetric Triangulenium Dye. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2011**, *10*, 1963.
- (6) Klymchenko, A. S.; Demchenko, A. P. Electrochromic Modulation of Excited-State Intramolecular Proton Transfer: The New Principle in Design of Fluorescence Sensors. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12372.
- (7) Suydam, I. T.; Boxer, S. G. Vibrational Stark Effects Calibrate the Sensitivity of Vibrational Probes for Electric Fields in Proteins. *Biochemistry* **2003**, *42*, 12050.
- (8) Fried, S. D.; Boxer, S. G. Measuring Electric Fields and Noncovalent Interactions Using the Vibrational Stark Effect. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 998.
- (9) Habka, S. Spectroscopie optique des paires d'ions: De la caractérisation des modèles en phase gazeuse à l'identification des paires d'ions en solution. *Chimie théorique et/ou physique. Université Paris-Saclay*, **2017**, Français. NNT: 2017SACLS227. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01618558>.
- (10) Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst A* **1976**, *32* (5), 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- (11) Robertson, E. G.; Hockridge, M. R.; Jelfs, P. D.; Simons, J. P. IR-UV Ion-Depletion and Fluorescence Spectroscopy Of 2-Phenylacetamide Clusters: Hydration of a Primary Amide. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3* (5), 786–795. <https://doi.org/10.1039/B009284N>.
- (12) Gloaguen, E.; Mons, M. Isolated Neutral Peptides. In *Gas-Phase IR Spectroscopy and Structure of Biological Molecules*; Rijs, A. M., Oomens, J., Eds.; Topics in Current Chemistry; Springer International Publishing: Cham, 2015; pp 225–270. https://doi.org/10.1007/128_2014_580.
- (13) Habka, S.; Brenner, V.; Mons, M.; Gloaguen, E. Gas-Phase Spectroscopic Signatures of Carboxylate–Li⁺ Contact Ion Pairs: New Benchmarks For Characterizing Ion Pairing in Solution. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2016**, *7* (7), 1192–1197. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.6b00454>.
- (14) Steill, J. D.; Oomens, J. Action Spectroscopy of Gas-Phase Carboxylate Anions by Multiple Photon IR Electron Detachment/Attachment. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113* (17), 4941–4946. <https://doi.org/10.1021/jp807710y>.
- (15) Wagie, H. E.; Woehl, J. C.; Geissinger, P. A Systematic, Quantum-Mechanical, Finite-Order Approach for the Quantitative Determination of Molecular Internal Electric Fields in Guest-Host Systems from Stark Spectroscopy. *Theor. Chem. Acc.* **2016**, *135*, 135.

- (16) Okruss, M.; Muller, R.; Hese, A. High-Resolution Ultraviolet Laser Spectroscopy on Jet-Cooled Benzene Molecules: Ground and Excited Electronic State Polarizabilities Determined from Static Stark Effect Measurements. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 10393.
- (17) Christiansen, O.; Koch, H.; Jørgensen, P. The Second-Order Approximate Coupled Cluster Singles and Doubles Model CC2. *Chemical Physics Letters* **1995**, *243* (5–6), 409–418.
- (18) Hättig, C. Structure Optimizations for Excited States with Correlated Second-Order Methods: CC2 and ADC (2). *Advances in quantum chemistry* **2005**, *50*, 37–60.
- (19) Renge, I. On the Determination of Molecular Polarizability Changes Upon Electronic Excitation from the Solvent Shifts of Absorption-Band Maxima. *Chem. Phys.* **1992**, *167*, 173.
- (20) Hewett, D. M.; Bocklitz, S.; Tabor, D. P.; Sibert III, E. L.; Suhm, M. A.; Zwier, T. S. Identifying the First Folded Alkylbenzene via Ultraviolet, Infrared, and Raman Spectroscopy of Pentylbenzene through Decylbenzene. *Chemical Science* **2017**, *8* (8), 5305–5318. <https://doi.org/10.1039/C7SC02027A>.
- (21) Marshall, M. S.; Steele, R. P.; Thanthiriwatte, K. S.; Sherrill, C. D. Potential Energy Curves for Cation- π Interactions: Off-Axis Configurations Are Also Attractive. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113* (48), 13628–13632. <https://doi.org/10.1021/jp906086x>.
- (22) Condon, E. U. The Franck-Condon Principle and Related Topics. *American Journal of Physics* **1947**, *15*(5), 365–374.

Chapitre 4 :

Paires d'ions environnées en phase gazeuse

Dans le chapitre précédent, l'interaction cation-anion entre le groupement carboxylate et un cation alcalin a été étudiée dans des paires d'ions isolées, possédant un chromophore phényle afin de réaliser les expériences de spectroscopie. Cette étude a permis de mettre en évidence la sensibilité de la signature vibrationnelle du carboxylate par rapport à la nature du contre-ion (rayon ionique, polarisabilité). Toutefois dans ces systèmes, la signature du carboxylate peut être modifiée par des effets d'environnement internes à la paire d'ions, et notamment la présence d'autres interactions, telle que l'interaction cation- π .

Ce nouveau chapitre a pour objectif d'étudier les effets d'environnement externes à la paire d'ions, en analysant le comportement du carboxylate. Ce dernier étant sensible à son environnement, c'est une bonne sonde vibrationnelle pour caractériser non seulement l'appariement des ions mais aussi l'influence de la solvation sur ce type de paires d'ions.

Une première étude s'attachera à acquérir la signature vibrationnelle du carboxylate dans une paire d'ions formée par l'ion acétate et le cation sodium en phase gazeuse. Les techniques de spectroscopie employées nécessitant un chromophore UV afin d'ioniser le système, la paire d'ion $[\text{AcO}^-, \text{Na}^+]$ sera étudiée pour la première fois dans un complexe non-covalent avec le *p*-xylène.

La seconde partie de ce chapitre s'intéressera aux paires d'ions chargées formées par l'anion acétate et un dication alcalino-terreux ($[\text{AcO}^-, \text{M}^{2+}]$; $\text{M} = \text{Ca}, \text{Ba}$). Cette étude permettra d'analyser l'influence de la charge du contre ion, ainsi que sa taille, sur la signature du carboxylate. Des expériences de microsolvation seront également réalisées sur ces paires d'ions, afin de comprendre comment les molécules d'eau interagissent avec ces systèmes, et peuvent modifier l'interaction entre les ions. Ces études peuvent être vues comme une transition entre les paires d'ions isolées en phase gazeuse et les paires d'ions en solution qui seront traitées en détail dans le chapitre suivant.

4.1 Étude du complexe acétate de sodium – *p*-xylène

Cette première étude a pour objectif d'obtenir la signature vibrationnelle du carboxylate dans une paire d'ions de contact formée par l'acétate et le cation sodium en phase gazeuse. Cette paire d'ion a été très largement étudiée en solution, en particulier pour son intérêt biologique (protéine, membrane).^{1,2}

L'acétate de sodium, notée $[\text{AcO}^-, \text{Na}^+]$, possède une charge totale nulle et ne contient pas de chromophore UV. Cependant, la technique de double résonance IR-UV (Chapitre 2, paragraphe 2.1) nécessite un chromophore UV afin d'ioniser le système et le détecter. C'est pourquoi la paire $[\text{AcO}^-, \text{Na}^+]$ a été étudiée dans un complexe avec le *p*-xylène (Figure 4.1). Aucune expérience n'ayant été effectuée précédemment sur ce type de complexe trimère ($[\text{AcO}^-, \text{Na}^+] \cdot \text{xylène}$), cette étude permettra d'explorer la faisabilité d'une telle approche en phase gazeuse.

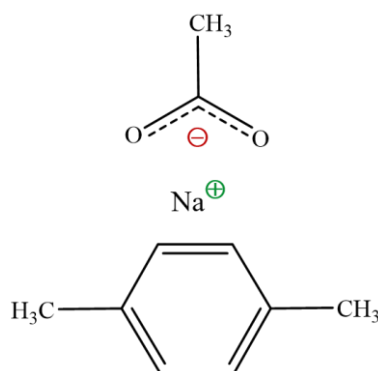


Figure 4.1 – Schéma de la structure du complexe acétate de sodium – *p*-xylène ($[\text{AcO}^-, \text{Na}^+] \cdot \text{xylène}$ ou C_8H_{10}).

4.1.1 Mise en œuvre expérimentale

Afin de former le complexe ($[\text{AcO}^-, \text{Na}^+] \cdot \text{xylène}$) en phase gazeuse, le xylène est introduit directement dans le gaz porteur, en amont de la vanne pulsée du dispositif expérimental (Chapitre 2, paragraphe 2.2.2). L'acétate de sodium $[\text{AcO}^-, \text{Na}^+]$ est vaporisé par désorption laser et entraîné dans le jet supersonique, où le complexe ($[\text{AcO}^-, \text{Na}^+] \cdot \text{xylène}$) peut se former.

Des spectres de masse ont été enregistrés à différents nombres d'ondes dans le domaine d'excitation du premier état $\pi\pi^*$ du xylène (entre 36500 et 37000 cm^{-1}). Sur tous les spectres de masse, deux fragments ont été identifiés comme appartenant au complexe ($[\text{AcO}^-, \text{Na}^+] \cdot \text{xylène}$) : un ion de m/z correspondant à ($[\text{AcO}^-, \text{Na}^+] \cdot (\text{xylène}-\text{H})^+$) et un ion de m/z correspondant à $(\text{xylène}-\text{H})^+$, où la notation $(\text{xylène}-\text{H})^+$ vaut pour le système C_8H_9 . Aucun signal n'a été détecté sur le canal de l'ion parent ($[\text{AcO}^-, \text{Na}^+] \cdot \text{xylène}^+$) qui est attendu à la suite de l'excitation et l'ionisation du système selon le processus IR2P. Les ions ($[\text{AcO}^-, \text{Na}^+] \cdot (\text{xylène}-\text{H})^+$) et $(\text{xylène}-\text{H})^+$ sont issus de la fragmentation de l'ion parent, avec

perte d'un atome d'hydrogène dans les deux cas, ainsi qu'une dissociation du complexe pour le second. Ces canaux de fragmentation sont différents par rapport aux expériences précédentes réalisées sur les paires d'ions isolées (Chapitre 3, paragraphe 3.2.3), et l'absence d'ion parent impose de proposer un schéma de fragmentation permettant de relier ces fragments au complexe trimère.

Le spectre électronique du complexe ($[\text{AcO}^-, \text{Na}^+] \cdot \text{xylène}$) a été enregistré sur les signaux d'ions des deux fragments, dans le domaine d'excitation du premier état $\pi\pi^*$ du xylène (origine à 36730 cm^{-1} , transitions vibroniques observées jusqu'à 40000 cm^{-1}).³ Cependant, ces spectres ne présentent aucune transition fine ; seul un signal d'absorption large, peu intense, est mesuré sur tout le domaine exploré (Figure 4.2). Afin de trouver une transition fine correspondant à la transition origine du complexe, l'exploration s'est prolongée vers les faibles nombres d'ondes, jusqu'à 35400 cm^{-1} . Néanmoins, aucune structure fine n'est observée sur le signal d'absorption (Figure 4.2). Plusieurs causes pourraient expliquer cette absence de signature spectrale et la présence d'un signal continu. La première serait la présence d'une forte activité Franck-Condon due à l'excitation du premier état $\pi\pi^*$ du cycle aromatique, en forte interaction avec le cation ou la paire d'ions (Figure 4.1). La deuxième explication serait que lors des expériences d'ionisation résonante à deux photons IR2P, le premier photon absorbé ne peuplerait pas le premier état excité $\pi\pi^*$ du xylène, mais un état à transfert de charge. Cet état pourrait correspondre au transfert d'un électron d'une orbitale π occupée du xylène vers l'orbitale $3s$ vacante de l'atome sodium ($\pi \rightarrow 3s(\text{Na})$). Ce type d'état à transfert de charge a été observé précédemment dans des complexes ($\text{Ag}^+ \cdot \text{benzène}$) et ($\text{Ag}^+ \cdot \text{toluène}$) par Duncan et *al.*⁴ Dans ce cas, le transfert de densité électronique entre l'orbitale π occupée du cycle aromatique vers l'orbitale $5s$ vacante de l'atome Ag se produit par l'excitation directe du système dans un état excité d'énergie supérieure à la limite de dissociation du complexe et donc provoquant sa dissociation. La signature de cet état à transfert de charge est une transition extrêmement large, s'étalant sur plus de 14500 cm^{-1} . Une troisième cause possible d'absence de structure fine pourrait être d'ordre expérimental : le complexe ($[\text{AcO}^-, \text{Na}^+] \cdot \text{xylène}$) pourrait ne pas être totalement refroidi dans le jet moléculaire. Le signal d'absorption large enregistré correspondrait alors à des complexes ($[\text{AcO}^-, \text{Na}^+] \cdot \text{xylène}$) chauds présents dans le jet.

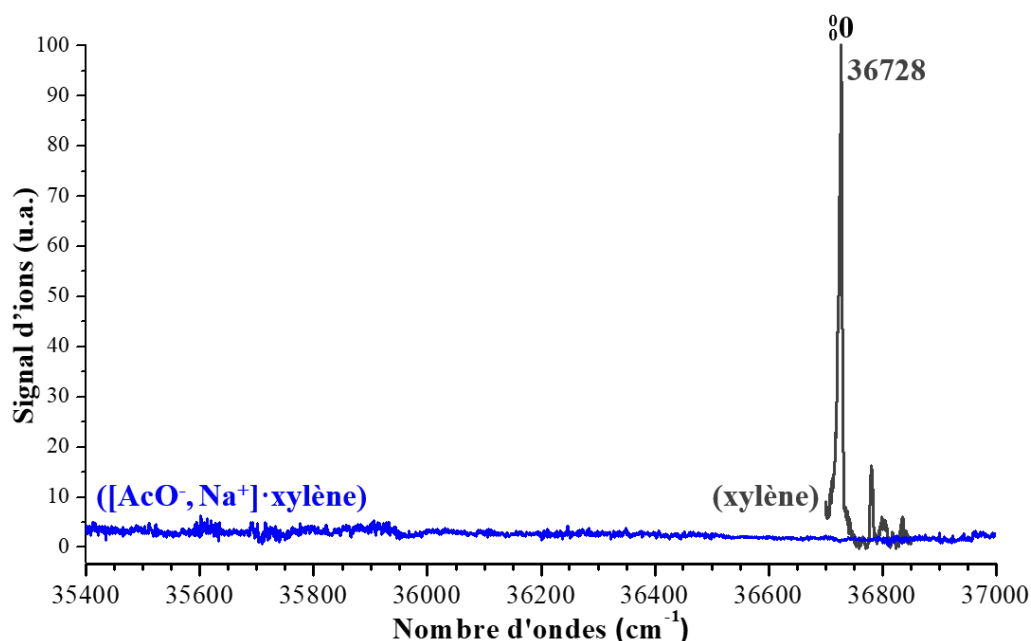


Figure 4.2 – Spectres d'excitation IR2P du complexe $([\text{AcO}^-, \text{Na}^+] \cdot \text{xylène})$ (bleu) enregistré sur le canal de l'ion $([\text{AcO}^-, \text{Na}^+] \cdot (\text{xylène-H})^+)$, et du xylène (noir) dans le domaine de la transition origine $S_1(\pi\pi^*) \leftarrow S_0(0_0^0)$ localisée sur le cycle aromatique. Les spectres sont corrigés par l'intensité du laser UV.

Afin de discuter ces hypothèses, des expériences de spectroscopie de double résonance IR-UV ont été réalisées dans le domaine spectral correspondant aux modes d'élongation du groupement carboxylate, en fixant la longueur d'onde du laser UV à 35088 cm^{-1} , très au rouge de la position attendue pour la transition origine (0_0^0) localisée sur le cycle aromatique. Il est à noter qu'à cette longueur d'onde, le signal d'ions (tous canaux) est environ deux fois plus faible que dans la zone $36600\text{-}36800 \text{ cm}^{-1}$. Ces conditions permettent d'améliorer la différence du signal d'ionisation entre les espèces froides et les chaudes. Plus précisément, les espèces chaudes (en particulier formées par absorption IR) sont mieux détectées que les espèces froides. En balayant le domaine spectral correspondant aux modes d'élongations du groupement carboxylate, des variations importantes des signaux des deux ions fragments ont été mesurées lorsque l'IR avoisine 1583 cm^{-1} , ce qui révèle une transition caractéristique d'une espèce contenant un groupement carboxylate apparié à un cation. La Figure 4.3 présente les spectres de masse enregistrés lorsque le rayonnement IR est en résonance, hors résonance, ainsi qu'en absence de désorption laser, permettant d'analyser les variations des signaux d'ions. Sur le canal de l'ion $([\text{AcO}^-, \text{Na}^+] \cdot (\text{xylène-H})^+)$, le signal d'ions diminue d'environ $\frac{1}{3}$ lorsque l'IR est résonant. Au contraire, le signal de l'ion $(\text{xylène-H})^+$ augmente considérablement (d'un facteur $\sim 2,5$) avec l'IR en résonance, comparé au niveau hors résonance. Cette augmentation du signal total d'ions peut provenir d'une meilleure détection de la repopulation des complexes $([\text{AcO}^-, \text{Na}^+] \cdot \text{xylène})$ plus chauds, que celle de la dépopulation des complexes froids. En effet, la longueur d'onde du laser UV a été choisie pour favoriser la détection des complexes plus chauds par rapport aux froids dans le jet moléculaire. Toutefois, cela n'est pas suffisant pour expliquer une telle augmentation du signal de l'ion $(\text{xylène-H})^+$ par rapport à la diminution de celui de l'ion $([\text{AcO}^-, \text{Na}^+] \cdot (\text{xylène-H})^+)$. Un effet à prendre en compte est que l'absorption d'un

photon IR peut aussi favoriser la dissociation du complexe lors de l'ionisation, conduisant à la diminution du signal de l'ion $([\text{AcO}^-, \text{Na}^+] \cdot (\text{xylène-H})^+)$ et l'augmentation du signal de l'ion $(\text{xylène-H})^+$.

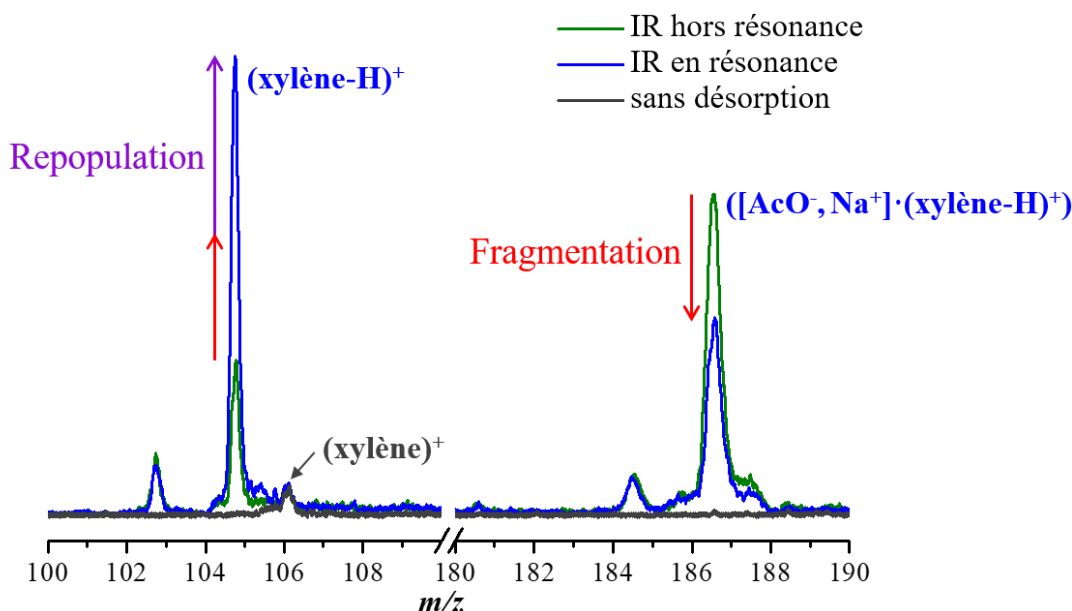


Figure 4.3 – Spectres de masse enregistrés au cours des expériences de spectroscopie de double résonance IR-UV sur le complexe $([\text{AcO}^-, \text{Na}^+] \cdot \text{xylène})$ sondé dans l'UV à 35088 cm^{-1} , avec l'IR en résonance (à 1583 cm^{-1}), hors résonance, ou en absence de désorption laser.

La fragmentation observée permet de faire plusieurs remarques sur le schéma d'ionisation. D'abord, l'excitation du complexe $([\text{AcO}^-, \text{Na}^+] \cdot \text{xylène})$ vers le premier état excité $\pi\pi^*$, suivie de l'ionisation éjectant *a priori* un électron du système π ($\text{D}_0(\pi^{-1})$), par absorption de deux photons UV selon le processus IR2P (Figure 4.4, voie de gauche en rouge), n'est pas compatible avec l'observation (pas de transitions fines), et surtout, les fragments attendus ne sont pas détectés. L'explication la plus probable est donc que l'absorption large révèle la présence d'un état à transfert de charge. Un mécanisme de fragmentation du complexe $([\text{AcO}^-, \text{Na}^+] \cdot \text{xylène})$ est proposé sur la Figure 4.4 (voie de droite en vert), permettant d'expliquer les observations.

Lors des expériences, le premier photon absorbé par le xylène peut conduire à un état excité à transfert de charge, $\pi 3s(\text{Na})$, correspondant à un transfert de densité électronique du xylène vers le sodium. Le second photon absorbé peut alors exciter les électrons de la liaison σ_{CH} d'un des méthyles, conduisant à la perte d'un atome d'hydrogène (Figure 4.4, voie de droite). La charge globale du complexe reste nulle, mais la charge positive est alors portée par $(\text{xylène-H})^+$. Le complexe neutre $([\text{AcO}^-, \text{Na}^+] \cdot (\text{xylène-H})^+)$ peut ensuite se dissocier (**1'**) pour former les ions $[\text{AcO}^-, \text{Na}^+]$ et $(\text{xylène-H})^+$. Ce dernier ayant une charge positive est le seul ion détecté au cours de ce mécanisme de fragmentation. Pour expliquer la détection de l'ion de même m/z que $([\text{AcO}^-, \text{Na}^+] \cdot (\text{xylène-H})^+)$, il est donc nécessaire de faire intervenir l'absorption d'un troisième photon (**2'**), permettant l'ionisation du système. La nature de cette absorption pourrait

être l'éjection d'un électron de l'acétate conduisant à l'espèce $[\text{AcO}^\bullet, \text{Na}^\bullet] \cdot (\text{xylène-H})^+$ qui peut ensuite se réarranger, en particulier en éjectant (**3'**) le fragment $(\text{xylène-H})^+$. L'absorption d'un photon IR apportant de l'énergie supplémentaire au système, elle favorise la fragmentation du système, et donc la production d'ions $(\text{xylène-H})^+$, justifiant ainsi les effets observés.

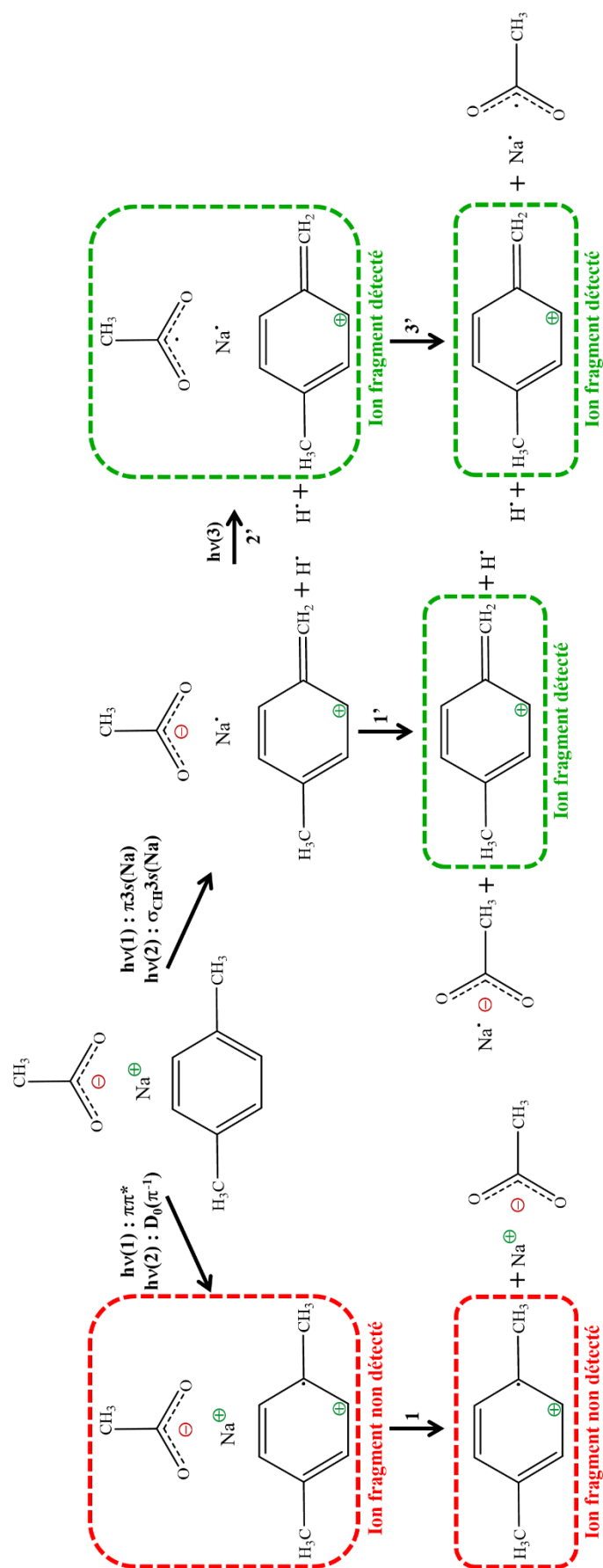


Figure 4.4 – Schéma des mécanismes de fragmentation proposés pour le complexe $([\text{AcO}^-, \text{Na}^+] \cdot \text{xylène})$ suite à l'absorption de deux photons UV.

4.1.2 Signature vibrationnelle de l'acétate de sodium en phase gazeuse

Afin de obtenir la signature vibrationnelle du carboxylate caractérisant la structure du complexe ($[\text{AcO}^-, \text{Na}^+] \cdot \text{xylène}$), des expériences de spectroscopie de double résonance IR-UV ont été réalisées sur le signal de l'ion $(\text{xylène-H})^+$ dans le domaine spectral correspondant aux modes d'élongations du groupement carboxylate. Le spectre IR obtenu présente une première bande à 1420 cm^{-1} , attribuée au mode d'élongation symétrique du carboxylate (Figure 4.5). Cette bande est relativement intense et aucun couplage n'est observé, contrairement à la majorité des signatures du carboxylate dans les paires d'ions étudiées dans le chapitre précédent. Une deuxième bande est observée à 1583 cm^{-1} , correspondant au mode d'élongation antisymétrique.

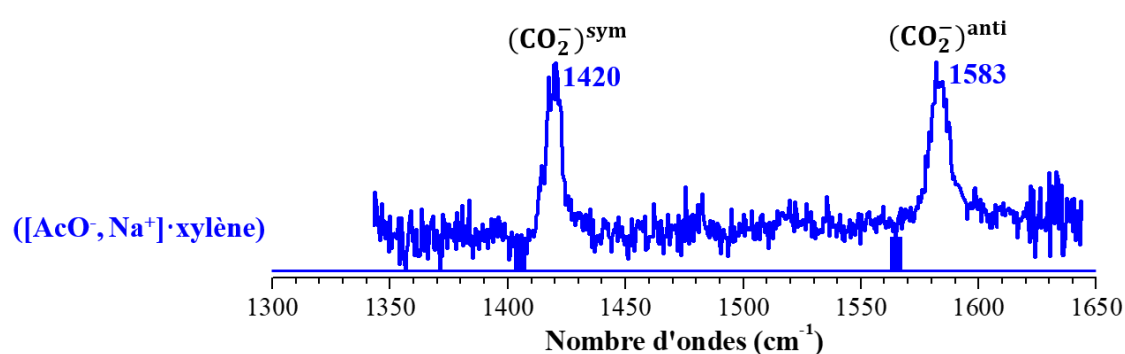


Figure 4.5 – Spectre de double résonance IR-UV du complexe acétate de sodium – xylène ($[\text{AcO}^-, \text{Na}^+] \cdot \text{xylène}$), correspondant au signal d'ions enregistré sur le canal $(\text{xylène-H})^+$. Les fréquences harmoniques des modes d'élongation symétrique et antisymétrique du carboxylate, calculées au niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP et corrigées par des facteurs d'échelle dépendants du mode, sont représentées par des barres verticales.

L'écart entre les deux bandes $\Delta\nu(\text{CO}_2^-)$ est de 163 cm^{-1} , alors que cet écart est de 285 cm^{-1} dans le cas de l'acétate libre,⁵ ce qui indique que le groupement carboxylate est complexé avec le cation sodium dans le système étudié ($[\text{AcO}^-, \text{Na}^+] \cdot \text{xylène}$). Par ailleurs, un écart $\Delta\nu(\text{CO}_2^-)$ important et équivalent ($\sim 163 \text{ cm}^{-1}$) est observé sur la signature vibrationnelle du conformère O-O- π g^+g^-c de la paire (PB^-, Na^+), et largement supérieur à celui des autres conformères de type O-O (Chapitre 3, paragraphe 3.2.2). La signature vibrationnelle du complexe ($[\text{AcO}^-, \text{Na}^+] \cdot \text{xylène}$) est donc typique de celle d'un carboxylate apparié à un cation sodium en interaction cation- π avec le cycle aromatique du xylène.

Afin de vérifier la structure proposée pour ce complexe, des optimisations de géométrie ont été réalisées au niveau BSSE-corrected-RI-B97-D3/dhf-TZVPP, à partir de différentes géométries de départ. Ces optimisations ont toutes abouti à la même géométrie, où le cation sodium est engagé dans trois interactions non-covalentes, dont deux interactions ioniques avec les atomes d'oxygène du carboxylate et une interaction cation- π avec le cycle du xylène (Figure 4.6). Les fréquences harmoniques du complexe ($[\text{AcO}^-, \text{Na}^+] \cdot \text{xylène}$) ont alors été calculées au niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP, puis corrigées par des facteurs d'échelle dépendants du modes. Pour

les modes d'élongation du carboxylate, les fréquences théoriques obtenues sont relativement proches des fréquences mesurées expérimentalement (Figure 4.5), avec un écart $\Delta\nu(\text{CO}_2^-)$ de 162 cm^{-1} , ce qui permet de confirmer la structure de type O-O- π proposée pour le complexe ($[\text{AcO}^-, \text{Na}^+] \cdot \text{xylène}$).

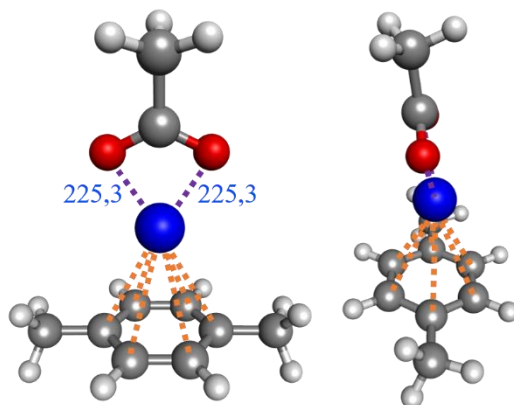


Figure 4.6 – Structure du complexe acétate de sodium – *p*-xylène ($[\text{AcO}^-, \text{Na}^+] \cdot \text{xylène}$) optimisée au niveau *BSSE-corrected-RI-B97-D3/dhf-TZVPP*, présentées sous deux angles de vue différents. Les interactions cation-anion et cation- π sont représentées respectivement par des lignes pointillées violet et orange, et les distances $\text{Na}^+ - \text{O}_{\text{carboxylate}}$ sont indiquées en pm.

Le spectre vibrationnel du complexe ($[\text{AcO}^-, \text{Na}^+] \cdot \text{xylène}$) a été comparé à ceux des conformères O-O *aap-plan* et O-O- π g^+g^-c de la paire (PB^-, Na^+). Dans ces trois systèmes, le carboxylate possède une signature significativement différente (Figure 4.7), illustrant sa sensibilité par rapport à l'environnement du cation. L'écart $\Delta\nu(\text{CO}_2^-)$ observé pour le complexe ($[\text{AcO}^-, \text{Na}^+] \cdot \text{xylène}$) (*exp.* 163 cm^{-1} ; *th.* 162 cm^{-1}) et le conformère O-O- π g^+g^-c (*exp.* $\sim 163\text{ cm}^{-1}$; *th.* 159 cm^{-1}) est plus grand que celui déterminé pour le conformère O-O *aap-plan* (*exp.* 138 cm^{-1} ; *th.* 156 cm^{-1}), ce qui est compatible avec un léger affaiblissement de l'interaction cation-anion en présence d'une interaction cation- π .

Afin d'identifier précisément l'influence de l'interaction cation- π sur l'interaction cation-anion dans le complexe ($[\text{AcO}^-, \text{Na}^+] \cdot \text{xylène}$), il est nécessaire de prendre comme référence la paire $[\text{AcO}^-, \text{Na}^+]$. La géométrie de $[\text{AcO}^-, \text{Na}^+]$ a ainsi été optimisée au niveau *BSSE-corrected-RI-B97-D3/dhf-TZVPP* et ses fréquences harmoniques ont été calculées au niveau *RI-B97-D3/dhf-TZVPP* et corrigées par des facteurs d'échelle dépendants du mode (reportées sur la Figure 4.7). Les signatures vibrationnelles des deux systèmes $[\text{AcO}^-, \text{Na}^+]$ et ($[\text{AcO}^-, \text{Na}^+] \cdot \text{xylène}$) sont significativement différentes. Comme dans le cas des deux conformères de (PB^-, Na^+), l'écart $\Delta\nu(\text{CO}_2^-)$ est plus grand ($+6\text{ cm}^{-1}$) lorsque le cation interagit avec le cycle aromatique (Figure 4.7). De plus, la bande du mode d'élongation antisymétrique $(\text{CO}_2^-)^{\text{anti}}$ est décalée vers le bleu entre la paire $[\text{AcO}^-, \text{Na}^+]$ et le complexe ($[\text{AcO}^-, \text{Na}^+] \cdot \text{xylène}$). Cette différence de signature de ces deux systèmes peut être reliée à un changement de la distance entre le cation et les oxygènes du carboxylate (Tableau 4.1). La distance moyenne Na-O est de $224,2\text{ pm}$ dans $[\text{AcO}^-, \text{Na}^+]$ contre $225,3\text{ pm}$ dans ($[\text{AcO}^-, \text{Na}^+] \cdot \text{xylène}$). Cette allongement de la distance Na-O dans le

complexe $([\text{AcO}^-, \text{Na}^+] \cdot \text{xylène})$ résulte d'un effet de polarisation du sodium induite par l'interaction avec le cycle aromatique contrariant celle induite par le carboxylate, ce qui illustre que l'interaction cation-anion est plus faible et conduit à une distance cation-anion plus grande dans $([\text{AcO}^-, \text{Na}^+] \cdot \text{xylène})$ que dans la paire $[\text{AcO}^-, \text{Na}^+]$.

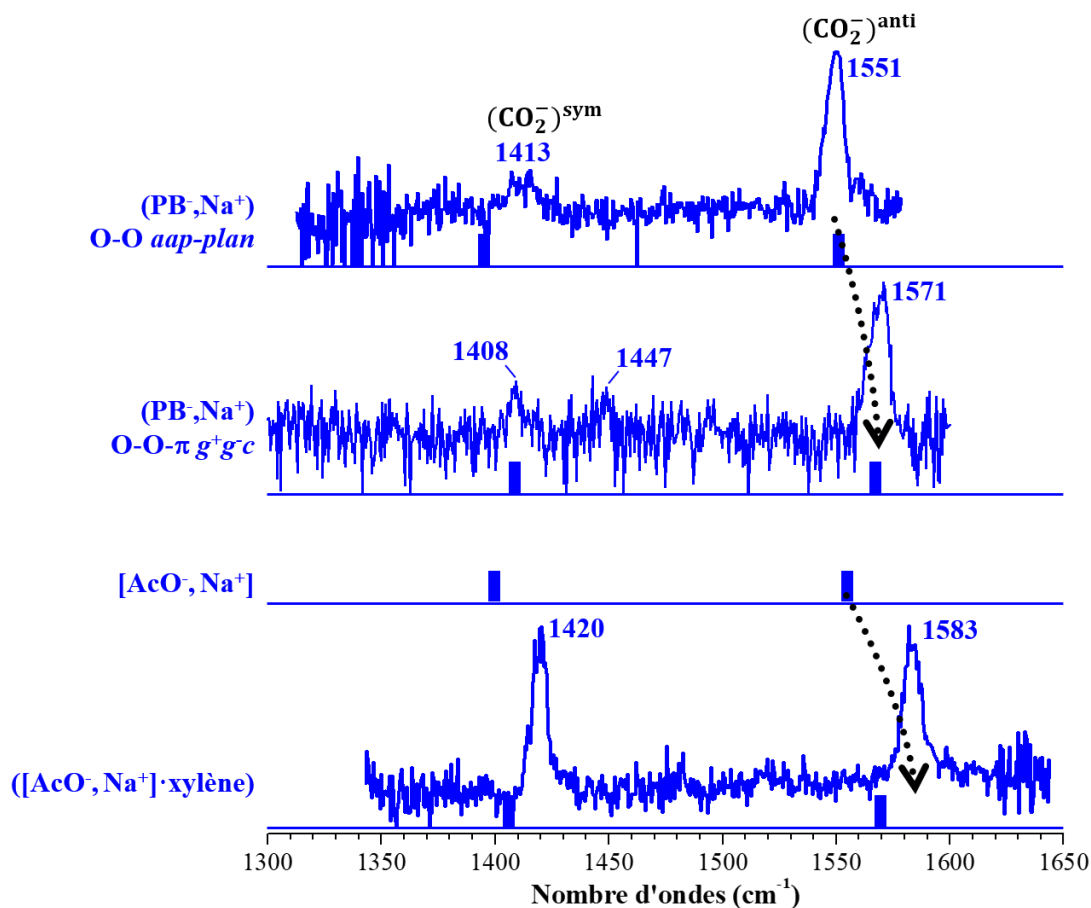


Figure 4.7 – Spectres de double résonance IR-UV du complexe $([\text{AcO}^-, \text{Na}^+] \cdot \text{xylène})$ et des conformères O-O *aap-plan* et O-O- π g^+g^-c de $(\text{PB}^-, \text{Na}^+)$. Les fréquences harmoniques des modes d'élongation symétrique et antisymétrique du carboxylate calculées au niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP et corrigées par des facteurs d'échelle dépendants du mode, sont représentées par des barres verticales pour tous les systèmes, ainsi que pour la paire $[\text{AcO}^-, \text{Na}^+]$.

L'affaiblissement de l'interaction cation-anion en présence d'une interaction cation- π est également observé entre les conformères O-O *aap-plan* et O-O- π g^+g^-c de la paire $(\text{PB}^-, \text{Na}^+)$. Dans le cas du conformère O-O- π g^+g^-c de $(\text{PB}^-, \text{Na}^+)$, cet affaiblissement peut provenir de deux effets : d'une part, de la frustration de l'interaction cation-anion résultant de la contrainte géométrique imposée par la chaîne carbonée reliant le phényle au groupe ionique $(\text{COO}^- \text{Na}^+)$ par l'interaction cation- π (Figure 4.8), et d'autre part, de la compétition électronique entre les interactions cation-anion et cation- π . Dans ces deux cas, il y a donc compétition entre l'interaction cation-anion et l'interaction cation- π , la première étant de nature géométrique, la deuxième de nature électronique.

La géométrie du carboxylate est similaire dans les deux conformères (PB^-,Na^+) et correspond à celle observée dans les systèmes $[AcO^-,Na^+]$ et $([AcO^-,Na^+]\cdot xylène)$ (Tableau 4.1), ce qui, là encore, ne permet pas d'expliquer les différences de signature du carboxylate. Par ailleurs, la distance moyenne Na-O est plus grande dans le conformère O-O- π g^+g^-c (227,3 pm) que dans le conformères O-O *aap-plan* (224,7 pm). Il est à noter que cette distance Na-O dans le conformères O-O *aap-plan* est plus grande dans le cas de $([AcO^-,Na^+]\cdot xylène)$, bien que l'écart $\Delta\nu(CO_2^-)$ observé sur la signature de ces systèmes soit équivalent (Tableau 4.1).

Tableau 4.1 – Tableau présentant les valeurs des fréquences expérimentales (en italique) du complexe $([AcO^-,Na^+]\cdot xylène)$ et des conformères O-O *aap-plan* et O-O- π g^+g^-c de (PB^-,Na^+) , les fréquences harmoniques corrigées par des facteurs d'échelles dépendants du mode, calculées au niveau RI-B97D3/dhf-TZVPP, pour tous les systèmes et la paire $[AcO^-,Na^+]$, ainsi que l'écart $\Delta\nu(CO_2^-)$ entre les fréquences symétrique et antisymétrique, et les valeurs de l'angle \widehat{OCO} du carboxylate et des distances C-O et Na-O.

Systèmes	$\nu(CO_2^-)^{sym}$ (cm^{-1})	$\nu(CO_2^-)^{anti}$ (cm^{-1})	$\Delta\nu(CO_2^-)$ anti-sym (cm^{-1})	Angle \widehat{OCO} (degrés)	Distances C-O (pm)	Distances Na-O (pm)
(PB^-,Na^+) O-O	<i>1413</i> 1395	<i>1551</i> 1551	<i>138</i> 156	124,3	127,2/127,3	224,5/224,8
(PB^-,Na^+) O-O-π	<i>1408-1447</i> 1409	<i>1571</i> 1568	<i>163-124</i> 159	124,8	127,0/127,2	226,2/228,3
$[AcO^-,Na^+]$	1400	1556	156	124,4	127,3/127,4	223,9/224,4
$([AcO^-,Na^+]\cdot xylène)$	<i>1420</i> 1406	<i>1583</i> 1568	<i>163</i> 162	124,4	127,2/127,2	225,3/225,3

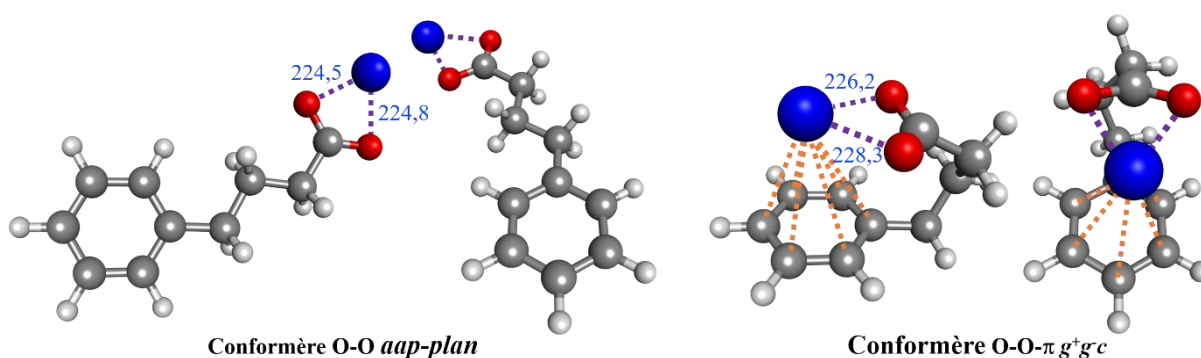


Figure 4.8 – Structures des conformères O-O *aap-plan* (à gauche) et O-O- π g^+g^-c (à droite) du phénylbutyrate de sodium (PB^-,Na^+) optimisées au niveau BSSE-corrected-RI-B97-D3/dhf-TZVPP, présentées sous deux angles de vue différents. Les interactions cation-anion et cation- π sont représentées respectivement par des lignes pointillées violet et orange, et les distances $Na^+-O_{carboxylate}$ sont indiquées sur les structures en pm.

Par ailleurs, la bande correspondant au mode d'élongation antisymétrique du carboxylate est décalée de 12 cm^{-1} vers le bleu entre le conformère O-O- $\pi\ g^+g^-c$ de $(\text{PB}^-, \text{Na}^+)$ et le complexe $([\text{AcO}^-, \text{Na}^+] \cdot \text{xylène})$, ce qui révèle une différence significative dans l'environnement du carboxylate. Dans ces deux systèmes, le cycle aromatique est en interaction avec le cation, mais cette interaction cation- π est en compétition avec l'interaction anion-cation. L'énergie de l'interaction cation- π dépend fortement de la position du cation par rapport au cycle aromatique, définie en particulier par la distance entre le cation et le centre du cycle (r), et l'angle entre le cation et le plan du cycle (θ) (Annexes, Figure A.5). D'après l'étude de Marshall *et al.*, l'énergie de l'interaction cation- π *BSSE-corrected-full-CCSD(T)/6-311++G(2d,2p)* est la plus forte ($\sim 93\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), lorsque le cation se place sur l'axe C_6 du cycle aromatique ($\theta = 0^\circ$), et à une distance r de 245 pm dans le système (benzène, Na^+) (voir Annexes, Figure A.5 pour plus de détails).⁶ À partir des résultats de Marshall *et al.*, l'énergie d'interaction cation- π a été estimée à $\sim 74\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans le conformère O-O- $\pi\ g^+g^-c$ de $(\text{PB}^-, \text{Na}^+)$ ($\theta = \sim 9^\circ$, $r = 302\text{ pm}$), et à $\sim 81\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans le complexe $([\text{AcO}^-, \text{Na}^+] \cdot \text{xylène})$ ($\theta = 0^\circ$, $r = 285\text{ pm}$). Ces valeurs sont plus faibles que celle du système (benzène, Na^+), ce qui montre que l'interaction cation- π dans ces systèmes est plus faible qu'attendue, notamment en raison de la compétition avec l'interaction anion-cation. Dans le cas du conformère O-O *aap-plan* de $(\text{PB}^-, \text{Na}^+)$ ou dans $[\text{AcO}^-, \text{Na}^+]$, le cation n'est impliqué que dans l'interaction avec le carboxylate et cette interaction est donc maximisée (Tableau 4.1). Au contraire, dans les complexes O-O- $\pi\ g^+g^-c$ de $(\text{PB}^-, \text{Na}^+)$ et $([\text{AcO}^-, \text{Na}^+] \cdot \text{xylène})$, il y a compétition entre les interactions cation-anion et cation- π , et la géométrie du système résulte d'un compromis entre ces deux interactions en compétition. Il est intéressant de remarquer que la seule compétition électronique dans $([\text{AcO}^-, \text{Na}^+] \cdot \text{xylène})$ conduit à des distances intermoléculaires modérément allongées mais des déplacements spectraux importants, en comparaison du cas du conformère O-O- $\pi\ g^+g^-c$ de $(\text{PB}^-, \text{Na}^+)$ où la compétition électronique s'accompagne d'une contrainte géométrique qui, ensemble, conduisent à des distances intermoléculaires plus grandes, mais des déplacements spectraux plus faibles. Une étude théorique complémentaire serait nécessaire pour approfondir la compréhension de ces effets.

Les expériences de spectroscopies réalisées sur le complexe $([\text{AcO}^-, \text{Na}^+] \cdot \text{xylène})$ ont permis d'obtenir la signature vibrationnelle du carboxylate dans une paire d'acétate de sodium. Toutefois, cette signature ne correspond pas à la signature d'un acétate de sodium isolé en phase gazeuse, car dans ce complexe, le cation est également en interaction avec le cycle du xylène. La solvation de la paire d'ions par le xylène perturbe l'interaction cation-anion et modifie donc la signature vibrationnelle du carboxylate. L'intérêt de cette approche est ainsi limité à l'étude de la solvation des paires d'ions par le chromophore. En revanche, cette sensibilité du carboxylate à l'environnement du cation avec lequel il est apparié peut être mise à profit pour étudier la microsolvatation des paires d'ions de contact par des molécules d'eau, qui est l'objet de la partie 4.2.

4.2 Étude de la microhydratation des paires d'acétate d'alcalino-terreux (Ca^{2+} et Ba^{2+})

Afin de mieux comprendre l'influence de l'environnement sur la signature du carboxylate, des expériences de microsolvatation ont été réalisées sur des paires d'ions chargées. Cette étude a été réalisée dans le cadre d'une bourse du JSPS en collaboration avec l'équipe du Professeur Masaaki FUJII (Tokyo Institute of Technology, Yokohama, Japon). Les expériences ont ainsi été effectuées grâce au dispositif expérimental développé par l'équipe du Professeur FUJII. Ce dispositif présenté dans le chapitre 2, permet d'étudier des systèmes chargés isolés en phase gazeuse, par la technique de spectroscopie de photodissociation IR (IRPD).^{7,8} Ce dispositif est notamment utilisé pour étudier la microsolvatation de systèmes biologiques modèles.^{9,10} L'objectif initial de la collaboration avec l'équipe du Professeur FUJII était d'utiliser leur dispositif en mode négatif pour étudier la microsolvatation de l'anion acétate. La signature du carboxylate non-complexé a déjà été obtenue précédemment par Steill *et al.* en utilisant une technique originale de spectroscopie d'action.⁵ Des expériences de microsolvatation sur l'acétate auraient permis de comprendre comment l'ajout progressif de molécules d'eau affecte la signature spectrale du carboxylate. Malheureusement, les systèmes de détection disponibles n'ont pas été en mesure de fournir un signal d'ions suffisamment intense pour réaliser ces expériences.

Par conséquent, une étude de microsolvatation a été réalisée sur des paires d'ions formées par l'acétate (AcO^-) et un dication alcalino-terreux (Ca^{2+} et Ba^{2+}), possédant une charge globale positive. Johnson et coll. ont étudié précédemment la microsolvatation de paires d'ions similaires avec le dication Mg^{2+} , $d\text{-}[\text{AcO}^-, \text{Mg}^{2+}]$ et $d\text{-}[\text{PrO}^-, \text{Mg}^{2+}]$.¹¹ Toutefois, ces expériences ont été effectuées sur des systèmes deutérés afin de faciliter l'interprétation de la spectroscopie vibrationnelle en supprimant le couplage entre les modes d'élongations du carboxylate et les modes de déformation du méthyle. Les systèmes $[\text{AcO}^-, \text{Ca}^{2+}]$ et $[\text{AcO}^-, \text{Ba}^{2+}]$ ont ainsi été choisis pour compléter les études de Johnson et coll. sur les alcalino-terreux ainsi que les nôtres sur les alcalins, afin d'étudier l'influence de la nature du contre ion (charge, rayon ionique et polarisabilité) sur la signature du carboxylate et sur la solvatation de la paire d'ions.

4.2.1 Spectroscopie vibrationnelle de paires d'ions chargées

Les spectres vibrationnels de prédissociation (H_2) des paires $[\text{AcO}^-, \text{Ca}^{2+}]$ et $[\text{AcO}^-, \text{Ba}^{2+}]$ ont été enregistrés dans le domaine spectral correspondant aux modes d'élongation du groupement carboxylate. Sur les deux spectres, plusieurs bandes sont présentes entre 1400 et 1520 cm^{-1} (Figure 4.9). Toutefois, certaines sont plus intenses, notamment celles situées à 1493 cm^{-1} . Afin d'attribuer ces bandes aux modes de vibrations, la géométrie des systèmes $[\text{AcO}^-, \text{Ca}^{2+}]$ et $[\text{AcO}^-, \text{Ba}^{2+}]$ a été optimisée au niveau *RI-B97-D3/dhf-TZVPP*, et leurs fréquences harmoniques ont été calculées au même niveau de calcul, puis corrigées par des facteurs d'échelle dépendants du mode. Les géométries optimisées de ces systèmes sont similaires, le dication forme une interaction bidentate non-covalente avec les oxygènes du

carboxylate. Les fréquences harmoniques corrigées permettent d'attribuer la bande à 1493 cm^{-1} au mode d'élongation antisymétrique du groupement carboxylate (Figure 4.9). Concernant le mode d'élongation symétrique du carboxylate, les calculs des fréquences harmoniques corrigées des systèmes $[\text{AcO}^-, \text{Ba}^{2+}]$ et $[\text{AcO}^-, \text{Ca}^{2+}]$ permettent d'identifier trois fréquences entre 1450 et 1480 cm^{-1} correspondant à trois modes couplés ayant chacun une composante importante dans le mode symétrique. Les autres modes engagés correspondent à des modes de déformation du groupement méthyle. Par ailleurs, un fort couplage est attendu entre le mode d'élongation symétrique $(\text{CO}_2^-)^{\text{sym}}$ et l'élongation de la liaison C-C dans ces systèmes.¹² Au regard de ces résultats, les bandes observées au rouge de la bande correspondant au mode d'élongation antisymétrique $(\text{CO}_2^-)^{\text{anti}}$ ne peuvent pas être attribuées précisément, seule une étude tenant compte plus précisément des effets anharmoniques permettrait de réaliser une attribution plus précise.

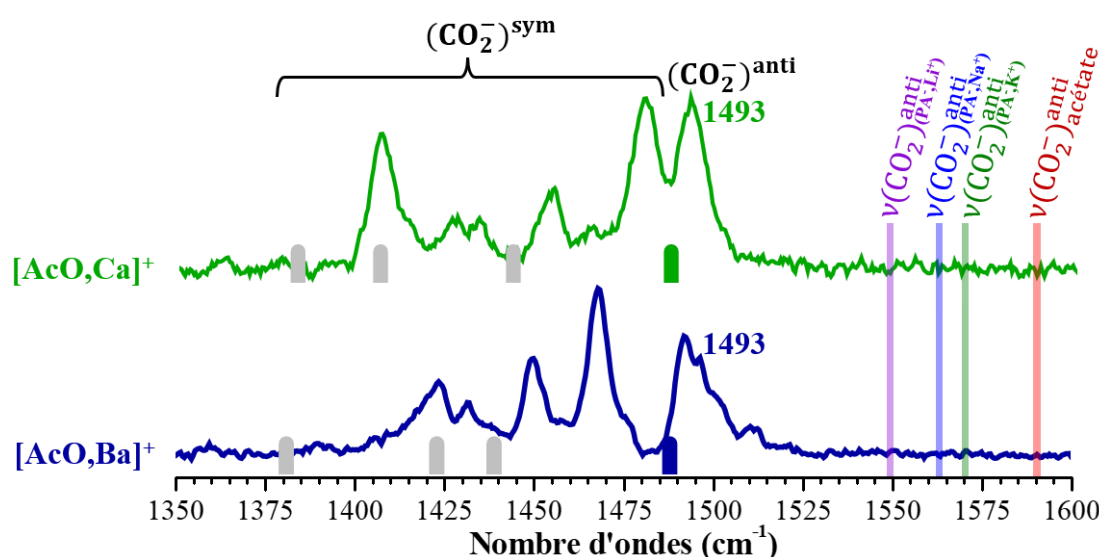


Figure 4.9 – Spectres vibrationnels de prédissociation (H_2) des paires $[\text{AcO}^-, \text{Ca}^{2+}]$ et $[\text{AcO}^-, \text{Ba}^{2+}]$. Les barres verticales représentent les fréquences harmoniques du mode d'élongation antisymétrique du carboxylate (vert ou bleu), et celles des trois modes couplés ayant une composante importante dans le mode symétrique (gris), calculées au niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP et corrigées par des facteurs d'échelle dépendants du mode. Les lignes verticales indiquent la position des fréquences expérimentales de l'élongation antisymétrique du carboxylate dans les systèmes $(\text{PA}^-, \text{Li}^+)$, $(\text{PA}^-, \text{Na}^+)$, $(\text{PA}^-, \text{K}^+)$ et l'acétate.⁵

La position de la bande attribuée au mode d'élongation antisymétrique $(\text{CO}_2^-)^{\text{anti}}$ des systèmes $[\text{AcO}^-, \text{Ca}^{2+}]$ et $[\text{AcO}^-, \text{Ba}^{2+}]$ a été comparée à celle déterminée pour l'acétate et les paires $(\text{PA}^-, \text{Li}^+)$, $(\text{PA}^-, \text{Na}^+)$ et $(\text{PA}^-, \text{K}^+)$ (Figure 4.8). Cette bande est déplacée d'environ 100 cm^{-1} vers le rouge entre l'acétate non-complexé et les paires $[\text{AcO}^-, \text{Ca}^{2+}]$ et $[\text{AcO}^-, \text{Ba}^{2+}]$. Ce déplacement est beaucoup plus important que dans les systèmes où le carboxylate interagit avec un cation monochargé, ce qui illustre que le carboxylate est encore plus perturbé par la complexation avec un dication. Des études théoriques réalisées sur des complexes entre le groupement carboxylate et des ions métalliques ont mis en évidence que les déplacements observés sur la signature du carboxylate dépendent fortement de sa géométrie, définie par la longueur des

liaisons C-O et de l'angle \widehat{OCO} .^{13,14} Le Tableau 4.2 permet de comparer la géométrie du groupement carboxylate dans les structures optimisées au niveau *RI-B97-D3/dhf-TZVPP* des systèmes $[AcO^-]$, $(PA^-, M^+; M = Li, Na, K, Rb \text{ et } Cs)$, $[AcO^-, Ca^{2+}]$ et $[AcO^-, Ba^{2+}]$. La complexation du carboxylate avec un cation modifie sa géométrie, avec un allongement des liaisons C-O et une diminution de l'angle \widehat{OCO} , qui dépend également de la nature du contre ion (charge, rayon ionique et polarisabilité). Cet allongement des liaisons du groupement carboxylate peut résulter d'un transfert électronique des orbitales liantes vers des orbitales non-liantes développées entre l'anion et le cation.

Ces résultats peuvent ainsi être rationalisés en considérant que l'effet du cation se réduit à celui d'une charge ponctuelle placée à des distances variant avec selon le cation, i.e., en fonction de son rayon ionique. Le champ électrique créé par cette charge peut allonger les liaisons C-O du carboxylate, tout en contractant l'angle \widehat{OCO} , ce qui conduit au déplacement vers le rouge de la bande $(CO_2^-)^{anti}$. L'intensité du champ électrique dépend du rayon ionique et de la charge du cation, ce qui permet d'expliquer les déplacements vers le rouge observés entre les systèmes (PA^-, K^+) , (PA^-, Na^+) , (PA^-, Li^+) , $[AcO^-, Ba^{2+}]$ et $[AcO^-, Ca^{2+}]$. De plus, l'étude des paires (PA^-, M^+) a mis en évidence que dans ces systèmes l'énergie de l'interaction cation-anion diminue lorsque le rayon ionique du cation augmente (Chapitre 3, paragraphe 3.1.2). Cependant, la réponse du carboxylate est relativement similaire dans les paires $[AcO^-, Ca^{2+}]$ et $[AcO^-, Ba^{2+}]$, bien que les ions Ca^{2+} et Ba^{2+} possèdent des rayons ioniques différents, respectivement de 100 et 135 pm. La signature avec le dication calcium se compare avec celle obtenue pour le cation sodium (rayon ionique équivalent) avec un déplacement vers le rouge de la bande $(CO_2^-)^{anti}$ (Figure 4.8). En effet, l'interaction cation-anion est plus forte avec une charge 2+ qu'avec une charge 1+ à distances équivalentes. De la même façon, une différence entre la signature avec le dication baryum et celle avec le cation potassium est observée (Tableau 4.2). Par contre, la signature du carboxylate avec le cation baryum est la même qu'avec le calcium alors que le rayon ionique et les distances cation-oxygène de l'acétate (cation-anion) augmente par rapport à ce dernier (Tableau 4.2). Cet effet est également observé avec les cations de la fin de la série des alcalins dans les paires (PA^-, M^+) , où la géométrie et la signature du carboxylate ne changent quasiment pas, en dépit d'un allongement de la distance cation-anion suivant l'augmentation du rayon ionique du cation (Tableau 4.2).

L'étude des paires $[AcO^-, Ca^{2+}]$ et $[AcO^-, Ba^{2+}]$ isolées a permis d'obtenir leurs signatures vibrationnelles et d'interpréter plus précisément l'influence du cation sur le groupement carboxylate. Dans les paires d'ions de contact, le déplacement observé sur la bande de l'élongation antisymétrique $(CO_2^-)^{anti}$ est corrélé aux variations de la géométrie du carboxylate, pouvant être induites par le champ électrique local du cation, ainsi qu'aux variations de la distance cation-anion. La suite de cette étude permettra de comprendre comment la solvation de ces systèmes modifie ces signatures.

Tableau 4.2 – Tableau résumant les fréquences expérimentales et théoriques corrigées (RI-B97-D3/dhf-TZVPP) (gauche/droite) du mode d'élongation antisymétrique $(\text{CO}_2)^{\text{anti}}$, les rayons ioniques des cations, ainsi que les valeurs des distances moyennes cation-O, C-O et de l'angle $\widehat{\text{OCO}}$ du carboxylate dans les systèmes $[\text{AcO}^-]$, $(\text{PA}^-, \text{M}^+ ; \text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb} \text{ et } \text{Cs})$ et $([\text{AcO}^-, \text{M}^{2+}] ; \text{M} = \text{Ca} \text{ et } \text{Ba})$, optimisés au niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP.

Système	$\nu(\text{CO}_2)^{\text{anti}}$ (cm^{-1})	Rayon ionique du cation (pm)	Distance cation-O (pm)	Distance C-O (pm)	Angle $\widehat{\text{OCO}}$ (degrés)
$[\text{AcO}^-]$	1590 ⁵ /1649	-	-	125,9	129,6
$(\text{PA}^-, \text{Cs}^+)$	1570/1575	167 ¹⁵	281,6	126,8	125,8
$(\text{PA}^-, \text{Rb}^+)$	1571/1574	152 ¹⁵	267,6	126,8	125,9
$(\text{PA}^-, \text{K}^+)$	1570/1576	138 ¹⁵	258,3	126,9	125,9
$(\text{PA}^-, \text{Na}^+)$	1563/1564	102 ¹⁵	224,6	127,1	125,0
$(\text{PA}^-, \text{Li}^+)$	1549/1549	76 ¹⁵	187,9	127,6	122,3
$[\text{AcO}^-, \text{Ba}^{2+}]$	1493/1488	135 ¹⁵	243,6	128,8	119,6
$[\text{AcO}^-, \text{Ca}^{2+}]$	1493/1487	100 ¹⁵	215,1	129,2	118,4

4.2.2 Microsolvatation de l'acétate de calcium

Les expériences de microsolvatation réalisées sur l'acétate de calcium ont permis d'obtenir les spectres vibrationnels de prédissociation (H_2) d'agrégat $([\text{AcO}^-, \text{Ca}^{2+}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n)$, contenant jusqu'à huit molécules d'eau ($n = 8$). Sur ces spectres, la signature du carboxylate observée entre 1400 et 1550 cm^{-1} est relativement différente en fonction du nombre de molécules d'eau (Figure 4.10), en particulier les bandes pouvant correspondre au mode d'élongation symétrique $(\text{CO}_2)^{\text{sym}}$, qui deviennent très faibles à partir de $n = 4$ pour ensuite disparaître complètement pour $n = 8$. Par ailleurs, la bande attribuée au mode d'élongation antisymétrique du carboxylate se déplace vers le bleu avec l'augmentation du nombre de molécules d'eau. Toutefois, ce déplacement n'est pas constant. En effet, les signatures du carboxylate dans les agrégats contenant quatre ($n = 4$) et cinq ($n = 5$) molécules d'eau sont relativement similaires.

Sur les spectres de systèmes $([\text{AcO}^-, \text{Ca}^{2+}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n ; n = 0-4)$, un déplacement graduel vers le bleu est observé sur la bande du mode d'élongation antisymétrique $(\text{CO}_2)^{\text{anti}}$. La position de cette bande $(\text{CO}_2)^{\text{anti}}$ passe de 1493 cm^{-1} pour $n = 0$ à 1524 cm^{-1} pour $n = 4$ avec des incréments +6, +7, +8 et +9 cm^{-1} . En parallèle, le mode de déformation des molécules d'eau $(\text{H}_2\text{O})^{\text{def}}$, attribué aux bandes présentes au-delà de $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$, se déplace graduellement vers sa position observée dans la molécule d'eau isolée¹⁶ (Figure 4.10). Il est à noter que pour $n = 1$ deux bandes $(\text{H}_2\text{O})^{\text{def}}$ sont observées, ce qui pourrait traduire la présence de deux conformères de populations comparables, bien qu'une seule signature n'ait pu être identifiée pour le carboxylate. Le déplacement graduel des bandes $(\text{CO}_2)^{\text{anti}}$ des modes d'élongation et de déformation $(\text{H}_2\text{O})^{\text{def}}$ suggère que les premières molécules d'eau, jusqu'à $n = 4$, interagissent de la même façon avec la paire d'ions. L'interruption de cette évolution d'évolution entre $n =$

4 et $n = 5$ correspondrait alors à la fin du remplissage de la première couche de solvation du cation et marquerait le passage à un régime différent de microsolvatation. Ce comportement est en accord avec les études réalisées précédemment sur la solvation du dication calcium, concluant que Ca^{2+} réside dans un environnement hexacoordiné en phase gazeuse.¹⁷⁻¹⁹ La géométrie des structures correspondant aux agrégats $([\text{AcO}^-, \text{Ca}^{2+}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n; n = 0-4)$ ont été optimisées au niveau *RI-B97-D3/dhf-TZVPP* (Figure 4.11), et leurs fréquences harmoniques ont été calculées au même niveau de calcul et corrigées par des facteurs d'échelle dépendants du mode pour les modes d'élongation du carboxylate (Tableau 4.3).

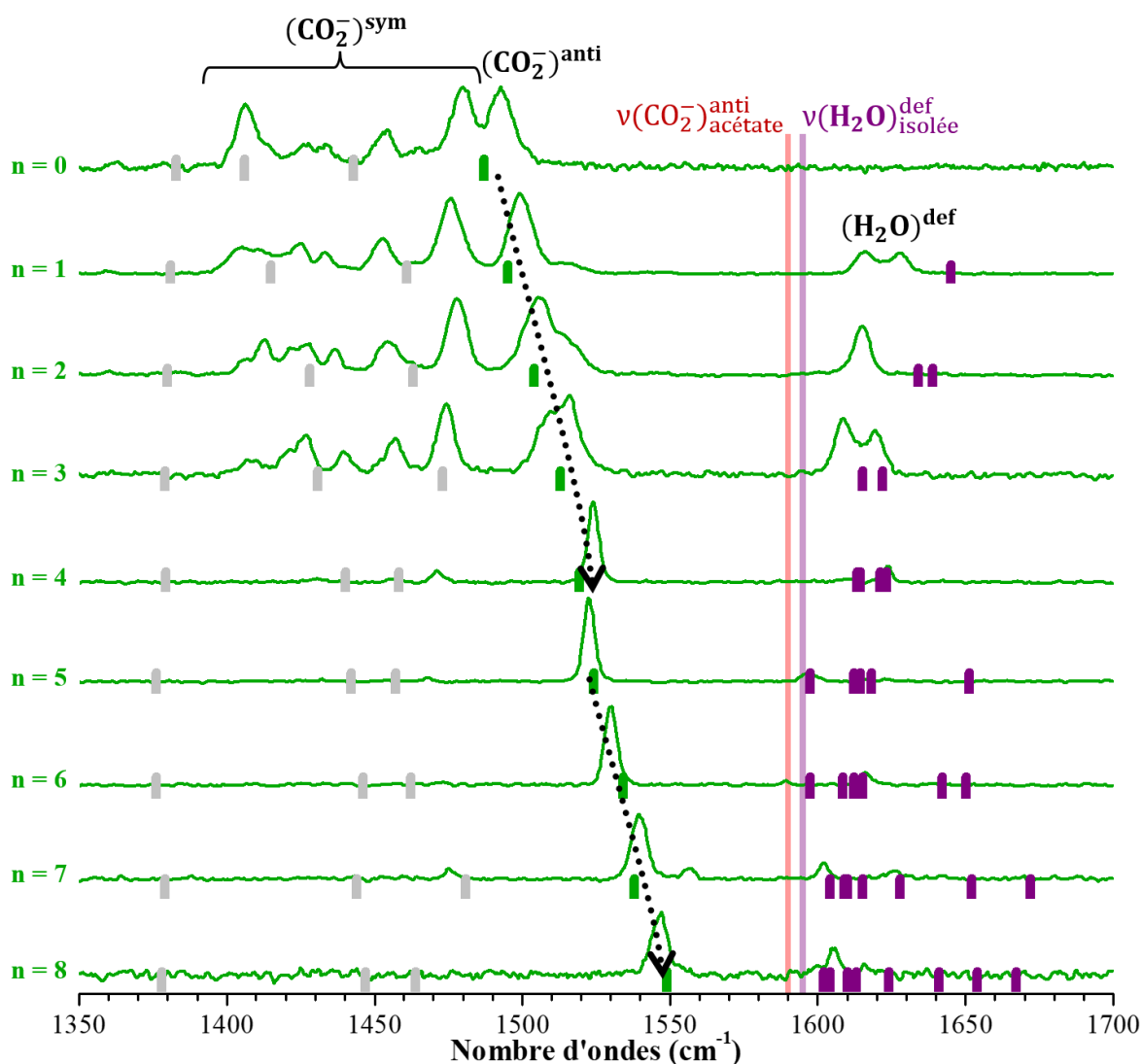


Figure 4.10 – Spectres vibrationnels de prédissociation (H_2) des systèmes $([\text{AcO}^-, \text{Ca}^{2+}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n; n \leq 8)$. Les fréquences harmoniques du mode d'élongation antisymétrique du carboxylate (vert), des trois modes couplés ayant une composante importante dans le mode symétrique (gris), et celles du mode de déformation des molécules d'eau (violet), calculées au niveau *RI-B97-D3/dhf-TZVPP* et corrigée par un facteur d'échelle dépendant du mode pour le carboxylate, sont représentées par des barres verticales. Les lignes verticales indiquent la position des fréquences expérimentales de l'élongation antisymétrique du carboxylate dans l'acétate⁵ et de la déformation de H_2O dans la molécule d'eau isolée.¹⁶

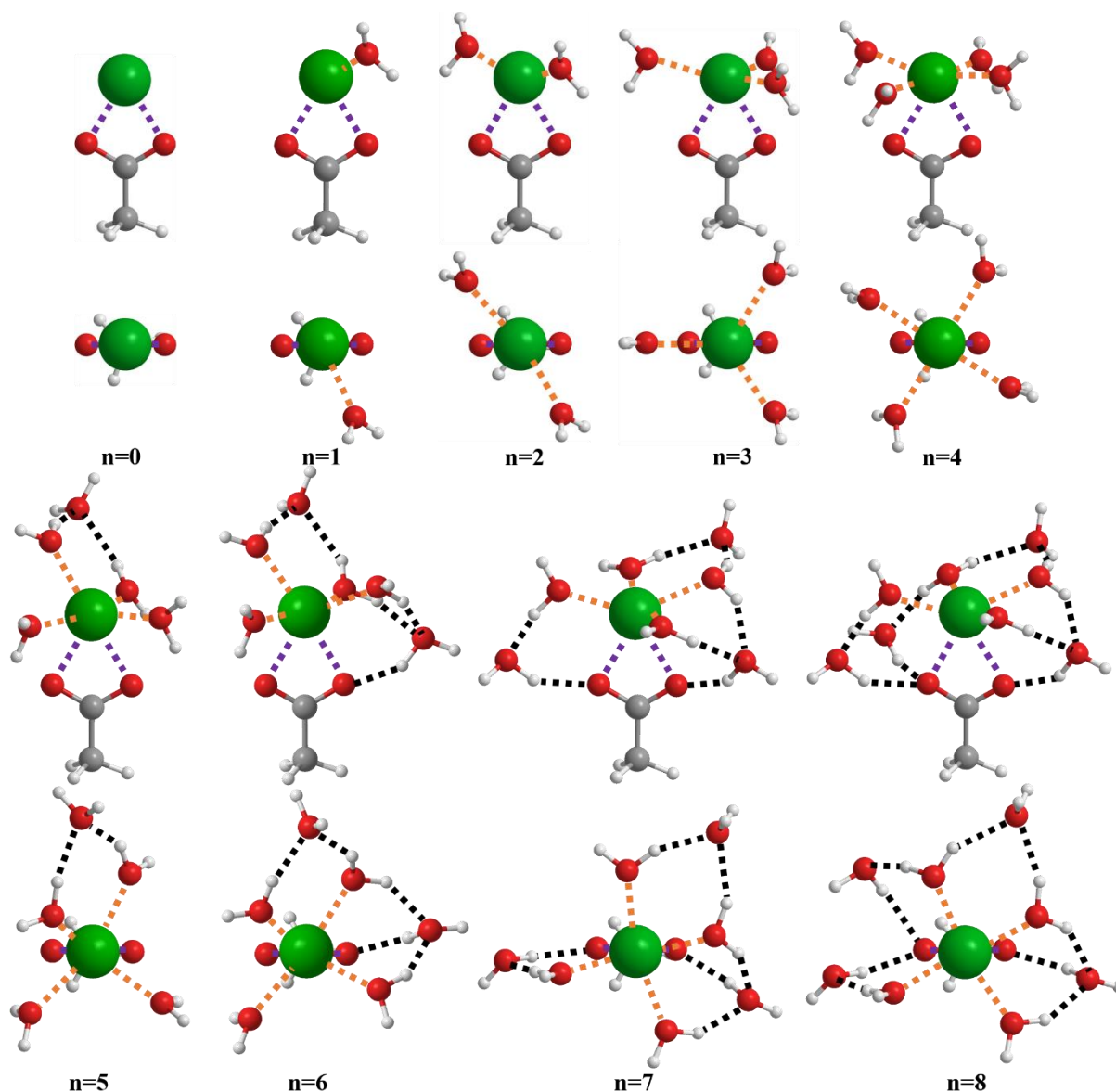


Figure 4.11 – Structure des différents systèmes $([AcO^-, Ca^{2+}] \cdot (H_2O)_n ; n \leq 8)$ optimisées au niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP, deux points de vue sont présentés pour chaque structure. Les interactions cation-anion et cation-oxygène de l'eau et les liaisons hydrogène sont représentées respectivement par des lignes en pointillés violet, orange et noir

Les fréquences harmoniques calculées pour ces structures reproduisent bien les déplacements observés sur le mode d'élongation antisymétrique $(CO_2)^{anti}$ et le mode de déformation des molécules d'eau $(H_2O)^{def}$, en particulier la rupture d'évolution entre $n = 4$ et $n = 5$, ce qui souligne la pertinence des structures proposées pour les agrégats $([AcO^-, Ca^{2+}] \cdot (H_2O)_n ; n = 1-4)$. Par conséquent, les déplacements observés sur la signature du carboxylate peuvent de nouveau être rationalisés de la manière suivante. Les interactions entre les molécules d'eau et le cation induisent une compétition électronique avec l'interaction cation-anion de manière analogue à ce qui a été vu dans le cas de $([AcO^-, Na^+] \cdot xylène)$ dans la partie 4.1. Les molécules d'eau en interaction avec le calcium contribuent ainsi à affaiblir la liaison ionique (COO^-Ca^{2+}) . À chaque molécule d'eau ajoutée en première couche de solvation de Ca^{2+} , les distances

Ca-O_{carboxylate} augmentent (Tableau 4.4) et le carboxylate est de moins en moins perturbé par la charge du dication, permettant à l'acétate de relaxer vers sa géométrie libre, i.e., lorsqu'il n'est pas perturbé. En effet, les structures optimisées des systèmes $([\text{AcO}^-, \text{Ca}^{2+}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n ; n = 0-4)$ montrent une ouverture de l'angle $\widehat{\text{OCO}}$ et un raccourcissement des liaisons C-O du carboxylate en fonction du nombre de molécule d'eau (Tableau 4.4), ce qui explique le déplacement du mode d'élongation antisymétrique $(\text{CO}_2)^{\text{anti}}$ vers le bleu, se rapprochant ainsi petit à petit et de façon quasi-équivalente à chaque molécule d'eau, de la position de ce mode pour l'acétate non-complexé, 1590 cm^{-1} .⁵ La relaxation de la géométrie des espèces présentes dans la première couche de solvation d'un dication a été mise en évidence précédemment dans des systèmes $([\text{OH}^-, \text{Cu}^{2+}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n)$, où la solvation du Cu^{2+} conduit à une diminution graduelle du fort déplacement observé sur l'élongation de l'ion OH^- induit par l'interaction avec le dication. Sur les spectres des agrégats $([\text{AcO}^-, \text{Ca}^{2+}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n ; n = 1-4)$, le déplacement du mode de déformation des molécules d'eau $(\text{H}_2\text{O})^{\text{def}}$ vers le rouge indique également une relaxation progressive des molécules d'eau avec une augmentation des distances cation-oxygène des molécules d'eau (Tableau 4.4).

Tableau 4.3 – Tableau présentant les fréquences expérimentales (en italique) et les fréquences harmoniques des modes d'élongation du carboxylate, ainsi que du mode de déformation des molécules d'eau des systèmes $([\text{AcO}^-, \text{Ca}^{2+}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n ; n \leq 8)$, calculées au niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP et corrigées par des facteurs d'échelle dépendants du mode dans le cas du carboxylate.

Nombre de H ₂ O	$\nu(\text{CO}_2)^{\text{anti}}$ (cm ⁻¹)	$\nu(\text{CO}_2)^{\text{sym}}$ (cm ⁻¹)	$\nu(\text{H}_2\text{O})^{\text{def}}$ (cm ⁻¹)
0	<i>1493</i> 1487	1383 1406 1443	
1	<i>1499</i> 1495	1381 1415 1461	<i>1616 1626</i> 1645
2	<i>1506</i> 1504	1380 1428 1463	<i>1615</i> 1634 1639
3	<i>1515</i> 1513	1379 1431 1473	<i>1608 1619</i> 1615 1622 1622
4	<i>1524</i> 1519	1379 1440 1458	<i>1623</i> 1613 1614 1621 1623
5	<i>1522</i> 1524	1376 1442 1457	<i>1597</i> 1597 1612 1614 1618 1651
6	<i>1530</i> 1534	1376 1446 1462	<i>1616</i> 1597 1608 1612 1612 1642 1650
7	<i>1541</i> 1538	1379 1444 1481	<i>1602 1626</i> 1604 1609 1610 1615 1628 1652 1672
8	<i>1547</i> 1549	1378 1447 1464	<i>1605</i> 1602 1604 1610 1613 1624 1641 1654 1667

Les spectres des systèmes $([\text{AcO}^-, \text{Ca}^{2+}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_4)$ et $([\text{AcO}^-, \text{Ca}^{2+}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_5)$ sont relativement similaires, avec une seule bande intense pour la signature du carboxylate respectivement à 1524 et 1522 cm^{-1} attribué au mode d'élongation antisymétrique $(\text{CO}_2)^{\text{anti}}$ (Figure 4.10). La première couche de solvation du dication Ca^{2+} étant complète pour $n = 4$, la cinquième molécule d'eau peut se placer, soit dans la deuxième couche de solvation de Ca^{2+} , soit dans la première couche de solvation de l'acétate en formant une liaison hydrogène avec l'un des oxygènes du carboxylate. La géométrie de ces deux structures proposées pour $([\text{AcO}^-, \text{Ca}^{2+}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_5)$ ont été optimisées et leurs fréquences harmoniques ont été calculées au niveau *RI-B97-D3/dhf-TZVPP* et corrigées (Annexes, Figure A.7). Pour la structure où la cinquième molécule d'eau se situe dans la première couche de solvation de l'acétate, la fréquence calculée pour l'élongation antisymétrique $(\text{CO}_2)^{\text{anti}}$ est de 1538 cm^{-1} . Lorsque cette cinquième molécule d'eau vient compléter la deuxième couche de solvation de Ca^{2+} , la fréquence $\nu(\text{CO}_2)^{\text{anti}}$ calculée est de 1524 cm^{-1} , en meilleur accord avec la fréquence expérimentale à 1522 cm^{-1} . Ces résultats permettent d'attribuer la signature du carboxylate à la structure de $([\text{AcO}^-, \text{Ca}^{2+}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_5)$ où la cinquième molécule d'eau se situe dans la deuxième couche de solvation de Ca^{2+} . La deuxième couche de solvation de molécules d'eau n'affecte quasiment pas la signature du carboxylate et donc les distances cation-oxygène des molécules d'eau de la première couche de solvation ne varient plus (Tableau 4.4). Un schéma de solvation identique a été mis en évidence pour le système $d-([\text{PrO}^-, \text{Mg}^{2+}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_5)$ par Johnson et coll.¹¹

À partir de $n = 6$, la bande du mode d'élongation antisymétrique $(\text{CO}_2)^{\text{anti}}$ se déplace de nouveau graduellement vers le bleu (Figure 4.10), ce qui suggère que les molécules d'eau ajoutées sont en contact avec le carboxylate. La géométrie des agrégats $([\text{AcO}^-, \text{Ca}^{2+}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$; $n = 6-8$) a été optimisée (Figure 4.9), et les fréquences harmoniques ont été calculées au niveau *RI-B97-D3/dhf-TZVPP* et corrigées par des facteurs d'échelle dépendants du mode pour celles du carboxylate (Tableau 4.3). Les fréquences $\nu(\text{CO}_2)^{\text{anti}}$ calculées sont en accord avec les fréquences mesurées sur les spectres de ces systèmes (Figure 4.9), confirmant que les molécules d'eau ajoutées forment des liaisons hydrogène avec les oxygènes du carboxylate. Ces interactions modifient à nouveau la géométrie du carboxylate (Tableau 4.4), qui se traduit encore par le déplacement de la bande du mode d'élongation antisymétrique $(\text{CO}_2)^{\text{anti}}$ (Figure 4.11). À chaque molécule d'eau ajoutée en interaction avec le carboxylate, les distances $\text{Ca}-\text{O}_{\text{carboxylate}}$ augmentent et le carboxylate est de moins en moins perturbé par la charge du dication (Tableau 4.4). En parallèle, les distances moyennes $\text{Ca}-\text{O}_{\text{eau}}$ en interaction diminuent (Tableau 4.4), mettant en évidence une meilleure solvation du cation. Par contre, les distances moyennes entre les oxygènes du carboxylate et les hydrogènes des molécules d'eau en interaction ($\text{O}_{\text{carboxylate}}-\text{H}_{\text{eau}}$) augmentent graduellement (Tableau 4.4), ce qui indique que l'interaction entre le carboxylate et les molécules d'eau est de plus en plus faible. Par ailleurs, les molécules d'eau interagissent entre elles, formant un réseau autour de la paire d'ions (Figure 4.11). Les molécules d'eau se positionnent ainsi de manière à solvater la paire d'ions et garder les deux ions appariés.

Tableau 4.4 – Tableau des fréquences expérimentales et théoriques corrigées (RI-B97-D3/dhf-TZVPP) (gauche/droite) du mode d'élongation antisymétrique $(\text{CO}_2)^{\text{anti}}$, ainsi que des valeurs de la distance moyenne Ca- $\text{O}_{\text{carboxylate}}$, des distances C-O et de l'angle $\widehat{\text{OCO}}$ du carboxylate, et de la distance moyenne Ca- O_{eau} (en interaction avec le cation) dans les $([\text{AcO}^-, \text{Ca}^{2+}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n ; n \leq 8)$ optimisés au niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP.

Nombre de H ₂ O	$\nu(\text{CO}_2)^{\text{anti}}$ (cm ⁻¹)	Distance Ca- $\text{O}_{\text{carboxylate}}$ (pm)	Distance C-O (pm)	Angle $\widehat{\text{OCO}}$ (degrés)	Distance Ca- O_{eau} (pm)	Distance $\text{O}_{\text{carboxylate}}\text{-H}_{\text{eau}}$ (pm)
0	1493/1487	215,1	129,1/129,2	118,4	-	-
1	1499/1595	218,3	128,8/129,0	119,1	237,2	-
2	1506/1504	221,7	128,5/128,7	119,7	239,2	-
3	1515/1513	227,6	128,2/128,3	120,0	239,0	-
4	1524/1519	232,2	128,0/128,1	120,5	242,8	-
5	1522/1524	232,9	127,8/128,1	120,8	242,3	-
6	1530/1534	235,4	127,3/128,3	120,2	241,9	180,1
7	1541/1539	238,6	127,6/127,7	119,9	240,3	184,5
8	1547/1549	242,0	126,8/128,6	119,8	239,2	194,6

4.2.3 Microsolvatation de l'acétate de baryum

La microsolvatation de l'acétate de baryum a également été étudiée par la technique de spectroscopie de photodissociation IR (IRPD). Les spectres des agrégats $([\text{AcO}^-, \text{Ba}^{2+}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n ; n \leq 5)$ ont ainsi été obtenus (Figure 4.12), malheureusement au-delà de cinq molécules d'eau le signal d'ions est trop faible pour acquérir un spectre. Sur ces spectres, les bandes entre 1410 et 1520 cm⁻¹ correspondent à la signature du carboxylate, et les bandes observées du côté bleu sont attribuées au mode de déformation des molécules d'eau $(\text{H}_2\text{O})^{\text{def}}$.

Dans les spectres des systèmes $([\text{AcO}^-, \text{Ba}^{2+}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n ; n = 0-2)$, la bande attribuée au mode d'élongation antisymétrique $(\text{CO}_2)^{\text{anti}}$ du carboxylate se déplace vers le bleu en fonction du nombre de molécules d'eau (Figure 4.12). La position de cette bande $(\text{CO}_2)^{\text{anti}}$ passe de 1493 cm⁻¹ pour $n = 0$ à 1513 cm⁻¹ pour $n = 2$ avec des incréments +11 et +9 cm⁻¹. La présence des deux premières molécules d'eau a une forte influence sur le carboxylate, ce qui suggère que ces molécules interagissent directement avec ce dernier. Cependant à partir de trois molécules d'eau dans l'agrégat, la signature du carboxylate ne change plus. De plus, les bandes correspondant au mode de déformation des molécules d'eau $(\text{H}_2\text{O})^{\text{def}}$ se déplacent vers le rouge en fonction du nombre de molécules d'eau dans l'agrégat, et atteignent dès $n = 3$ sa position observée dans la molécule d'eau isolée.¹⁶

Les déplacements observés sur la signature du carboxylate et ceux observés sur la signature des molécules d'eau sont donc similaires à ceux constatés pour les systèmes $([\text{AcO}^-, \text{Ca}^{2+}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n)$. Toutefois dans le cas présent des agrégats $([\text{AcO}^-, \text{Ba}^{2+}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n)$, ces signatures ne changent quasiment plus au-delà de $n = 3$, ce qui suggère que la microsolvatation de la paire $[\text{AcO}^-, \text{Ba}^{2+}]$ est qualitativement différente de celle de $[\text{AcO}^-, \text{Ca}^{2+}]$.

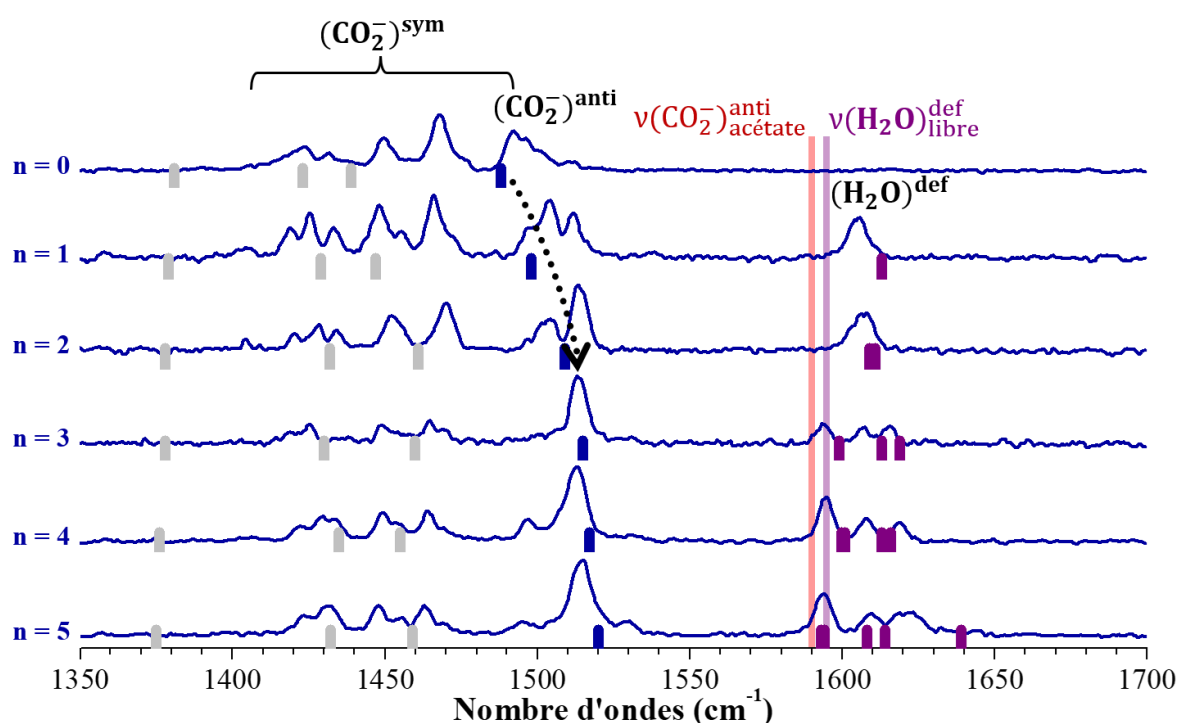


Figure 4.12 – Spectres vibrationnels de prédissociation (H_2) des systèmes $[AcO^-, Ba^{2+}] \cdot (H_2O)_n$; $n \leq 5$). Les fréquences harmoniques du mode d'élongation antisymétrique du carboxylate (bleu), des trois modes couplés ayant une composante importante dans le mode symétrique (gris), et celles du mode de déformation des molécules d'eau (violet), calculées au niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP et corrigée par un facteur d'échelle dépendant du mode pour le carboxylate, sont représentées par des barres verticales. Les lignes verticales indiquent la position des fréquences expérimentales de l'élongation antisymétrique du carboxylate dans l'acétate⁵ et de la déformation de H_2O dans la molécule d'eau isolée.¹⁶

Des optimisations de géométrie ont été réalisées à partir de différentes structures de départ pour chaque agrégat $[AcO^-, Ba^{2+}] \cdot (H_2O)_n$; $n = 1-5$, au niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP. Ces optimisations convergent toutes vers une seule et même structure pour chaque système. Dans les agrégats $[AcO^-, Ba^{2+}] \cdot (H_2O)_n$; $n = 1-4$, les molécules d'eau interagissent simultanément avec le dication Ba^{2+} et l'un des oxygènes du carboxylate (Figure 4.13). La cinquième molécule d'eau vient compléter la première couche de solvation de Ba^{2+} dans l'agrégat $[AcO^-, Ba^{2+}] \cdot (H_2O)_5$. Pour chaque système, les fréquences harmoniques ont été calculées au même niveau de calcul que les optimisations de géométrie, et corrigées par des facteurs d'échelle dépendants du mode pour les modes d'élongation du carboxylate (Tableau 4.5). Ces calculs de fréquences harmoniques reproduisent bien les fréquences mesurées pour le mode d'élongation antisymétrique $(CO_2^-)^{anti}$ et le mode de déformation des molécules d'eau $(H_2O)^{def}$ (Figure 4.12), ce qui rend particulièrement plausibles les structures proposées pour les agrégats $[AcO^-, Ba^{2+}] \cdot (H_2O)_n$; $n = 1-5$. Il est à noter qu'un faible déplacement résiduel est observé sur les fréquences théoriques entre $n = 2$ et $n = 5$, mais pas observé expérimentalement (Figure 4.12), montrant les limites de l'accord entre ces structures et la spectroscopie. La microsolvatation de la paire $[AcO^-, Ba^{2+}]$ modifie progressivement la géométrie du groupement

carboxylate, correspondant au raccourcissement des longueurs de liaisons C-O et l'ouverture de l'angle \widehat{OCO} en fonction du nombre de molécules d'eau (Tableau 4.6). Comme pour les systèmes $([AcO^-,Ca^{2+}] \cdot (H_2O)_n)$, ces changements de géométrie traduisent une relaxation progressive du carboxylate, qui est induite par la microsolvatation. Chaque molécule d'eau en interaction avec Ba^{2+} participe à l'affaiblissement de l'interaction cation-anion, comme déterminé précédemment pour Ca^{2+} . Les distances $Ba-O_{\text{carboxylate}}$ augmentent également à chaque molécule d'eau ajoutée (Tableau 4.6). Cependant au cours de la microsolvatation, le comportement du carboxylate est différent dans les deux systèmes. Dans le cas de $([AcO^-,Ca^{2+}] \cdot (H_2O)_n)$, les quatre premières molécules d'eau solvatent uniquement le dication. Dans le cas de $([AcO^-,Ba^{2+}] \cdot (H_2O)_n)$, les quatre premières molécules d'eau interagissent également avec les oxygènes du carboxylate, ce qui influence sa signature vibrationnelle, même si on observe des déplacements similaires à ceux avec le dication Ca^{2+} mais supérieurs (de $n = 0$ à $n = 2$, $+11 \text{ cm}^{-1}$ et $+9 \text{ cm}^{-1}$ à comparer $+6$ et $+7 \text{ cm}^{-1}$).

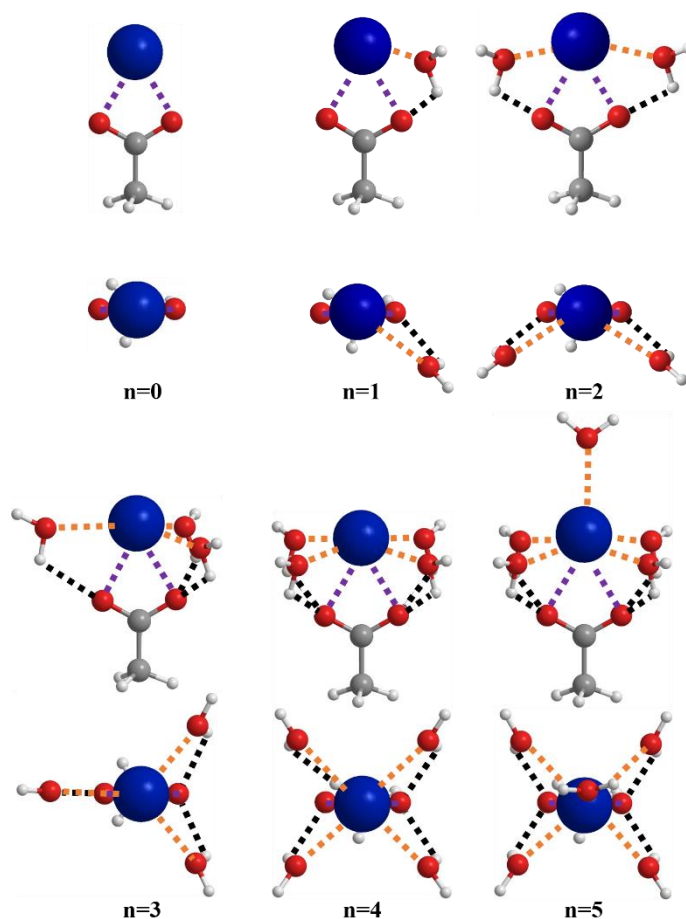


Figure 4.13 – Structure des différents systèmes $([AcO^-,Ba^{2+}] \cdot (H_2O)_n ; n \leq 5)$ optimisés au niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP, deux points de vue sont présentés pour chaque structure. Les interactions cation-anion et cation-oxygène de l'eau et les liaisons hydrogène sont représentées respectivement par des lignes en pointillés violet, orange et noir.

Tableau 4.5 – Tableau présentant les fréquences expérimentales (en italique) et les fréquences harmoniques des modes d'élongation du carboxylate, ainsi que du mode de déformation des molécules d'eau des systèmes $[\text{AcO}^-, \text{Ba}^{2+}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$; $n \leq 5$, calculées au niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP et corrigées par des facteurs d'échelle dépendants du mode dans le cas du carboxylate.

Nombre de H ₂ O	$\nu(\text{CO}_2^-)^{\text{anti}}$ (cm ⁻¹)	$\nu(\text{CO}_2^-)^{\text{sym}}$ (cm ⁻¹)	$\nu(\text{H}_2\text{O})^{\text{def}}$ (cm ⁻¹)
0	<i>1493</i> 1488	1381 1423 1439	
1	<i>1504</i> 1498	1379 1429 1447	<i>1606</i> 1613
2	<i>1513</i> 1509	1378 1432 1461	<i>1607</i> 1609 1611
3	<i>1513</i> 1515	1378 1430 1460	<i>1594 1607 1616</i> 1599 1613 1619
4	<i>1513</i> 1517	1376 1435 1455	<i>1595 1608 1619</i> 1600 1601 1613 1616
5	<i>1514</i> 1520	1375 1432 1459	<i>1594 1609 1618 1623</i> 1593 1594 1608 1614 1639

Cette différence de solvation entre les paires $[\text{AcO}^-, \text{Ca}^{2+}]$ et $[\text{AcO}^-, \text{Ba}^{2+}]$ provient de la nature du dication. L'étude menée sur $[\text{AcO}^-, \text{Ca}^{2+}]$ met en évidence que les molécules d'eau commencent par solvater le dication, comme démontré précédemment dans le cas de $d\text{-}[\text{PrO}^-, \text{Mg}^{2+}]$.¹¹ La densité de charge positive des dications (Mg^{2+} et Ca^{2+}) étant relativement importante, les molécules d'eau vont se consacrer exclusivement à leur solvation. Dans ces deux systèmes, le rayon ionique du dication ($\text{Mg}^{2+} = 72$ pm et $\text{Ca}^{2+} = 100$ pm) permet de contenir au maximum quatre molécules d'eau dans sa première couche de solvation en plus de l'acétate, formant un environnement hexacoordiné avec le carboxylate. En revanche, dans le cas de $[\text{AcO}^-, \text{Ba}^{2+}]$, le rayon ionique de Ba^{2+} (135 pm) permet de contenir jusqu'à cinq molécules d'eau en plus du carboxylate dans sa première couche de solvation, ce qui permet de former un environnement heptacoordiné autour du dication, correspondant la coordination la plus stable de Ba^{2+} dans l'eau.¹⁸ Le rayon ionique du dication Ba^{2+} étant plus grand que celui de Mg^{2+} et de Ca^{2+} , les distances d'interaction cation-oxygène des molécules d'eau sont plus grandes, ce qui induit qu'il forme des interactions plus faibles avec les molécules d'eau par rapport aux deux autres dications. En effet, l'énergie de liaison entre l'oxygène de l'eau et le dication diminue lorsque la taille de ce dernier augmente.^{17,20} De plus, les quatre premières molécules d'eau interagissent simultanément avec le cation et les oxygènes du carboxylate, jouant le rôle à la fois d'accepteur et de donneur. À chaque molécule d'eau ajoutée, les distances moyennes Ba-O_{eau} augmentent et les distances moyennes O_{carboxylate}-H_{eau} diminuent (Tableau 4.6), ce qui est l'opposé du comportement observé pour $[\text{AcO}^-, \text{Ca}^{2+}]$. Ces résultats montrent que dans le cas de $[\text{AcO}^-, \text{Ba}^{2+}]$ les molécules d'eau se positionnent de manière à séparer les deux ions.

Tableau 4.6 – Tableau des fréquences expérimentales et théoriques corrigées (RI-B97-D3/dhf-TZVPP) (gauche/droite) du mode d'élongation antisymétrique $(\text{CO}_2)^{\text{anti}}$, ainsi que des valeurs de la distance moyenne Ba-O_{carboxylate}, des distances C-O et de l'angle $\widehat{\text{OCO}}$ du carboxylate, des distances moyennes Ba-O_{eau} et O_{carboxylate}-H_{eau} dans les systèmes $([\text{AcO}^-, \text{Ba}^{2+}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n ; n \leq 5)$ optimisés au niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP.

Nombre de H ₂ O	$\nu(\text{CO}_2)^{\text{anti}}$ (cm ⁻¹)	Distance Ba-O _{carboxylate} (pm)	Distance C-O _{carboxylate} (pm)	Angle $\widehat{\text{OCO}}$ (degrés)	Distance Ba-O _{eau} (pm)	Distance O _{carboxylate} -H _{eau} (pm)
0	1493/1488	243,6	128,7/128,8	119,6	-	-
1	1504/1498	248,4	128,4/128,6	121,1	269,9	237,5
2	1513/1509	254,3	128,1/128,2	120,4	271,8	230,1
3	1513/1515	259,9	127,7/128,2	120,9	274,1	227,8
4	1513/1517	265,0	127,8/127,8	121,3	277,5	227,9
5	1514/1520	272,6	127,7/127,7	121,7	280,9	216,7

4.3 Conclusion

Les expériences menées sur les paires d'ions d'acétate d'alcalin ($[\text{AcO}^-, \text{Na}^+]$) ou d'alcalino-terreux ($[\text{AcO}^-, \text{Ca}^{2+}]$ et $[\text{AcO}^-, \text{Ba}^{2+}]$) ont démontré que la signature vibrationnelle du carboxylate dépend fortement de la nature du contre ion, en particulier son rayon ionique et sa charge, mais aussi, dans une moindre mesure, de l'environnement du cation.

L'étude du complexe ($[\text{AcO}^-, \text{Na}^+] \cdot \text{xylène}$) a permis de mettre en évidence que les expériences de spectroscopie de double résonance IR-UV peuvent être réalisées sur des complexes trimères, permettant d'obtenir la signature du carboxylate dans une paire d'acétate d'alcalin. De plus, ce système a permis de rationaliser les évolutions spectrales liées aux effets de compétition entre l'interaction cation-anion et les autres interactions impliquant le cation telle que cation- π .

La microsolvatation des paires $[\text{AcO}^-, \text{Ca}^{2+}]$ et $[\text{AcO}^-, \text{Ba}^{2+}]$ a montré que l'ajout progressif de molécules d'eau entraîne une relaxation du groupe carboxylate, ainsi que des molécules d'eau. Les premières molécules d'eau commencent par compléter la première couche de solvation du dication, ce qui conduit à une augmentation des distances d'interactions et, par conséquent, conduit à la relaxation du groupement carboxylate. Toutefois, la solvation de la paire d'ions est différente dans ces deux cas, illustrant que la nature du cation joue un rôle important. Dans le cas de $[\text{AcO}^-, \text{Ca}^{2+}]$, les molécules d'eau se positionnent de manière à ne solvater que le dication autant que possible ($n \leq 4$, coordination du dication ≤ 6) et ensuite solvate le dication et les oxygènes du carboxylates. Alors que pour $[\text{AcO}^-, \text{Ba}^{2+}]$, les premières molécules d'eau interagissent simultanément avec le dication et les oxygènes du carboxylate, ce qui tend à les séparer. Lorsque la première couche de solvation du carboxylate est complète ($n = 4$), la cinquième molécule d'eau se place en interaction avec le dication seul, i.e. au-dessus de la couronne formée par les quatre premières molécules d'eau vers l'extérieur de la paire d'ions. Ces expériences de microhydratation mettent en évidence deux comportements différents des

ions, en lien avec leur nature chaotrope (AcO^- et Ca^{2+}) ou kosmotrope (Ba^{2+}), les paires d'ions entre ions de même nature étant intrinsèquement plus stables en solution que les paires d'ions entre ions de nature différente.¹

L'ensemble de ces résultats obtenus en phase gazeuse seront utiles à l'étude des structures de la solution présentée dans le chapitre suivant.

4.4 Bibliographie

- (1) Collins, K. D. Charge Density-Dependent Strength of Hydration and Biological Structure. *Biophysical Journal* **1997**, *72* (1), 65–76. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(97\)78647-8](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(97)78647-8).
- (2) Collins, K. Ions from the Hofmeister Series and Osmolytes: Effects on Proteins in Solution and in the Crystallization Process. *Methods* **2004**, *34* (3), 300–311. <https://doi.org/10.1016/j.ymeth.2004.03.021>.
- (3) Etzkorn, T.; Klotz, B.; Sørensen, S.; Patroescu, I. V.; Barnes, I.; Becker, K. H.; Platt, U. Gas-Phase Absorption Cross Sections of 24 Monocyclic Aromatic Hydrocarbons in the UV and IR Spectral Ranges. *Atmospheric Environment* **1999**, *33* (4), 525–540. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00289-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00289-1).
- (4) Willey, K. F.; Cheng, P. Y.; Bishop, M. B.; Duncan, M. A. Charge-Transfer Photochemistry in Ion-Molecule Cluster Complexes of Silver. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (13), 4721–4728. <https://doi.org/10.1021/ja00013a001>.
- (5) Steill, J. D.; Oomens, J. Action Spectroscopy of Gas-Phase Carboxylate Anions by Multiple Photon IR Electron Detachment/Attachment. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113* (17), 4941–4946. <https://doi.org/10.1021/jp807710y>.
- (6) Marshall, M. S.; Steele, R. P.; Thanthiriwatte, K. S.; Sherrill, C. D. Potential Energy Curves for Cation- π Interactions: Off-Axis Configurations Are Also Attractive. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113* (48), 13628–13632. <https://doi.org/10.1021/jp906086x>.
- (7) Klyne, J.; Bouchet, A.; Ishiuchi, S.; Fujii, M.; Dopfer, O. Cation-Size-Dependent Conformational Locking of Glutamic Acid by Alkali Ions: Infrared Photodissociation Spectroscopy of Cryogenic Ions. *J. Phys. Chem. B* **2018**, *122* (8), 2295–2306. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b12601>.
- (8) Ishiuchi, S.; Sasaki, Y.; Lisy, J. M.; Fujii, M. Ion–Peptide Interactions between Alkali Metal Ions and a Termini-Protected Dipeptide: Modeling a Portion of the Selectivity Filter in K^+ Channels. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21* (2), 561–571. <https://doi.org/10.1039/C8CP05839C>.
- (9) Klyne, J.; Schmies, M.; Fujii, M.; Dopfer, O. Stepwise Microhydration of Aromatic Amide Cations: Formation of Water Solvation Network Revealed by Infrared Spectra of Formanilide $^+-(H_2O)_n$ Clusters ($n \leq 5$). *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119* (4), 1388–1406. <https://doi.org/10.1021/jp511421h>.
- (10) Klyne, J.; Schmies, M.; Miyazaki, M.; Fujii, M.; Dopfer, O. Stepwise Microhydration of Aromatic Amide Cations: Water Solvation Networks Revealed by the Infrared Spectra of Acetanilide $^+-(H_2O)_n$ Clusters ($n \leq 3$). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20* (5), 3148–3164. <https://doi.org/10.1039/C7CP04659F>.
- (11) DePalma, J. W.; Kelleher, P. J.; Tavares, L. C.; Johnson, M. A. Coordination-Dependent Spectroscopic Signatures of Divalent Metal Ion Binding to Carboxylate Head Groups: H_2 - and He-Tagged Vibrational Spectra of $M^{2+} \cdot RCO_2^-$ ($M = Mg$ and Ca , $R = -CD_3$, $-CD_2CD_3$) Complexes. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2017**, *8* (2), 484–488. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b02964>.
- (12) Dudev, T.; Lim, C. The Effect of Metal Binding on the Characteristic Infrared Band Intensities of Ligands of Biological Interest. *Journal of Molecular Structure* **2012**, *1009*, 83–88. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2011.09.007>.
- (13) Sutton, C. C. R.; da Silva, G.; Franks, G. V. Modeling the IR Spectra of Aqueous Metal Carboxylate Complexes: Correlation between Bonding Geometry and Stretching Mode Wavenumber Shifts. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21* (18), 6801–6805. <https://doi.org/10.1002/chem.201406516>.

- (14) Mehandzhiyski, A. Y.; Riccardi, E.; van Erp, T. S.; Koch, H.; Åstrand, P.-O.; Trinh, T. T.; Grimes, B. A. Density Functional Theory Study on the Interactions of Metal Ions with Long Chain Deprotonated Carboxylic Acids. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119* (40), 10195–10203. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b04136>.
- (15) Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst A* **1976**, *32* (5), 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- (16) Tennyson, J.; Bernath, P. F.; Brown, L. R.; Campargue, A.; Császár, A. G.; Daumont, L.; Gamache, R. R.; Hodges, J. T.; Naumenko, O. V.; Polyansky, O. L.; Rothman, L. S.; Vandaele, A. C.; Zobov, N. F.; Al Derzi, A. R.; Fábri, C.; Fazliev, A. Z.; Furtenbacher, T.; Gordon, I. E.; Lodi, L.; Mizus, I. I. IUPAC Critical Evaluation of the Rotational–Vibrational Spectra of Water Vapor, Part III: Energy Levels and Transition Wavenumbers for H₂O. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **2013**, *117*, 29–58. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2012.10.002>.
- (17) Rodriguez-Cruz, S. E.; Jockusch, R. A.; Williams, E. R. Hydration Energies and Structures of Alkaline Earth Metal Ions, M²⁺(H₂O)_n, n = 5–7, M = Mg, Ca, Sr, and Ba. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (38), 8898–8906. <https://doi.org/10.1021/ja9911871>.
- (18) Bush, M. F.; O'Brien, J. T.; Prell, J. S.; Wu, C.-C.; Saykally, R. J.; Williams, E. R. Hydration of Alkaline Earth Metal Dications: Effects of Metal Ion Size Determined Using Infrared Action Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (37), 13270–13277. <https://doi.org/10.1021/ja901011x>.
- (19) Carl, D. R.; Armentrout, P. B. Experimental Investigation of the Complete Inner Shell Hydration Energies of Ca²⁺: Threshold Collision-Induced Dissociation of Ca²⁺(H₂O)_x Complexes (x = 2–8). *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116* (15), 3802–3815. <https://doi.org/10.1021/jp301446v>.
- (20) Derepas, A.-L.; Soudan, J.-M.; Brenner, V.; Dognon, J.-P.; Millié, Ph. Can We Understand the Different Coordinations and Structures of Closed-Shell Metal Cation-Water Clusters?: Closed-Shell Metal Cation-Water Clusters. *J. Comput. Chem.* **2002**, *23* (10), 1013–1030. <https://doi.org/10.1002/jcc.10063>.

Chapitre 5 :

Identification de paires d'ions en solution : expériences et modélisation

Dans les deux chapitres précédents, des modèles de paires d'ions de contact (CIP) isolées et microsolvatées ont été étudiées en phase gazeuse. Par confrontation des résultats théoriques et expérimentaux, une attribution conformationnelle a été réalisée pour les différents systèmes de paires d'ions étudiés. De plus, les études de microsolvatation menées sur les paires d'ions chargées ($[\text{AcO}^-, \text{M}^{2+}]$) ont mis en évidence l'influence de la première couche de solvation de la paire sur la signature de la sonde vibrationnelle considérée (groupement carboxylate). Il est maintenant intéressant d'évaluer l'effet de l'environnement sur la formation des paires d'ions en solution, mais également la distribution des différents types de paires d'ions. Dans toutes les solutions électrolytiques, les paires d'ions de contact (CIP), à solvant partagé (SIP) et séparées par le solvant (SSIP), ainsi que les ions libres (FI) peuvent coexister, ce qui rend difficile leur caractérisation.

Plusieurs études se sont déjà focalisées sur cet objectif en faisant appel à différentes approches expérimentales, telles que la spectroscopie IR¹ ou celle des rayons X,^{2,3} ainsi que des méthodes théoriques de dynamique moléculaire ou *ab initio*.^{4,5} Toutefois, ces méthodes sont confrontées à des limites dans la caractérisation des paires d'ions, notamment dues à la coexistence de plusieurs types d'appariement en solution. Dans le cas des acétates d'alcalin, les résultats obtenus en solution n'ont jusqu'à présent pas permis d'identifier précisément les signaux caractéristiques des différents types de paires.

La première partie de ce chapitre permettra de présenter les études théoriques que nous avons menées sur des paires d'acétate d'alcalin en solution. Une étude du paysage conformationnel des systèmes ($[\text{AcO}^-, \text{M}^+]$; M = Li, Na, K, Rb et Cs) isolés sera d'abord réalisée en utilisant une méthode de chimie quantique, afin d'analyser la sensibilité à l'environnement de la sonde vibrationnelle carboxylate dans ces systèmes. Dans la suite de cette première partie, quelques résultats de la littérature sur des paires d'acétate d'alcalin en solution seront exposés afin d'illustrer l'état des connaissances et les problématiques liées à l'attribution des paires d'ions dans les solutions électrolytiques.

Les outils spectroscopiques (IR, rayons X) sont largement utilisés dans l'étude des complexes mettant en jeu des interactions intermoléculaires en solution, et donc adaptés à l'étude de l'appariement d'ions.¹⁻³ Les trois parties suivantes seront consacrées à notre étude d'identification de paires d'ions en solution par spectroscopie IR. Dans un premier temps, des solutions électrolytiques ($[\text{AcO}^-, \text{M}^+]_{\text{aq}}$; $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ et K) seront analysées par spectroscopie vibrationnelle IR-TF. Cette analyse sera réalisée en faisant varier la concentration en ions, afin de modifier la distribution des différentes paires d'ions formés en solution, et ainsi observer des changements spectraux. Les expériences en solution seront ensuite interprétées à l'aide d'une étude théorique plus poussée que celles réalisées précédemment sur les paires d'ions en solution.⁵⁻⁸ L'objectif de cette étude est de générer en solution les signatures vibrationnelles des différents types de paires d'ions pour les systèmes ($[\text{AcO}^-, \text{M}^+]$; $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ et Cs), ainsi que celle pour l'anion acétate libre à un niveau de calcul capable de reproduire quantitativement la signature spectrale expérimentale. Cette étude s'appuie sur une stratégie de calcul originale développée précédemment par l'équipe.^{9,10} Par comparaison avec les spectres expérimentaux, les résultats théoriques obtenus permettront de proposer une attribution des structures supramoléculaires des systèmes détectés par spectroscopie IR-TF.

Enfin, la dernière partie présentera la première étude réalisée sur des paires d'ions dans un micro-jet liquide par spectroscopie *FZRET* (*Far-Zone Resonant Energy Transfer*). Cette nouvelle technique de spectroscopie des rayons X¹¹ nous a permis de détecter expérimentalement des paires d'ions en solution, en nous offrant l'opportunité de mesurer les distributions de distance cation-anion. Ces expériences en micro-jet liquide ont été réalisées sur un système modèle, l'acétate de potassium ($[\text{AcO}^-, \text{K}^+]$).

5.1 Préambule aux études sur les paires d'ions en solution

Cette première partie permettra d'introduire l'étude des paires d'acétate d'alcalin en solution. Elle débutera par une étude théorique de ces paires d'ions isolées,⁹ afin d'analyser la signature de l'acétate par rapport à sa complexation avec un cation alcalin. Des informations pourront être obtenues sur l'interaction cation-anion au sein de ces systèmes, ainsi que sur l'influence de la nature du cation sur cette interaction.⁹ Ces résultats pourront alors aider à comprendre les propriétés d'appariement de l'acétate et des ions alcalins dans l'eau.

Le second paragraphe présentera quelques études de la littérature réalisées sur des paires $[\text{AcO}^-, \text{M}^+]$ en solution, afin d'illustrer les problématiques liées à l'attribution des paires en solution. Jusqu'à présent, les nombreuses approches expérimentales et théoriques mises en œuvre pour ces études n'ont pas permis ni de discerner, ni de quantifier les différentes paires d'ions en solution de manière entièrement satisfaisante.⁵

5.1.1 Étude théorique des paires d'acétate d'alcalin isolées

Avant d'étudier les paires d'ions d'acétate d'alcalin en solution, une étude préalable a été menée précédemment,⁹ afin d'analyser le comportement de l'acétate lorsqu'il est complexé à un cation alcalin. Dans les chapitres précédents, l'interaction entre le carboxylate et les cations alcalins a été mise en évidence dans des systèmes où ce groupe ionique est à proximité d'un cycle aromatique ((PA⁻,M⁺), ([AcO⁻,Na⁺]·xylène), ...). Dans ce paragraphe, les paires d'acétate d'alcalin ([AcO⁻,M⁺] ; M = Li, Na, K, Rb et Cs) isolées ont été étudiées par chimie quantique.

Une exploration manuelle au niveau *RI-B97-D3/dhf-TZVPP* a été réalisée pour chaque paire d'ions. La position du cation par rapport au groupement carboxylate a notamment été explorée afin d'identifier les différentes conformations énergétiquement favorables. Pour chacun des systèmes considérés, une seule conformation stable a été trouvée à ce niveau de calcul (Figure 5.1). Cette conformation est similaire pour tous les systèmes, correspondant à une structure de type bidentate O-O, où le cation interagit avec les deux oxygènes du carboxylate. Les distances M⁺-O_{carboxylate} ont été déterminées pour les différentes paires (Figure 5.1). Dans tous les systèmes, le cation est à une distance relativement similaire par rapport aux deux oxygènes du carboxylate, ce qui indique qu'il interagit de manière équivalente avec eux. En comparant les structures des paires ([AcO⁻,M⁺] ; M = Li, Na, K, Rb et Cs), les distances M⁺-O_{carboxylate} augmentent avec le rayon ionique du cation (Li⁺=76 pm < Na⁺=102 pm < K⁺=138 pm < Rb⁺=152 pm < Cs⁺=167 pm).¹² Les charges au niveau des cations alcalins et des atomes d'oxygène du carboxylate, ont également été déterminées grâce à une analyse NBO au niveau *RI-B97-D3/dhf-TZVPP*. Ces charges sont respectivement de l'ordre de 0,9 et -0,8 pour tous les systèmes, ce qui confirme que la structure électronique de l'état fondamental de ces systèmes isolés correspond bien à celle d'une paire d'ions.

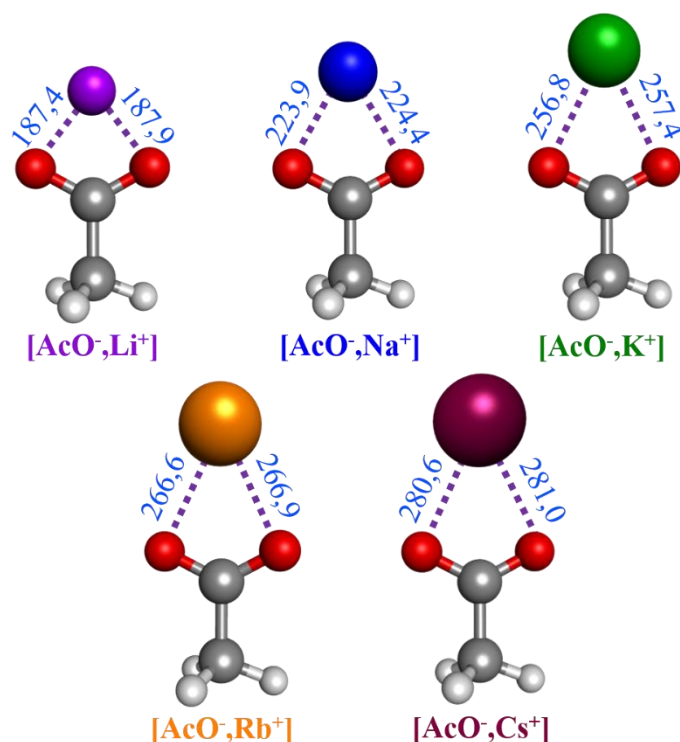


Figure 5.1 – Géométries des différentes paires d'acétate d'alcalins ($[\text{AcO}^-, \text{M}^+]$; $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ et Cs) optimisées au niveau $\text{RI-B97-D3/dhf-TZVPP}$. Les interactions cation-anion sont représentées par des lignes en pointillés violet, et les distances $\text{M}^+-\text{O}_{\text{carboxylate}}$ sont indiquées sur les structures en pm.

Les fréquences harmoniques ont ensuite été calculées au niveau $\text{RI-B97-D3/dhf-TZVPP}$ pour les paires $[\text{AcO}^-, \text{M}^+]$, ainsi que l'anion acétate $[\text{AcO}^-]$, et corrigées à l'aide des facteurs d'échelle mode-dépendants. Deux fréquences harmoniques intenses ont été identifiées entre 1300 et 1600 cm^{-1} pour chaque système correspondant aux modes d'élongation symétrique et antisymétrique du carboxylate (Tableau 5.1). Toutefois, ces modes de vibration calculés ne sont pas purs. Le mode d'élongation symétrique $(\text{CO}_2)^{\text{sym}}$ est couplé à l'élongation C-C de l'acétate ainsi qu'au cisaillement du méthyle, et le mode antisymétrique $(\text{CO}_2)^{\text{anti}}$ semble lui couplé avec la torsion du méthyle. Néanmoins, les fréquences harmoniques calculées pour l'acétate isolé sont relativement en accord avec les fréquences expérimentales obtenues par Steill et Oomens.¹³ Comme montré précédemment par les études des paires d'ions en phase gazeuse (Chapitre 3, paragraphe 3.1.2), la signature spectrale du carboxylate est sensible à la nature du cation. L'écart $\Delta\nu(\text{CO}_2)$ entre les fréquences antisymétrique et symétrique calculées varie de 115 à 173 cm^{-1} pour les paires $[\text{AcO}^-, \text{M}^+]$ (Tableau 5.1). Ces écarts sont largement inférieurs à celui mesuré pour l'anion acétate isolé, qui est de $\sim 285 \text{ cm}^{-1}$ (Figure 5.2). Cette différence remarquable entre les signatures des paires d'ions et celle de l'acétate non-complexé démontre une nouvelle fois que le groupement carboxylate est particulièrement sensible à la formation de paires d'ions. Par ailleurs, cet écart $\Delta\nu(\text{CO}_2)$ augmente légèrement le long de la série des alcalins du lithium au potassium, puis reste relativement stable (Tableau 5.1). Cette augmentation de l'écart $\Delta\nu(\text{CO}_2)$, qui se rapproche ainsi de l'écart observé pour le système

non-complexé, suggère que l'énergie de l'interaction cation-anion diminue le long de la série. D'autre part, les distances $M^+-O_{\text{carboxylate}}$ augmentent avec le rayon ionique du cation (Figure 5.1). L'énergie d'interaction cation-anion, caractérisée par une forte contribution de l'énergie coulombienne, diminue donc lorsque le rayon ionique du cation alcalin augmente, ce qui est directement lié à l'augmentation de l'écart $\Delta\nu(\text{CO}_2^-)$ pour ce type de complexation bidentate.

Tableau 5.1 – Tableau présentant les fréquences harmoniques corrigées par des facteurs d'échelles dépendants du mode, calculées au niveau RI-B97D3/dhf-TZVPP pour les paires $[\text{AcO}^-, M^+]$; $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ et Cs) et l'acétate non-complexé $[\text{AcO}^-]$, ainsi que l'écart $\Delta\nu(\text{CO}_2^-)$ entre les fréquences symétrique et antisymétrique, et les valeurs des distances C-O et de l'angle $\widehat{\text{OCO}}$ du carboxylate. Pour l'acétate, les fréquences expérimentales obtenues par Steill et Oomens¹³ sont indiquées en italique. Les charges au niveau des oxygènes du carboxylate ont été déterminées par une analyse NBO au niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP.

Systèmes	$\nu(\text{CO}_2^-)^{\text{sym}}$ (cm^{-1})	$\nu(\text{CO}_2^-)^{\text{anti}}$ (cm^{-1})	$\Delta\nu(\text{CO}_2^-)^{\text{anti-sym}}$ (cm^{-1})	Angle $\widehat{\text{OCO}}$ (degrés)	Distances C-O (pm)	$q(\text{O})$ (e)
$[\text{AcO}^-, \text{Li}^+]$ O-O	1431	1546	115	121,8	127,8/127,8	-0,79 /-0,80
$[\text{AcO}^-, \text{Na}^+]$ O-O	1400	1556	156	124,4	127,3/127,4	-0,78/-0,79
$[\text{AcO}^-, \text{K}^+]$ O-O	1391	1564	173	125,1	127,2/127,2	-0,78/-0,79
$[\text{AcO}^-, \text{Rb}^+]$ O-O	1391	1560	169	125,0	127,2/127,2	-0,78/-0,79
$[\text{AcO}^-, \text{Cs}^+]$ O-O	1392	1558	166	125,0	127,2/127,2	-0,79/-0,79
$[\text{AcO}^-]$	<i>1305</i> ¹³ 1315	<i>1590</i> ¹³ 1649	<i>285</i> ¹³ 334	129,6	125,9/125,9	-0,75/-0,75

Ces évolutions de la signature du carboxylate en fonctions de son environnement immédiat peuvent être expliquées par des variations de sa géométrie, comparable à celles déterminées au cours de l'étude des paires d'ions chargées $[\text{AcO}^-, M^{2+}]$; $M = \text{Ca}$ ou Ba) (Chapitre 4, paragraphe 4.2.1). La complexation du carboxylate avec un cation modifie sa géométrie, se manifestant par un allongement des liaisons C-O et une fermeture de l'angle $\widehat{\text{OCO}}$ (Tableau 5.1). Cependant, ces variations de géométrie dépendent de la nature du cation, notamment du rayon ionique. La distance C-O diminue et l'angle $\widehat{\text{OCO}}$ augmente du lithium au potassium, mais la géométrie du carboxylate ne varie quasiment plus du potassium au césium, d'où l'évolution comparable manifestée par la signature du carboxylate malgré une augmentation du rayon ionique. La Figure 5.2 montre qu'en phase gazeuse les signatures des paires d'ions $[\text{AcO}^-, M^+]$ et de l'acétate non-complexé sont suffisamment différentes pour les identifier sans ambiguïté. Conformément à ce qui a été observé pour (PA^-, M^+) ,⁹ les signatures IR des paires $[\text{AcO}^-, \text{Li}^+]$ et $[\text{AcO}^-, \text{Na}^+]$ pourraient être distinguées de celle des paires $[\text{AcO}^-, \text{K}^+]$, $[\text{AcO}^-, \text{Rb}^+]$ et $[\text{AcO}^-, \text{Cs}^+]$.

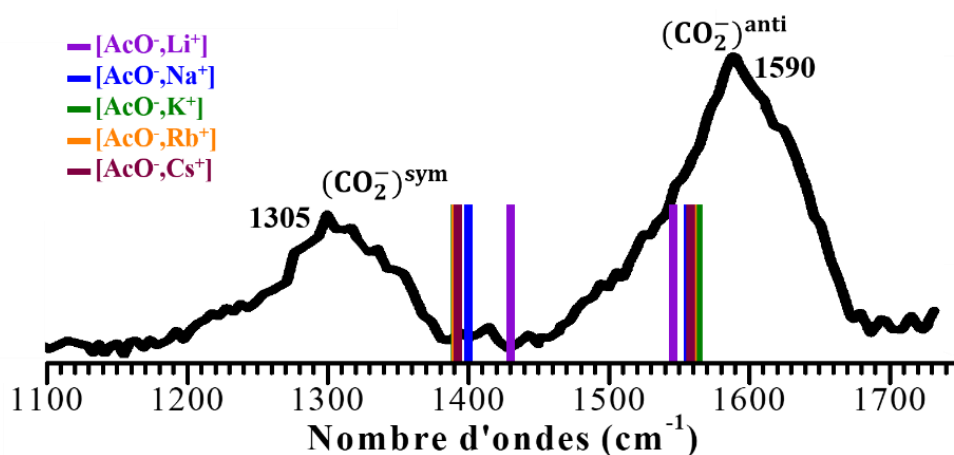


Figure 5.2 – Spectre IRMPD de l'ion acétate enregistré par Steill et Oomens.¹³ Les fréquences harmoniques des modes d'élongation symétrique et antisymétrique du carboxylate des paires $[\text{AcO}^-, \text{M}^+]$; $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ et Cs , calculées au niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP et corrigées par des facteurs d'échelle dépendants du mode, sont représentées par des barres verticales.

Cette étude préalable met en évidence la possibilité d'identifier l'appariement de l'acétate avec un cation alcalin grâce à la signature vibrationnelle du carboxylate. Dans la suite de ce chapitre, l'étude d'ions acétate et alcalins en solution permettra de comparer les comportements en phase gazeuse à ceux en solution.

5.1.2 Études des paires d'acétate d'alcalin en solution dans la littérature

Dans le premier chapitre, les différents types de paires d'ions formés en solution ont été présentés (Chapitre 1, paragraphe 1.1.2). Dans toutes les solutions électrolytiques, les paires d'ions de contact (CIP), à solvant partagé (SIP) et séparées par le solvant (SSIP) peuvent coexister. Toutefois, la distribution des différents types de paires dépend de la concentration en ions. Malgré le nombre important d'études menées jusqu'à présent sur les paires d'ions, aucune n'a réussi à identifier et quantifier les différents types de paires de manière satisfaisante.⁵ Les différentes approches expérimentales employées, allant de la potentiométrie^{14,15} à la résonance magnétique nucléaire,^{16,17} en passant par la relaxation diélectrique,¹⁸⁻²⁰ et théoriques par des simulations de dynamique moléculaire classique et *ab initio*,^{1,4,6,7} n'ont pas permis d'isoler une signature spécifique pour chaque type de paires d'ions. La suite de ce paragraphe présente les principaux résultats de la littérature sur des paires d'acétate d'alcalins $[\text{AcO}^-, \text{M}^+]$ en solution, afin d'illustrer les problématiques liées à l'attribution des paires.

5.1.2.1 Par spectroscopie des rayons X

Les paires d'ions d'acétate d'alcalins $[\text{AcO}^-, \text{M}^+]$ ont été étudiés en solution par spectroscopie d'absorption de rayons X (XAS pour *X-ray Absorption Spectroscopy*). Cette technique consiste à exciter les électrons de cœur, tel que ceux de l'orbitale 1s, d'un atome spécifique grâce à l'absorption d'un rayonnement X.²¹ Différents types d'atomes peuvent être analysés par cette technique, notamment l'oxygène (*Oxygen K-edge*) et le carbone (*Carbon K-edge*). Uejio et coll. ont réalisé la première étude de paires d'ions d'acétate d'alcalin par la technique XAS en micro-jet liquide, qui a été présentée dans le chapitre 1.³ Les résultats obtenus ont permis aux auteurs mettre en évidence la présence de paires d'ions $[\text{AcO}^-, \text{M}^+]$, mais ils ne sont pas suffisants pour identifier précisément le type de paires (CIP ou SIP) formé dans les solutions étudiées.

Une seconde étude a été effectuée par Aziz et coll., en employant la technique XAS sur des solutions d'acétates d'alcalin et d'ammonium ($[\text{AcO}^-, \text{M}^+]$; $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ et NH_4), mais en ciblant le seuil d'absorption des oxygènes du carboxylate (*Oxygen K-edge*).² Un électron de l'orbitale 1s des atomes d'oxygène est excité vers l'orbitale π_{CO}^* suite à l'absorption d'un rayonnement X. Les spectres d'absorption relatifs à l'acétate en solution (1 M) avec le lithium (jaune), le sodium (rouge), le potassium (vert) et l'ammonium (noire), ainsi que celle de l'eau (bleue) ont été mesurés (Figure 5.3). Ces spectres ont été obtenus en mesurant le rendement de fluorescence total en fonction de l'énergie des rayons X absorbés. Les auteurs ont attribué la bande à 532,8 eV, notée **A**, à la signature spectrale du groupement carboxylate (Figure 5.3). En comparant les spectres des différentes solutions, ils ont constaté que l'intensité de la bande **A** varie en fonction du cation présent dans la solution. Ces variations d'intensité de la bande **A** sont attribuées aux changements de la densité électronique du carboxylate dû à la présence d'une interaction entre ce dernier et le cation, et donc à la formation de paires d'ions. Les variations de la signature du carboxylate selon le cation présent en solution sont beaucoup plus évidentes que dans les expériences *Carbon K-edge* réalisées par Uejio *et al.* (Chapitre 1, paragraphe 1.2.1). En effet dans le cas des paires $[\text{AcO}^-, \text{M}^+]$, l'approche *Oxygen K-edge* est plus sensible aux interactions ioniques, car les atomes d'oxygène du carboxylate sont plus proches du cation que l'atome de carbone. En s'appuyant sur des calculs *ab initio* (MP2) d'énergie d'appariement où la solution est modélisée par un modèle de solvant continu et où les distances cation-anion sont déduites de simulations de dynamiques moléculaires en champ de force non-polarisable dans une boîte cubique périodique contenant 800 molécules d'eau, Aziz et coll. ont attribué les variations d'intensité observées à la présence de paires d'ions de contact (CIP), où le cation interagit avec les deux oxygènes du groupement carboxylate. Les auteurs concluent que l'interaction entre l'acétate et l'ion sodium est la plus forte, suivie par l'acétate de lithium et l'acétate de potassium.² Ainsi, les observations sur les cations étudiés respectent la série de Hofmeister,²² à l'exception du lithium, ce qui suggère, selon les auteurs, que le cation sodium et l'acétate partagent une même affinité pour le solvant et formeraient les interactions ioniques les plus fortes parmi les systèmes étudiés.

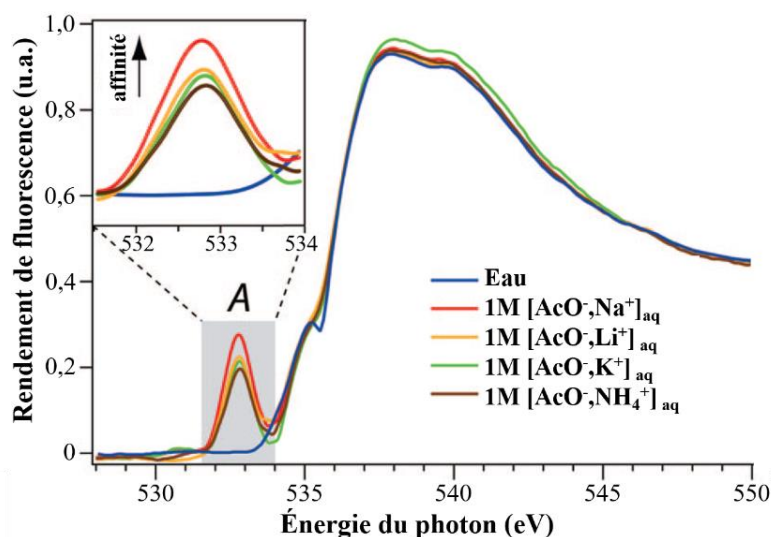


Figure 5.3 – Schéma adapté de l'article par Aziz *et al.*,² présentant le rendement de fluorescence en fonction de l'énergie du rayonnement X absorbé. Les mesures ont été effectuées pour des solutions (1M) d'acétate de lithium (jaune), d'acétate de sodium (rouge), d'acétate de potassium (vert), ainsi que d'acétate d'ammonium (marron), et l'eau (bleue). Afin de visualiser les variations de l'intensité, un zoom a été effectué sur la bande A.

Cette étude a permis aux auteurs de mettre en évidence la présence des paires d'ions $[\text{AcO}^-, \text{M}^+]$ de type CIP en solution. Néanmoins, aucun élément ne permet de conclure sur la présence ou l'absence des autres types de paires d'ions, ainsi que d'ions libres dans les solutions étudiées. Avec des concentrations de 1 M, ces solutions ne contiennent certainement pas uniquement des paires CIP bidentates. L'étude théorique de Hess et van der Vegt a d'ailleurs révélé l'importance des paires d'ions de type SIP en solution à cette concentration.²³ Cette étude montre la véritable difficulté d'obtenir des données, permettant d'identifier les différents types de paires d'ions en solution, et par conséquent, d'obtenir leur distribution. Pour y parvenir, différentes techniques ont été employées, mais les résultats obtenus conduisent majoritairement à des attributions reposant sur des hypothèses. Par ailleurs dans la littérature, une étude réalisée par Rudolph *et coll.* prétend avoir identifié les structures formées par les paires d'acétate de lithium et de sodium en solution, grâce à des techniques de spectroscopie vibrationnelle.¹ Cette étude est détaillée dans le paragraphe suivant.

5.1.2.2 Par spectroscopie vibrationnelle

Dans leur étude, Rudolph *et al.* ont analysé la signature vibrationnelle de l'acétate dans des solutions d'acétate de lithium et d'acétate de sodium, par spectroscopie Raman et par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF).¹

Pour l'acétate de sodium, une étude en concentration a été réalisée par spectroscopie Raman et IR-TF. La Figure 5.4, extraite de l'article de Rudolph *et al.*, présente sur les spectre du bas les signatures spectrales obtenues par IR-TF pour des solutions ayant des concentrations en $[\text{AcO}^-, \text{Na}^+]$ de 0,161 à 2,183 M. Sur tous ces spectres, les auteurs attribuent les deux bandes mesurées à 1414 cm^{-1} et 1556 cm^{-1} respectivement aux modes d'élongation symétrique et

antisymétrique du carboxylate. Aux faibles concentrations ($\leq 0,810$ M), les auteurs remarquent que la signature vibrationnelle du carboxylate est compatible avec les fréquences harmoniques de l'acétate libre calculées au niveau *B3LYP/6-311++(3df, 2pd)* en présence d'un modèle de solvant continu (*PCM*). Ces résultats conduisent les auteurs à conclure que pour ces concentrations, les solutions contiennent majoritairement des ions acétate et sodium libres.

Pour des concentrations plus élevées en acétate de sodium ($\geq 1,209$ M), la formation de paires d'ions est ensuite discutée. Aucun changement spectral important n'est détecté sur les spectres IR en fonctions de la concentration en ions. Toutefois, les auteurs ont pu identifier un léger déplacement vers le bleu (~ 1 cm^{-1}) et un élargissement d'environ 4 cm^{-1} de la bande du mode d'élongation symétrique (CO_2)^{sym} sur le spectre Raman d'une solution de $5,022$ M d'acétate de sodium, ce qu'ils attribuent à la formation de paires d'ions. Les auteurs considèrent qu'à des concentrations élevées en sel, les paires d'ions sont inéluctablement présentes, car il n'y a pas suffisamment de molécules de solvant pour compléter la deuxième couche de solvation des ions présents. D'après les auteurs, la formation de paires d'ions de contact (CIP), entre un ou deux atomes d'oxygène et le cation Na^+ , doit conduire à un changement de la structure électronique du carboxylate, ce qui entraînerait à son tour un changement plus prononcé de sa signature vibrationnelle. Cela n'a toutefois pas été observé. Les auteurs en concluent que les ions acétate et sodium forment uniquement des paires d'ions à solvant partagé (SIP) dans l'eau.

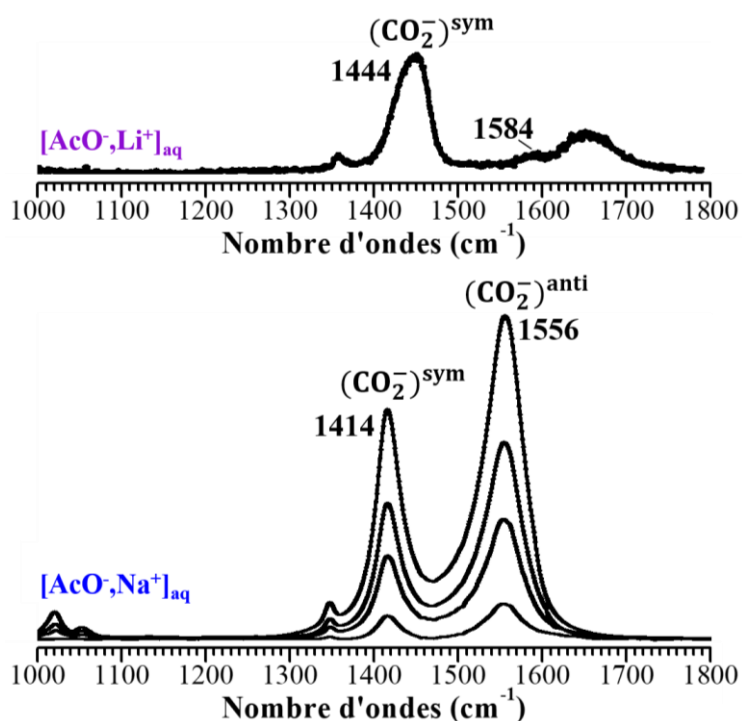


Figure 5.4 – Schémas adaptés de l'article de Rudolph et al.¹ En haut : Spectre Raman mesuré sur une solution d'acétate de lithium à $0,93$ M en présence d'un fort excès de chlorure de lithium (LiCl : $13,56$ M). En bas : Spectres d'absorption mesurés en IR-TF pour des solutions d'acétate de sodium. Les différentes signatures représentées correspondent à des concentrations différentes en sel $[\text{AcO}^-, \text{Na}^+]_{\text{aq}}$, de bas en haut : $0,161$ M, $0,810$ M, $1,209$ M et $2,183$ M.

Afin de vérifier cette hypothèse, les auteurs ont analysé une solution d'acétate de sodium (0,689 M) avec un excès d'ions Na^+ , en ajoutant 4,257 M de NaCl, ce qui devrait entraîner un déplacement de l'équilibre vers les CIP, si elles sont formées. Cependant, aucun changement spectroscopique pouvant correspondre à la formation de CIP n'a été observé. Pour Rudolph *et al.*, une seule conclusion peut être tirée, à savoir qu'il n'existe pas de CIP dans $[\text{AcO}^-, \text{Na}^+]_{\text{aq}}$, même à forte concentration, où les ions formeraient des SIP $[\text{AcO}^-(\text{H}_2\text{O})\text{Na}^+]$.

Concernant l'acétate de lithium, Rudolph *et al.* ont enregistré le spectroscopie Raman d'une solution $[\text{AcO}^-, \text{Li}^+]_{\text{aq}}$ à 0,93 M en présence d'un fort excès de chlorure de lithium (LiCl) à 13,56 M (Figure 5.5, spectre du haut). Dans le domaine des modes d'élongation du carboxylate, la bande identifiée à 1444 cm^{-1} a été attribuée par les auteurs au mode d'élongation symétrique. Par ailleurs, le faible épaulement observé à 1584 cm^{-1} pourrait correspondre au mode d'élongation antisymétrique $(\text{CO}_2)^{\text{anti}}$ mais n'a pas été discuté dans l'article. La fréquence de l'élongation symétrique $\nu(\text{CO}_2)^{\text{sym}}$ mesurée pour l'acétate de lithium (1444 cm^{-1}) est relativement décalée vers les grands nombres d'ondes par rapport à celle déterminée pour l'acétate libre ($1413,5 \text{ cm}^{-1}$) et pour l'acétate de sodium (1414 cm^{-1}) (Figure 5.4). Cette différence de signature spectrale entre l'acétate de sodium et l'acétate de lithium suffit aux auteurs pour en déduire que ces deux systèmes forment deux types différents de paires d'ions en solution. Par conséquent, les auteurs concluent que les ions acétate et lithium forment des paires de type CIP bidentates dans l'eau.

Ainsi, dans leur étude, Rudolph *et al.* estiment avoir identifié une signature spécifique aux paires d'ions de type CIP et SIP, respectivement pour l'acétate de lithium et l'acétate de sodium. Toutefois, certains points sont hautement discutables. Dans le cas de l'acétate de sodium, les solutions $[\text{AcO}^-, \text{Na}^+]_{\text{aq}}$ ayant une concentration supérieure à 3 M contiennent moins de 19 molécules d'eau par paires d'ions, ce qui est insuffisant pour former une couche de solvation complète autour de chaque paire d'ions. Par conséquent, la solution à 5,022 M de $[\text{AcO}^-, \text{Na}^+]$ étudiée par Rudolph *et al.* contient obligatoirement des paires d'ions de contact, ainsi que des agrégats d'ions plus grands que des paires d'ions. Concernant l'acétate de lithium, les auteurs ont enregistré le spectre d'une solution de $[\text{AcO}^-, \text{Li}^+]$ (0,93 M) contenant 13,56 M de chlorure de lithium (LiCl), ce qui se rapproche plutôt d'un liquide ionique que d'une solution aqueuse. Avec une telle quantité de LiCl dans la solution, il y a moins d'une molécule d'eau disponible pour deux entités de soluté (LiCl/AcO⁻). Les paires d'acétate de lithium sont donc forcément en contact avec d'autres ions lithium et chlorure, formant des agrégats. Enfin, Rudolph *et al.* ont étudié des solutions d'épaisseur capillaire entre des disques de AgCl. Des études récentes ont mis en évidence le rôle des interfaces sur l'appariement d'ions.^{24,25} Ainsi, il est légitime de penser que les conditions expérimentales de cette étude peuvent favoriser l'appariement des ions acétates avec les ions argent, et donc la formation d'agrégats à la surface des fenêtres d'AgCl.

Au regard de ce constat, une nouvelle étude a été réalisée par spectroscopie IR-TF en solution pour l'acétate de lithium et de sodium, ainsi que l'acétate de potassium en utilisant une approche expérimentale alternative, plus adaptée à l'étude des appariements. Les résultats de cette étude sont présentés dans la partie suivante.

5.2 Étude en concentration des paires d'acétate d'alcalin par spectroscopie vibrationnelle IR-TF

Cette nouvelle étude en solution des paires d'acétate d'alcalin par spectroscopie vibrationnelle a été réalisée en collaboration avec l'équipe du Professeur David AITKEN (ICMMO, Université Paris Saclay, France). La signature vibrationnelle de l'acétate dans des solutions d'acétate de lithium, d'acétate de sodium, et d'acétate de potassium a été étudiée en fonction de la concentration en ions, par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF). Les spectres IR-TF ont été enregistrés à concentration croissante en ions, de 0,25 à 4,0 M pour $[\text{AcO}^-, \text{Li}^+]_{\text{aq}}$ et $[\text{AcO}^-, \text{K}^+]_{\text{aq}}$ et de 0,15 à 3,6 M pour $[\text{AcO}^-, \text{Na}^+]_{\text{aq}}$ (Figure 5.6).

Pour chacun des systèmes étudiés, une solutions mère (3,6 M ou 4,0 M) a été préparée en dissolvant le sel correspondant (*Prolabo Normapur*®) dans de l'eau pure (*PURIST, Reophile Bioscience*) afin d'obtenir 10,0 mL de solution. Ces solutions mères ont ensuite été utilisées pour produire l'ensemble des solutions d'échantillon à différentes concentrations (4,0, 3,5, 3,0, 2,5, 2,0, 1,5, 1,0, 0,5 et 0,25 M pour $[\text{AcO}^-, \text{Li}^+]_{\text{aq}}$ et $[\text{AcO}^-, \text{K}^+]_{\text{aq}}$; 3,6, 3,0, 2,4, 2,1, 1,8, 1,5, 1,2, 0,9, 0,6, 0,3 et 0,15 M pour $[\text{AcO}^-, \text{Na}^+]_{\text{aq}}$). Les spectres IR-TF de ces solutions ont été enregistrés grâce à un spectromètre infrarouge *UATR Spectrum Two* de *Perkin-Elmer* équipé d'un accessoire en diamant synthétique utilisant la technique de réflexion totale atténuée (*ATR, attenuated total reflection*). Ce dispositif est particulièrement bien adapté à l'étude des solutions électrolytiques, en limitant les interactions à la surface de l'échantillon.²⁶ Une partie aliquote de chaque solution d'échantillon (5 μL) a été déposée sur le diamant du spectromètre *ATR* pour analyse. L'eau pure a été utilisée comme référence. Les données ont été acquises entre 1250 cm^{-1} et 1750 cm^{-1} avec un échantillonnage de $0,2\text{ cm}^{-1}$ et une résolution spectrale de 4 cm^{-1} .

Tous les spectres vibrationnels des solutions $[\text{AcO}^-, \text{Li}^+]_{\text{aq}}$, $[\text{AcO}^-, \text{Na}^+]_{\text{aq}}$ et $[\text{AcO}^-, \text{K}^+]_{\text{aq}}$, présentent deux bandes principales (Figure 5.5). La première située entre 1350 et 1460 cm^{-1} est attribuée au mode d'élongation symétrique du carboxylate $(\text{CO}_2^-)^{\text{sym}}$ et la seconde, présente entre 1460 et 1600 cm^{-1} , est attribuée au mode d'élongation antisymétrique $(\text{CO}_2^-)^{\text{anti}}$. Les largeurs maximales à mi-hauteur (*FWHM, full width at half maximum*) de ces bandes $(\text{CO}_2^-)^{\text{sym}}$ et $(\text{CO}_2^-)^{\text{anti}}$ sont respectivement supérieures à 35 et 50 cm^{-1} . Au-delà des largeurs intrinsèques des transitions vibrationnelles, ces bandes sont relativement larges, ce qui indique la présence de plusieurs structures formées par les ions dans l'eau. La largeur des bandes met ainsi en évidence la distribution des fréquences des modes d'élongation $(\text{CO}_2^-)^{\text{sym}}$ et $(\text{CO}_2^-)^{\text{anti}}$, correspondant aux signatures des paires d'ions $[\text{AcO}^-, \text{M}^+]_{\text{aq}}$ mélangées à celles des ions acétates libres dans l'eau.

Pour l'ensemble des systèmes étudiés, la position du maximum d'absorbance de chaque bande varie en fonction de la concentration en ions (Figure 5.6). Un déplacement des deux bandes $(\text{CO}_2^-)^{\text{sym}}$ et $(\text{CO}_2^-)^{\text{anti}}$ vers le rouge est observé lorsque la concentration en ions augmente. Dans le cas de l'acétate de potassium, les bandes d'élongation symétrique et antisymétrique se déplacent respectivement de $\sim 4\text{ cm}^{-1}$ et $\sim 3\text{ cm}^{-1}$ entre 0,25 et 4,0 M, ce qui peut probablement

être relié à la formation de différentes structures supramoléculaires autour des ions AcO^- , notamment des paires d'ions. Toutefois, ces déplacements ne sont pas linéaires, notamment celui de la bande $(\text{CO}_2)^{\text{anti}}$. Pour tous les systèmes, un changement de pente est identifié entre 1,5 et 2,0 M, ce qui suggère l'apparition de nouvelles structures absentes à plus basse concentration.

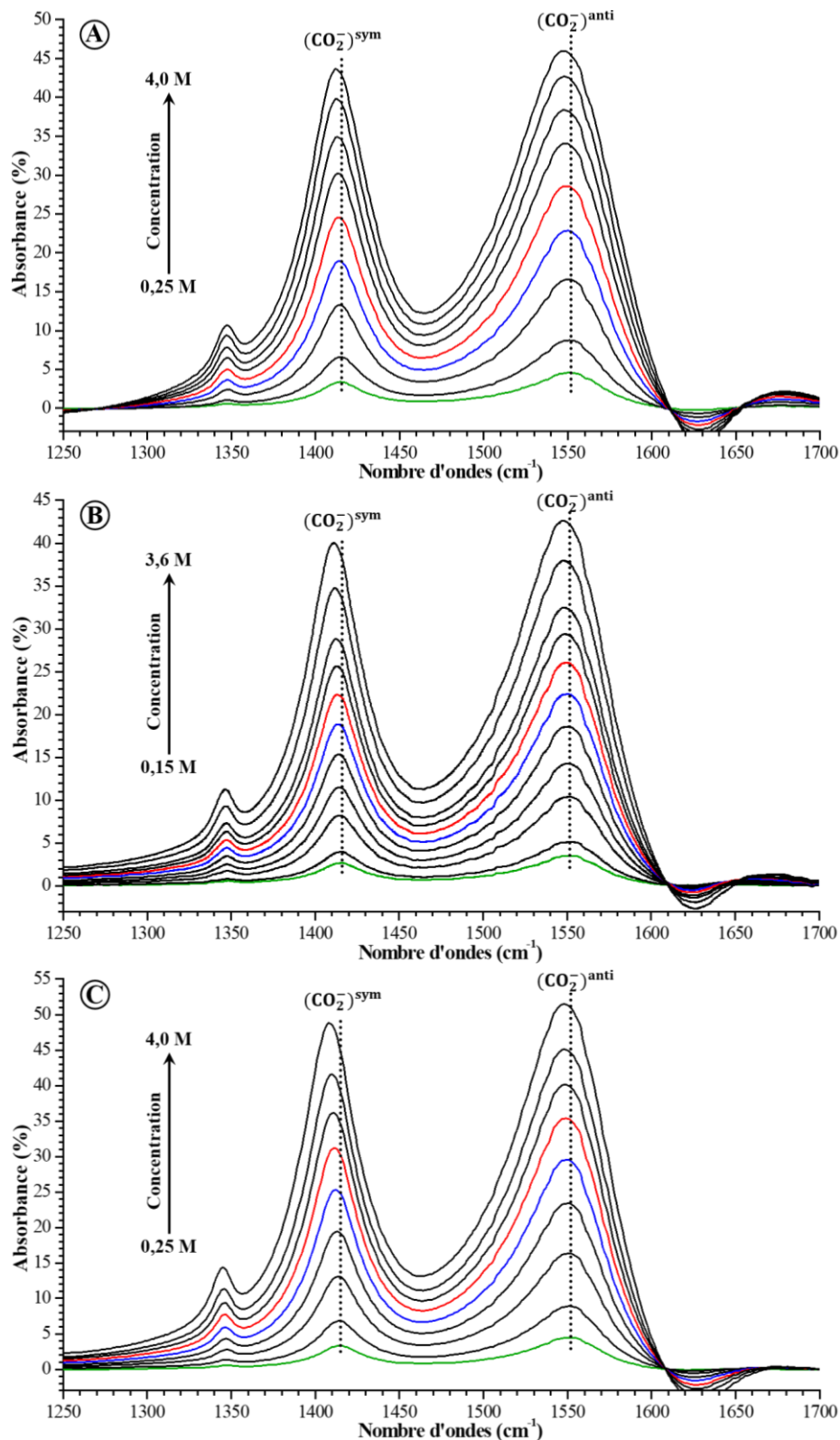


Figure 5.5 – Spectres IR-TF des solutions d'acétate de lithium (A), d'acétate de sodium (B) et d'acétate de potassium (C), à concentration croissante : 0,25, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5 et 4,0 M pour $[\text{AcO}, \text{Li}^+]_{\text{aq}}$ et $[\text{AcO}, \text{K}^+]_{\text{aq}}$, et 0,15, 0,3, 0,6, 0,9, 1,2, 1,5, 1,8, 2,1, 2,4, 3,0, 3,6 M pour $[\text{AcO}, \text{Na}^+]_{\text{aq}}$. Les lignes pointillées marquent le maximum des bandes $(\text{CO}_2)^{\text{sym}}$ et $(\text{CO}_2)^{\text{anti}}$ pour la concentration la plus faible en ions, soulignant le déplacement vers le rouge de ces bandes à des concentrations plus élevées.

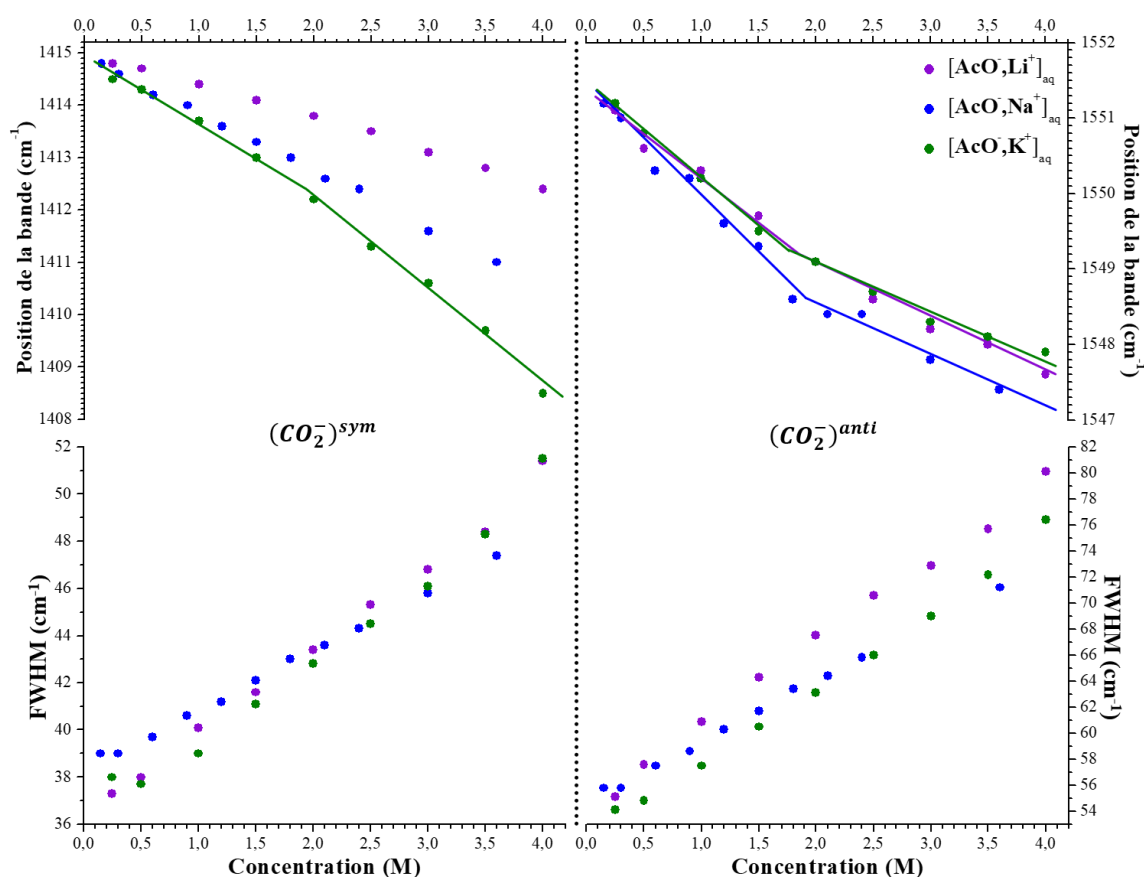


Figure 5.6 – Graphiques représentant la position (en haut) et la largeur maximale à mi-hauteur (*FWHM*) (en bas) des bandes $(CO_2^-)^{sym}$ (à gauche) et $(CO_2^-)^{anti}$ (à droite) déterminées sur les spectres IR-TF des solutions $[AcO^-,Li^+]_{aq}$ (violet), $[AcO^-,Na^+]_{aq}$ (bleu) et $[AcO^-,K^+]_{aq}$ (vert), en fonction de la concentration.

De plus, les déplacements observés sur la signature du carboxylate s'accompagnent d'une augmentation de la largeur maximale à mi-hauteur (*FWHM*) des deux bandes en fonction de la concentration en ions. Cette augmentation de la *FWHM* révèle la diversité croissante des structures dans lesquelles le carboxylate est engagé, compatible avec la formation de paires d'ions.

À très basse concentration ($\leq 0,25$ M), le nombre de molécules d'eau par entité d'acétate d'alcalin est supérieur à 200, permettant de former en moyenne au moins trois couches de solvation complètes autour de chaque ion présent, ce qui suggère que les ions sont majoritairement libres. Pour ces basses concentrations, les spectres des solutions $[AcO^-,Li^+]_{aq}$, $[AcO^-,Na^+]_{aq}$ et $[AcO^-,K^+]_{aq}$ sont quasiment identiques (Figure 5.6), ce qui indique que la signature du carboxylate est dominée par les ions acétates libres (FI). La signature correspondant aux acétates libres (FI) peut ainsi être extrapolée à 0 M, la position des bandes d'élongation symétrique $(CO_2^-)^{sym}$ et antisymétrique $(CO_2^-)^{anti}$ est estimée respectivement à 1415 cm^{-1} et 1551 cm^{-1} .

Lorsque la concentration augmente jusqu'à ~ 2 M, le nombre de molécules d'eau disponibles par entité d'acétate d'alcalin diminue dans la solution. Les ions sont alors de plus en plus proches les uns des autres, et forment probablement des paires d'ions de type SIP. Ceci est compatible avec le déplacement linéaire de la position du maximum d'absorbance des bandes $(\text{CO}_2^-)^{\text{sym}}$ et $(\text{CO}_2^-)^{\text{anti}}$ vers le rouge en fonction de la concentration en ions, ainsi que par l'augmentation de la *FHWM* des deux bandes (Figure 5.6), suggérant que les structures SIP possèdent des signatures suffisamment différentes de celles des acétates libres pour être mesurées. Une explication alternative de ces changements spectraux serait l'apparition de paires CIP aux basses concentrations ($< 2\text{M}$), mais ceci n'est pas en accord avec l'ensemble des résultats de la littérature.

Dans leur étude théorique, Hess et van der Vegt ont réalisé une estimation de la distribution du type de paires d'ions par des simulations moléculaires utilisant un champ de force (boîte cubique contenant 100 ions),²³ qui prévoit une contribution significative (33%) de SIP à la distribution totale d'acétate à 1 M. Ces valeurs sous-entendent qu'il est possible de former suffisamment de SIP pour être détectées en dessous de 1 M, bien que ces distributions théoriques des différents types de paires d'ions soient plutôt qualitatives en raison de l'utilisation d'un champ de force non-polarisable.²³

À ~ 2 M, le nombre de molécules d'eau disponibles par entité d'acétate d'alcalin est d'environ 21, ce qui est comparable au nombre de molécules d'eau nécessaire pour compléter la première couche de solvation autour de chaque ion (~ 15 et ~ 6 molécules d'eau respectivement pour l'acétate et les ions alcalins). Cette concentration est donc la concentration minimale qui assure la présence de SIP en solution (Figure 5.5, spectres bleu).

Au-dessus de ~ 2 M, des paires d'ions de types CIP doivent apparaître, car il n'y a plus assez de molécules d'eau pour compléter la première couche de solvation de chaque ion. Cette concentration correspond également au changement de pente identifié sur la position des bandes d'élongation du carboxylate. Par conséquent, ce changement de pente à ~ 2 M pourrait marquer le seuil d'apparition des paires CIP. Cependant au-dessus de ~ 3 M, il n'y a plus assez de molécules d'eau (< 14) pour compléter la première couche de solvation autour des paires CIP. Des agrégats ioniques plus grands que les paires d'ions devraient alors se former, et contribuer au spectre IR.

Les spectres IR-TF obtenus pour les solutions de $[\text{AcO}^-, \text{Li}^+]_{\text{aq}}$ et de $[\text{AcO}^-, \text{Na}^+]_{\text{aq}}$ diffèrent significativement de ceux réalisés par Rudolph *et al.* (Figure 5.4).¹ Les différences entre les deux séries d'expériences pourraient être attribuées aux conditions expérimentales évoquées précédemment. Contrairement aux résultats de Rudolph *et al.*, les résultats de notre étude mettent en évidence des variations spectrales avec la concentration, qui sont attribuées à la formation des différents types de paires d'ions en solution. Cette interprétation alternative de la spectroscopie des acétates d'alcalin en solution remet donc en question l'attribution des paires $[\text{AcO}^-, \text{Li}^+]$ et $[\text{AcO}^-, \text{Na}^+]$ proposée par Rudolph *et al.*¹

En comparant les spectres IR des paires $(\text{PA}^-, \text{Li}^+)$, $(\text{PA}^-, \text{Na}^+)$ et $(\text{PA}^-, \text{K}^+)$ isolées à ceux des solutions de $[\text{AcO}^-, \text{Li}^+]$, $[\text{AcO}^-, \text{Na}^+]$ et $[\text{AcO}^-, \text{K}^+]$ à $\sim 2,5$ M, qui sont compatibles avec la signature de paires CIP, des similarités peuvent être identifiées (Figure 5.7). Les positions des

bandes attribuées aux modes d'élongation symétrique $(\text{CO}_2)^{\text{sym}}$ et antisymétrique $(\text{CO}_2)^{\text{anti}}$ sont relativement proches entre les systèmes étudiés en phase gazeuse et ceux étudiés en solution ($\Delta\nu(\text{CO}_2)^{\text{gaz-solution}} < \pm 20 \text{ cm}^{-1}$), ce qui est remarquable compte tenu de la différence des environnements du groupement carboxylate (appariement bidentate en phase gazeuse contre une distribution d'appariements en solution). Comme observé sur la signature vibrationnelle des paires $(\text{PA}^-, \text{M}^+ ; \text{M} = \text{Li}, \text{Na} \text{ et } \text{K})$ (Figure 5.7), l'écart $\Delta\nu(\text{CO}_2)$ entre les bandes des deux modes en solution augmente avec le rayon ionique du cation, passant de 135 cm^{-1} pour $[\text{AcO}^-, \text{Li}^+]_{\text{aq}}$, à 136 cm^{-1} pour $[\text{AcO}^-, \text{Na}^+]_{\text{aq}}$ et à 137 cm^{-1} pour $[\text{AcO}^-, \text{K}^+]_{\text{aq}}$. Cependant, ces variations de l'écart $\Delta\nu(\text{CO}_2)$ en fonction de la nature du cation sont beaucoup plus faibles que celles mesurées sur les paires d'ions isolés en phase gazeuse. Ces résultats montrent qu'en solution, le changement de nature du cation alcalin n'est pas suffisant pour provoquer une modification significative de la signature du carboxylate. D'une part, cela peut être expliqué par la relaxation de la géométrie du groupement carboxylate (allongement des liaisons C-O et diminution de l'angle $\widehat{\text{OCO}}$) induit par la solvatation de la paire d'ions, ce qui modifie sa signature comme vu dans le chapitre précédent avec les expériences de microsolvatation des paires $([\text{AcO}^-, \text{M}^{2+}] ; \text{M} = \text{Ca} \text{ et } \text{Ba})$ (Chapitre 4, partie 4.2). D'autre part, la largeur des bandes $(\text{CO}_2)^{\text{sym}}$ et $(\text{CO}_2)^{\text{anti}}$ sur les spectres en solution suggère la présence de différentes structures de type CIP. Si, en phase gazeuse, le carboxylate forme uniquement des structures CIP bidentate avec les cations alcalins étudiés (Chapitre 3), le paysage conformationnel des paires d'ions est probablement bien plus complexe en solution car par exemple, il va y avoir compétition entre les interactions cation-anion et cation-molécule d'eau. Les paires d'ions $([\text{AcO}^-, \text{M}^+] ; \text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb} \text{ et } \text{Cs})$ pourraient ainsi former d'autres structures en solution, où l'environnement du carboxylate serait différent, par exemple dans des complexes monodentates. Afin d'identifier ces structures, une étude théorique des acétates d'alcalin a été réalisée en solution.

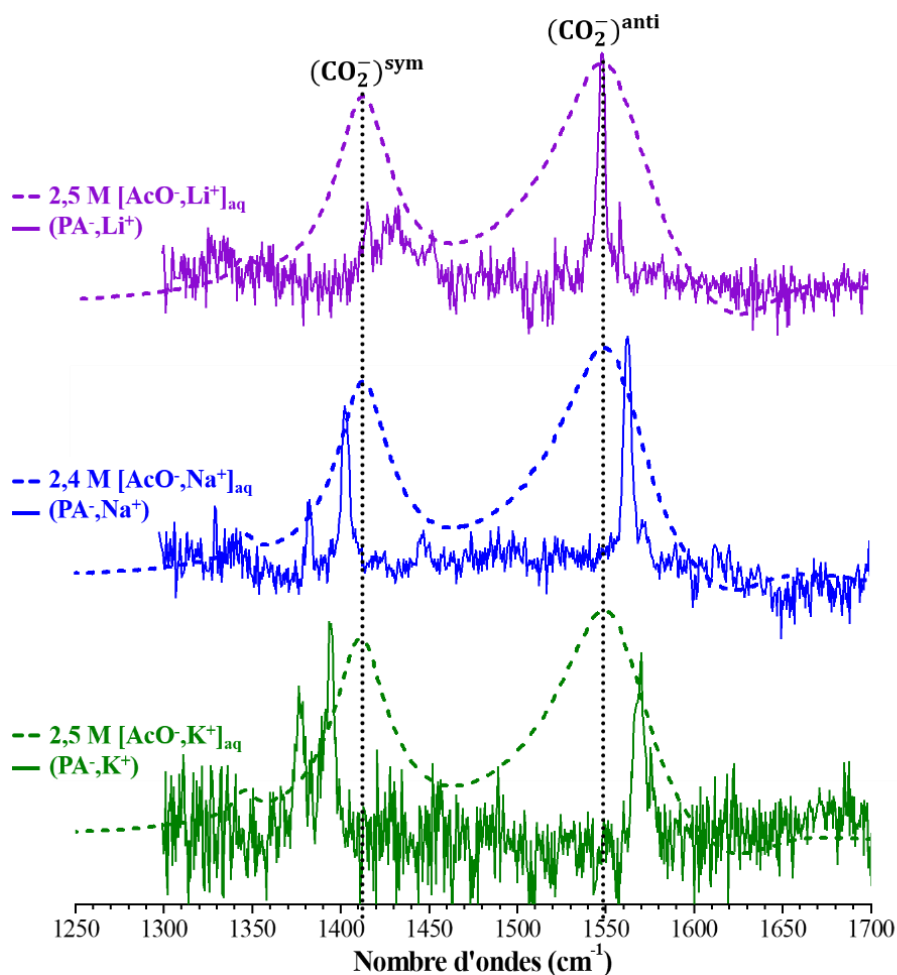


Figure 5.7 – Spectres vibrationnels des solutions de $[\text{AcO}^-, \text{Li}^+]_{\text{aq}}$ (2,5 M ; violet), de $[\text{AcO}^-, \text{Na}^+]_{\text{aq}}$ (2,4 M ; bleu) et de $[\text{AcO}^-, \text{K}^+]_{\text{aq}}$ (2,5 M ; vert) comparés aux spectres IR des paires d'ions bidentates $(\text{PA}^-, \text{Li}^+)$, $(\text{PA}^-, \text{Na}^+)$ et $(\text{PA}^-, \text{K}^+)$ isolées en phase gazeuse.

5.3 Simulation de la spectroscopie des acétates d'alcalin en solution

Dans la suite de ce chapitre, une étude théorique est proposée, dont l'objectif est de simuler les signatures vibrationnelles des types de paires CIP et SIP pour l'ensemble des systèmes $([\text{AcO}^-, \text{M}^+])$; $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ et Cs , ainsi que pour l'anion acétate libre en solution. Plusieurs méthodes sont disponibles pour étudier la spectroscopie vibrationnelle de systèmes complexes en solution, notamment les méthodes hybrides *QM/MM* (*quantum mechanics / molecular mechanics*).²⁷⁻²⁹ Toutefois, ces méthodes sont généralement appliquées à des systèmes où la partie décrite au niveau quantique contient seulement le système étudié voire quelques molécules de solvant, ne permettant pas de modéliser précisément l'environnement de la sonde spectroscopique aussi largement que nécessaire dans le cadre de l'étude de la spectroscopie des paires d'ions (Chapitre 4).

Une stratégie originale a été donc développée par l'équipe dans l'esprit des méthodes *QM/MM*, de manière à décrire un environnement aussi large que possible à un niveau de chimie

quantique suffisamment poussé pour produire des fréquences vibrationnelles quantitatives. C'est une stratégie multi-étape, multi-niveau construite à partir d'un modèle d'agrégat simulant la solution. Premièrement, un champ de force polarisable couplé à une méthode globale de recherche des minima est utilisée pour générer un grand nombre de structures différentes grâce l'exploration du paysage conformationnel des systèmes étudiés, ce qui permet de reproduire la diversité de structures formées par les ions en solution. Ensuite, une méthode de chimie quantique adaptée à la précision requise permet de réaliser des optimisations de géométrie et les calculs des fréquences de vibration sur un échantillon pertinent de systèmes. Le niveau de calcul employé, *RI-B97-D3/dhf-TZVPP*, est connu pour sa capacité à reproduire quantitativement les fréquences expérimentales, les écarts-types entre les fréquences prédites et observées en phase gazeuse ne dépassant que rarement 20 cm^{-1} .^{30,31} Cependant, il est relativement sophistiqué et coûteux en temps de calcul pour des systèmes en solution. Ainsi, un second modèle d'agrégat plus petit a été construit pour réaliser ces calculs, la taille résultant d'un compromis afin de mettre en adéquation les objectifs et les moyens de calculs disponibles.

La stratégie adoptée pour cette étude théorique et les résultats obtenus sont présentés dans le paragraphe suivant. Ces résultats théoriques seront ensuite comparés aux expériences réalisées précédemment en solutions, afin de proposer une attribution conformationnelle des paires d'ions.

5.3.1 Stratégie adoptée pour la modélisation des acétates d'alcalin en solution

La stratégie mise place afin de déterminer les conformations formées par les paires d'acétate d'alcalin et l'acétate libre en solution, a été développée et validée précédemment.^{9,10} Cette stratégie comporte quatre étapes (Figure 5.8) :

La première étape (1) correspond à la construction d'un modèle d'agrégat formé par une paire d'ions solvatée par des molécules d'eau. Une boîte cubique de $46,7 \text{ nm}^3$ remplie de 1626 molécules d'eau et d'une paire d'ions ($[\text{AcO}^-, \text{M}^+]$; $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ et Cs) de type SIP a d'abord été considérée, fixant la densité à $\sim 1,02$, correspondant à la densité d'une solution d'acétate d'alcalin d'environ $0,4 \text{ M}$.¹ Une optimisation de géométrie a ensuite été réalisée en conditions périodiques avec le champ de force polarisable *AMOEBA*. Un agrégat a été extrait de cette boîte, composé des ions et de toutes les molécules d'eau se trouvant entièrement à moins de 1400 pm des ions ($[\text{AcO}^-, \text{M}^+] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$; $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ et Cs), correspondant typiquement aux cinq premières couches de solvatation de la paire d'ions. Ce modèle d'agrégat a également été adopté pour la modélisation de l'anion acétate libre (FI) en solution.

Par la suite (2), cet agrégat a servi de structure de départ pour les explorations de la surface d'énergie potentielle réalisées avec le champ de force polarisable *AMOEBA* couplé à une méthode globale de recherche des minima, Monte-Carlo biaisée.³² Ces explorations ont été effectuées en gelant toutes les molécules d'eau situées entièrement à plus de 600 pm des atomes de l'acétate et du cation, ce qui permet de maintenir la densité à $\sim 1,02$ pendant les explorations, et correspond à conserver libre les molécules des trois premières couches de solvatation. Au cours du processus d'exploration, la géométrie de chaque structure d'agrégat générée, a été

optimisée par une méthode d'optimisation locale.³³ Les paramètres définis pour les explorations ont été précisés dans le paragraphe 2.2 du Chapitre 2. Pour chaque système, paires d'acétate d'alcalin et acétate libre, plus de 20 simulations ont été réalisées, générant des dizaines de milliers de structures. Ces structures ont été ensuite triées selon leurs énergies *AMOEB*A et analysées afin de ne sélectionner que des structures pertinentes pour l'étape suivante où va être utilisée la méthode de chimie quantique *RI-B97-D3/dhf-TZVPP*. De nombreuses structures présentaient des géométries très similaires, notamment au niveau du groupement carboxylate et de ses premiers voisins, et pouvaient donc mener à des signatures vibrationnelles du carboxylate similaires. De nombreuses structures de faible énergie n'ont donc pas été retenues afin d'éviter les doublons et d'obtenir un ensemble de structures relativement représentatif de la diversité conformationnelle observée dans les explorations. Les paramètres géométriques utilisés pour la sélection des structures seront détaillés ultérieurement dans ce paragraphe.

Dans l'étape (3), la géométrie des structures des agrégats sélectionnés ont été optimisées au niveau *RI-B97-D3/dhf-TZVPP* (Figure 5.8). Comme ces agrégats possèdent une taille trop grande pour être étudiés à ce niveau de calcul surtout en ce qui concerne le calcul des fréquences harmoniques par la suite, des agrégats plus petits ont donc été définis. Dans les systèmes étudiés, la solvation par des molécules explicites a été traitée différemment autour du cation alcalin, des atomes d'oxygène du carboxylate et des atomes d'hydrogène du groupement méthyle. Le nombre de couches de solvation explicites à considérer autour des ions a été choisi après avoir testé trois cas : une couche de molécules de solvant dont la structure est optimisée et une couche externe de molécules de solvant dont la géométrie est fixée ; deux couches optimisées et une couche externe gelée ; trois couches optimisées et une couche externe gelée (Annexes, Figure A.1). Dans chaque cas, les couches externes supprimées de l'agrégat ont été remplacées par le modèle de solvant continu *COSMO*.³⁴ Étant donné que les deux derniers cas conduisent à des fréquences d'élongation du carboxylate similaires ($\Delta\nu < 1 \text{ cm}^{-1}$), le cas intermédiaire a été choisi. Par ailleurs, ces tests ont montré qu'au moins quatre couches de solvation autour du groupement méthyle sont nécessaires pour que le modèle de solvant continu ne comble pas la cavité créée autour du groupe méthyle hydrophobe. Pour chacune des parties de la paire d'ions considérées, des distances limites spécifiques ont ainsi été définies entre les molécules libres et celles gelées, ainsi qu'entre le solvant explicite et modèle continu (Annexes, Tableau A.3).

Finalement (4), les calculs de fréquence au niveau *RI-B97-D3/dhf-TZVPP* se sont limités aux modes des ions et ceux des molécules d'eau interagissant directement avec le carboxylate en gelant toutes les autres molécules de solvant (Figure 5.8), approximation générant une erreur là encore de l'ordre de $\Delta\nu \sim 1 \text{ cm}^{-1}$. De plus, tous les calculs de fréquence ont été effectués sans inclure le modèle de solvant du continu, afin de pouvoir corriger les fréquences par les facteurs d'échelle dépendants du mode établis en phase gazeuse (Chapitre 2, paragraphe 2.5.5). Pour tous ces calculs, l'absence de fréquence imaginaire a été systématiquement vérifiée.

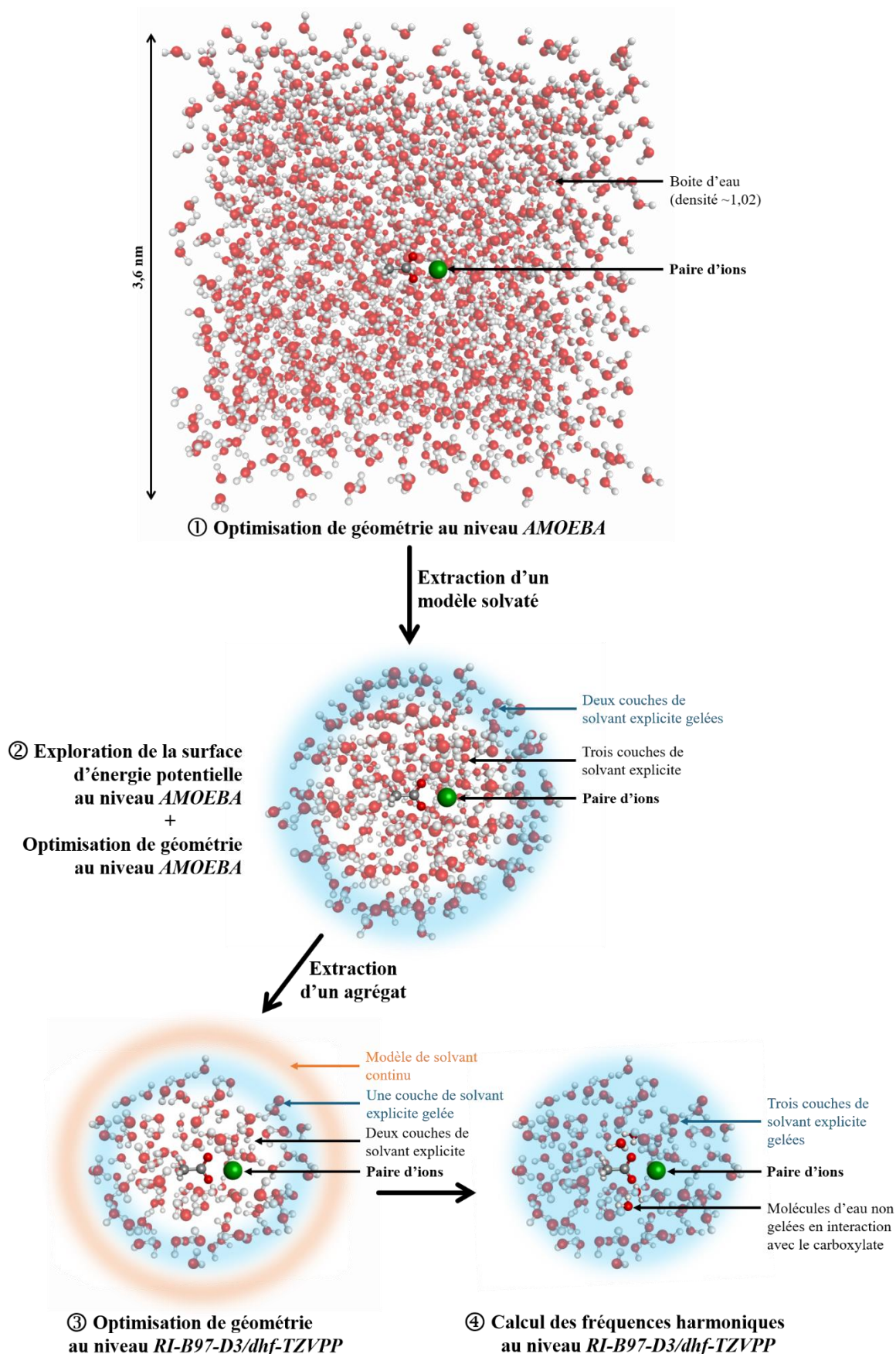


Figure 5.8 – Représentation générale de la stratégie adoptée pour la modélisation des paires d'ions en solution, ainsi que de l'acétate libre solvaté.

5.3.2 Analyse et échantillonnage du paysage conformationnel

Pour chaque agrégat $([\text{AcO}^-, \text{M}^+] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n ; \text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb} \text{ et } \text{Cs})$, les explorations de la surface d'énergie potentielle ont permis d'obtenir un très grand nombre de paires d'ions et une grande diversité de structures. Concernant les agrégats $([\text{AcO}^-, \text{M}^+] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n ; \text{M} = \text{Li} \text{ et } \text{Na})$, une partie des explorations a été réalisée et analysée précédemment,⁹ ces résultats ont été complétés et seront comparés aux autres systèmes $([\text{AcO}^-, \text{M}^+] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n ; \text{M} = \text{K}, \text{Rb} \text{ et } \text{Cs})$ dans la suite de ce travail.

Afin de différencier les paires de type CIP et des paires SIP et SSIP, la distribution des paires d'ions, issues des explorations réalisées, est tracé en fonction de la distance entre le cation et l'oxygène proximal du carboxylate, permettant d'identifier deux groupes de structures (Chapitre 2, Figure 2.21). Le premier groupe correspond à des distances comprises entre 200 pm et ~300 pm et contient principalement les paires d'ions CIP. Le deuxième est localisé à des distances entre ~350 pm et jusqu'à ~750 pm et contient les paires de type SIP et SSIP. Pour chacun des systèmes étudiés, un seuil a ainsi été défini (Annexes, Tableau A.4), permettant de séparer les structures pour les paires de type CIP, des structures correspondant aux paires SIP et SSIP.

Ensuite, les structures correspondant à des paires de type SIP ont été identifiées par rapport à celles des paires SSIP, en considérant le nombre de molécules d'eau partagées par les premières couches de solvation des ions acétate et alcalin, noté a (Figure 5.9). Les paires d'ions de type SIP possèdent, par définition, des molécules d'eau ($a = 1 \text{ à } 3 \text{ H}_2\text{O}$) qui interagissent simultanément avec les ions carboxylate et le cation, dites molécules d'eau partagées par les deux ions. Au contraire, les paires d'ions de type SSIP ne possèdent pas de couches de solvation partagées entre le carboxylate et le cation, et donc aucune molécule d'eau n'interagit simultanément avec les deux ions ($a = 0$). Dans la suite notre étude théorique, cet ensemble n'a pas été considéré car l'étude n'a pas été conçue pour documenter ces systèmes. De plus, le cation n'ayant d'interaction ni avec le carboxylate, ni avec des molécules de solvant partagées, la signature du carboxylate dans les paires de type SSIP devrait être relativement proche de celle de l'acétate libre (FI).

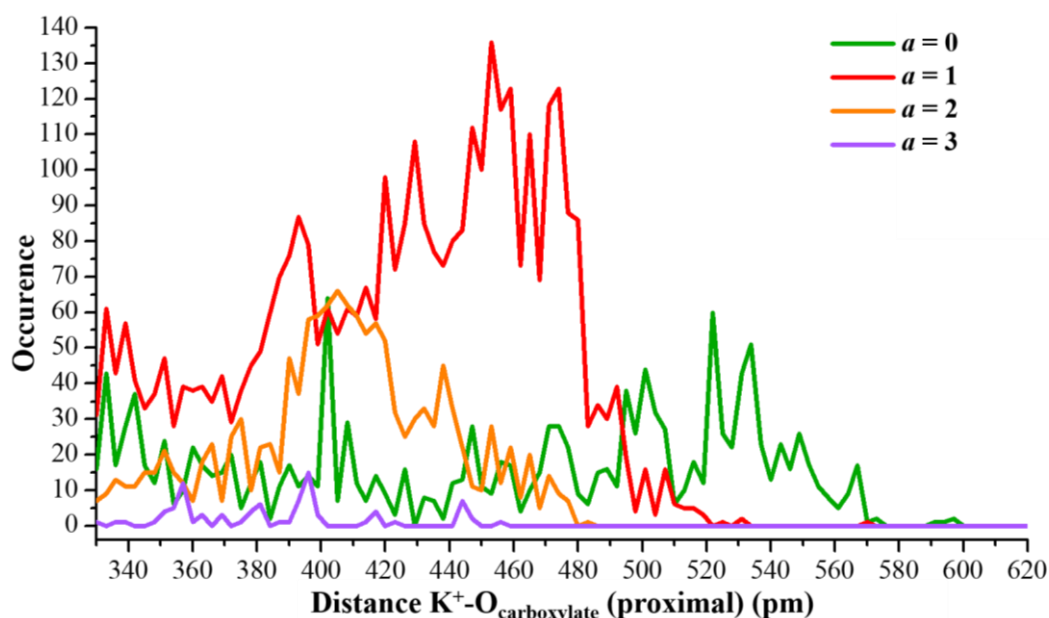


Figure 5.9 – Distribution de la distance entre le cation et l'atome d'oxygène proximal du carboxylate en fonction du nombre de molécules d'eau partagées (a) par les premières couches de solvation des deux ions dans les structures SIP ($a = 1, 2$ ou 3) et SSIP ($a = 0$) obtenues pour $([\text{AcO}^-, \text{K}^+] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n)$.

Afin de visualiser le paysage conformationnel des paires CIP et SIP obtenues lors des explorations des agrégats $([\text{AcO}^-, \text{M}^+] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$; $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Rb}$ et Cs), des cartes représentant l'angle entre le cation M^+ et le plan OCO du carboxylate en fonction de la différence entre les deux distances $\text{M}^+ - \text{O}_{\text{carboxylate}}$, ont été réalisées (Figures 5.10 et 5.11). Ces cartes permettent de localiser précisément la position du cation par rapport au groupement carboxylate dans l'agrégat. Pour l'exemple de l'agrégat $([\text{AcO}^-, \text{K}^+] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n)$ (Figures 5.10), l'angle θ entre la cation K^+ et le plan OCO du carboxylate varie de 0 à 180° et la différence ($d_1 - d_2$) entre les distances $\text{K}^+ - \text{O}_{\text{carboxylate}}$ varie de 0 pm à presque 225 pm, ce qui montre la grande diversité de structures obtenues au cours des explorations. Au sein d'un même type de paires d'ions (CIP ou SIP), des géométries très différentes peuvent ainsi être identifiées.

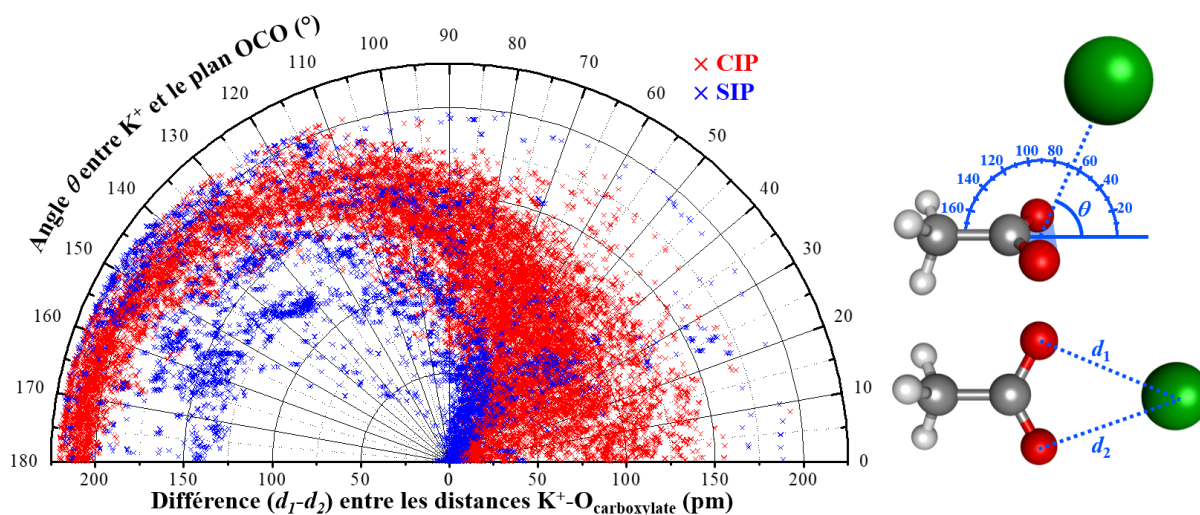


Figure 5.10 – Carte représentant le paysage conformationnel des paires CIP et SIP de l'agrégat $([AcO^-, K^+] \cdot (H_2O)_n)$ en fonction de l'angle θ entre K^+ et le plan OCO du carboxylate et de la différence $(d_1 - d_2)$ entre les distances $K^+ - O_{\text{carboxylate}}$.

En comparant les cartes obtenues pour les différents systèmes, deux groupes peuvent être identifiés, d'une part $([AcO^-, M^+] \cdot (H_2O)_n ; M = Li \text{ et } Na)$ et d'autre part $([AcO^-, M^+] \cdot (H_2O)_n ; M = K, Rb \text{ et } Cs)$. Les deux groupes se distinguent notamment par la proportion de structures SIP obtenues par rapport aux CIP. Cette proportion de SIP est d'environ $\frac{1}{2}$ pour les systèmes avec les cations alcalins de petit rayon ionique et de moins de $\frac{1}{4}$ pour ceux avec les cations de grand rayon ionique. De plus dans les structures CIP, les positions des cations K, Rb et Cs par rapport au carboxylate présentent une plus grande diversité que pour les cations Li et Na (Figures 5.10 et 5.11). Enfin, une majorité des structures SIP des cations de grand rayon ionique présentent une différence de distances proche de zéro.

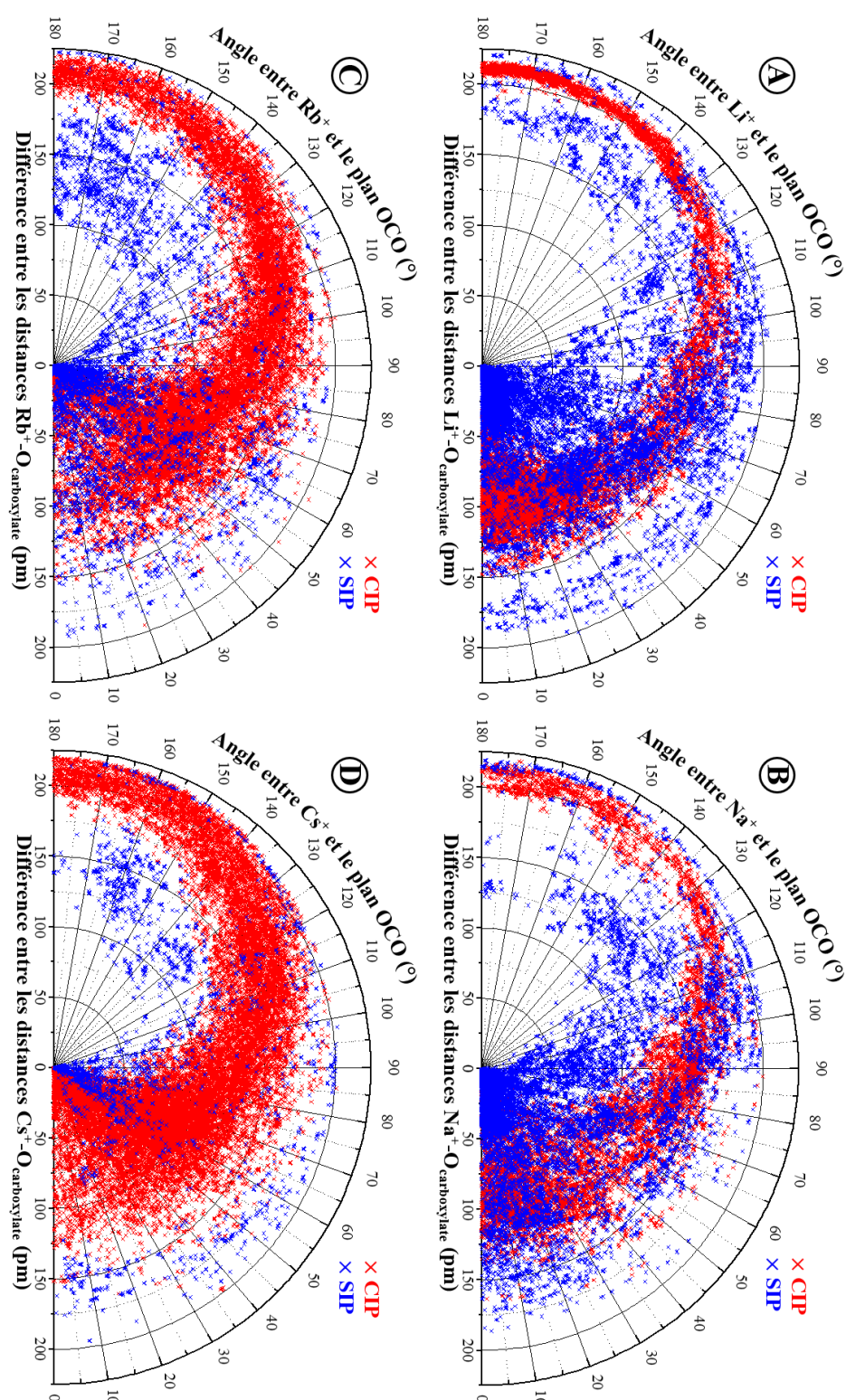


Figure 5.11 – Cartes représentant les paysages conformationnels des paires CIP et SIP des agrégats $([AcO^-, M^+] \cdot (H_2O)_n)$ avec $M = Li, Na, Rb$ et Cs , respectivement (A), (B), (C) et (D), en fonction de l'angle entre M^+ et le plan OCO du carboxylate et de la différence entre les distances $M^+ - O_{\text{carboxylate}}$.

Par la suite, les ensembles CIP et SIP ont été considérés séparément afin de classer plus précisément les structures de chaque type de paires d'ions. En considérant que la signature IR du carboxylate est gouvernée principalement par la position relative du cation par rapport à celui-ci, les structures obtenues ont été analysées, permettant d'identifier des familles spectroscopiques. Cette première analyse ne porte que sur la coordination cation-anion, indépendamment des molécules d'eau en interaction avec la paire d'ions.

Tout d'abord, la distribution des paires CIP a été analysée en fonction de la différence entre les deux distances cation-oxygène du carboxylate (Figure 5.12). Les structures CIP peuvent ainsi être classées en deux familles en fonction de la différence de la distance $M^+-O_{\text{carboxylate}}$. La première famille spectroscopique identifiée est celle des paires bidentates, où le cation interagit avec les deux oxygènes du carboxylate (Figure 5.12). Ces paires correspondent à une différence de distances $M^+-O_{\text{carboxylate}}$ comprises entre 0 pm et ~50 pm. La seconde famille est celle des paires monodentates, où le cation forme une seule interaction non-covalente avec l'un des oxygènes du carboxylate. Ces paires sont caractérisées par une différence entre les distances $M^+-O_{\text{carboxylate}}$ supérieures à ~50 pm. Cette famille monodentate peut également être subdivisée en deux. Entre ~50 pm et ~180 pm, le cation se situe du côté du carboxylate, et au-delà de 180 pm, le cation se rapproche du groupement méthyle (Figure 5.12). Toutefois, la distribution de ces différentes conformations dépend de la nature du cation considéré. Le cas du lithium est relativement différent des autres. Pour ce système ($[\text{AcO}^-, \text{Li}^+] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$), la proportion de conformations bidentates est quasiment nulle par rapport aux monodentates.

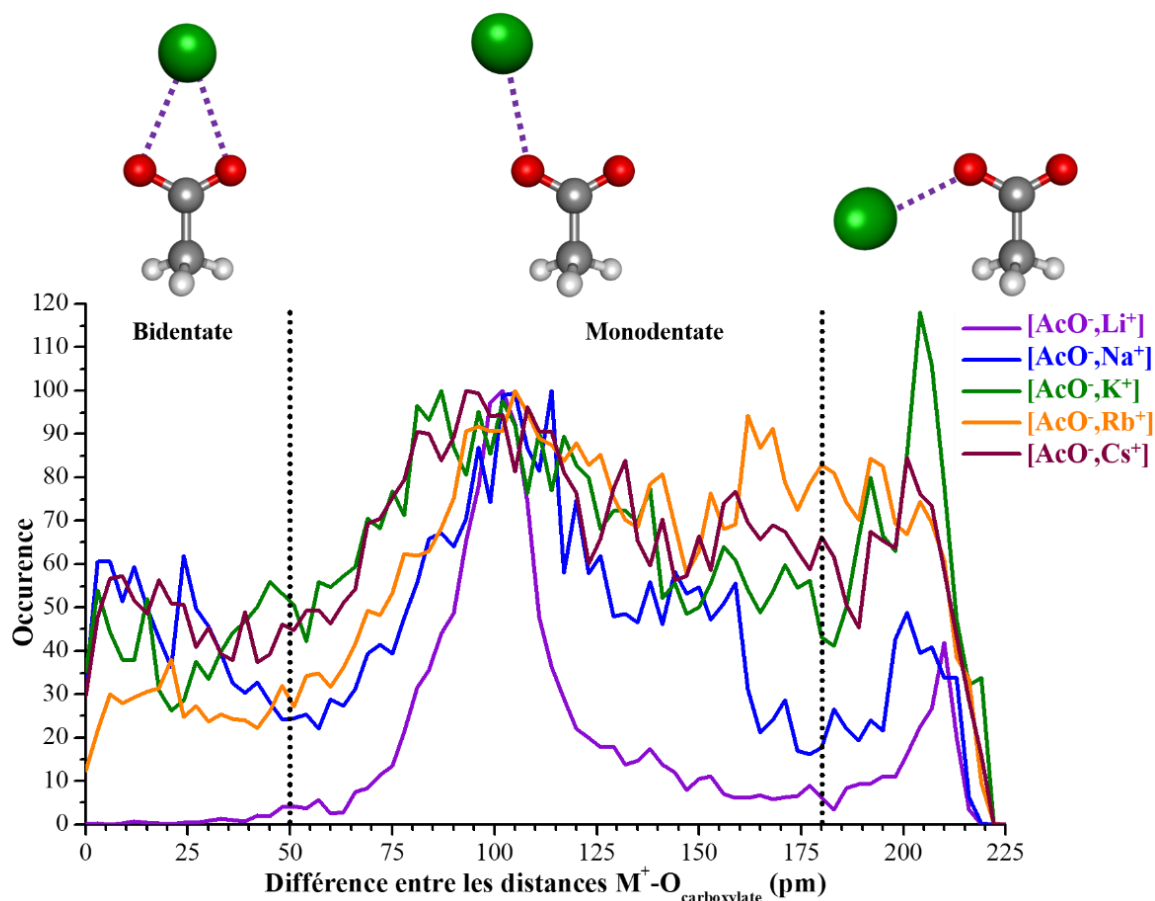


Figure 5.12 – Graphique de la distribution des paires CIP des agrégats $([AcO^-, M^+] \cdot (H_2O)_n)$; $M = Li, Na, K, Rb$ et Cs) en fonction de la différence entre les deux distances $M^+ - O_{carboxylate}$. Les différentes familles spectroscopiques identifiées sont illustrées par un schéma représentatif de la position du cation par rapport au carboxylate.

La distribution des paires CIP a ensuite été étudiée en fonction de l'angle entre le cation M^+ et le plan OCO du carboxylate. La Figure 5.13 montre que cette distribution dépend également de la nature du cation, en particulier dans les cas du lithium et du sodium. Pour ces derniers, le cation est localisé principalement dans le même plan que celui du groupement carboxylate, avec un angle entre les deux inférieurs à 30° centré vers 10° pour le lithium et vers 15° pour le sodium. Le cas de l'acétate de sodium présente un second maximum autour de 90° , pouvant correspondre à une conformation où le cation est hors du plan du carboxylate.

Au contraire, les systèmes avec les cations de la fin de la série des alcalin (K, Rb et Cs) possèdent une distribution relativement similaire (Figure 5.13). Cette distribution est très large avec un maximum autour de 65° , ce qui indique que ces cations se placent principalement hors du plan du carboxylate, mais leur position semble moins localisée que dans les cas du lithium et du sodium.

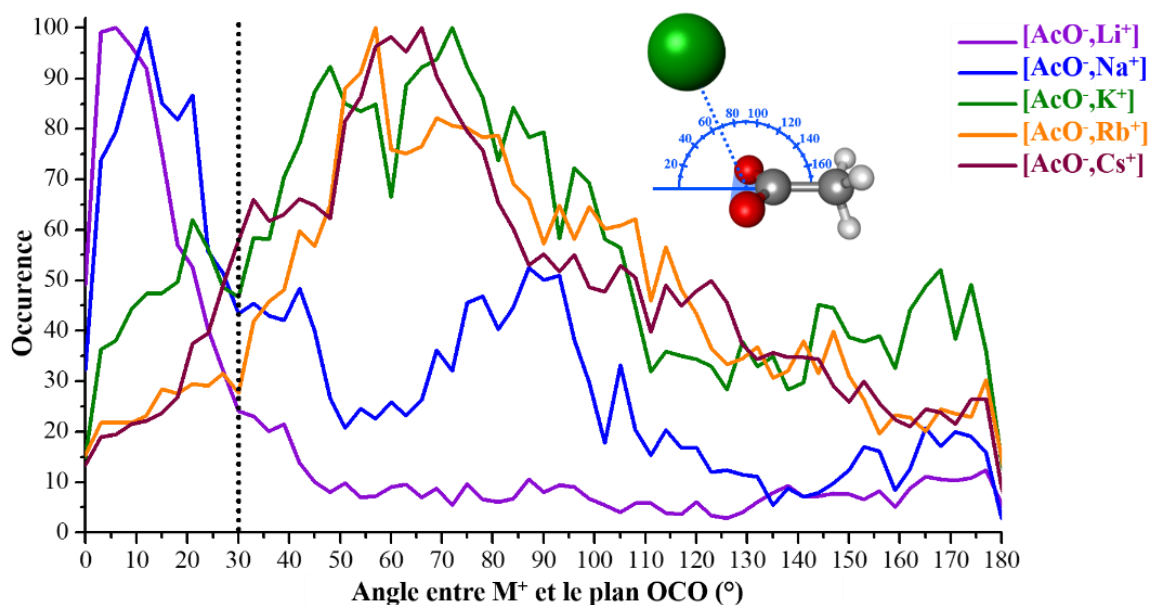


Figure 5.13 – Graphique de la distribution des paires CIP des agrégats $([AcO^-, M^+] \cdot (H_2O)_n)$; $M = Li, Na, K, Rb$ et Cs) en fonction de l'angle entre le cation M^+ et le plan OCO du carboxylate. Le schéma situé à droite illustre la position du cation par rapport au carboxylate en fonction de l'angle considéré.

Pour les paires de type SIP, les nombreuses structures obtenues lors des explorations possèdent des géométries très diverses, ce qui a été mis en évidence sur les cartes présentées précédemment (Figures 5.10 et 5.11). Dans ces structures SIP, le cation interagit avec le carboxylate au travers d'au moins une molécule d'eau, ce qui offre aux ions la possibilité de former plus de conformations différentes par rapport aux paires CIP. Ainsi pour l'ensemble des agrégats étudiés, les distributions des structures en fonction de l'angle entre M^+ et le plan OCO du carboxylate, ou de la différence entre les deux distances $M^+ - O_{\text{carboxylate}}$ ne montrent pas de structures préférentielles sur les conformations des paires SIP (Annexes, Figure A.6), par conséquent, elles ne seront pas détaillées dans ce paragraphe.

Dans l'ensemble des agrégats $([AcO^-, M^+] \cdot (H_2O)_n)$; $M = Li, Na, K, Rb$ et Cs), le nombre de structures issues des explorations est très grand. L'intégralité de ces structures ne peut pas être optimisée au niveau $RI-B97-D3/dhf-TZVPP$ à cause du coût trop important des calculs. De plus, certaines structures obtenues au niveau $AMOEB$ A possèdent des environnements similaires autour du carboxylate. Cependant, le but des explorations menées est de rechercher l'ensemble des structures possibles, afin d'obtenir le plus de signatures spectroscopiques différentes. Ainsi, un échantillonnage a été réalisé pour sélectionner des structures ayant des géométries suffisamment différentes pour chaque type de paires d'ions, et par conséquent, pouvant posséder des signatures spectrales spécifiques. Pour tous les systèmes étudiés, les structures ont été sélectionnées en considérant la position du cation par rapport au carboxylate, ainsi que l'environnement local autour de ce dernier, c'est-à-dire, le réseau de liaisons hydrogènes formées par les molécules d'eau de sa première couche de solvation.

Pour tous les agrégats $([AcO^-, M^+] \cdot (H_2O)_n)$; $M = Li, Na, K, Rb$ et Cs), une vingtaine de structures *AMOEB*A de chaque type de paires d'ions (CIP et SIP) a ainsi été sélectionnée afin d'être réoptimisées au niveau *RI-B97-D3/dhf-TZVPP*. Dans les Figures 5.14 et 5.15, les structures *AMOEB*A sont comparées aux structures *RI-B97-D3/dhf-TZVPP*. Pour les deux types de paires d'ions considérés, des variations sont observées sur la position du cation par rapport au carboxylate après réoptimisation au niveau *RI-B97-D3/dhf-TZVPP*. Ces variations sont de l'ordre de 10 pm pour la différence entre les distances $M^+ - O_{\text{carboxylate}}$ et d'une dizaine de degrés pour l'angle entre le cation et le plan du carboxylate, ce qui est relativement faible pour induire des changements conformationnels susceptibles de modifier les familles spectroscopiques. Le paysage conformationnel des familles spectroscopiques issues de l'exploration au niveau *AMOEB*A, reste ainsi le même que celui après optimisation au niveau *RI-B97-D3/dhf-TZVPP*. Cette réoptimisation a permis de décrire plus précisément les structures sur lesquelles les calculs de fréquences seront menés.

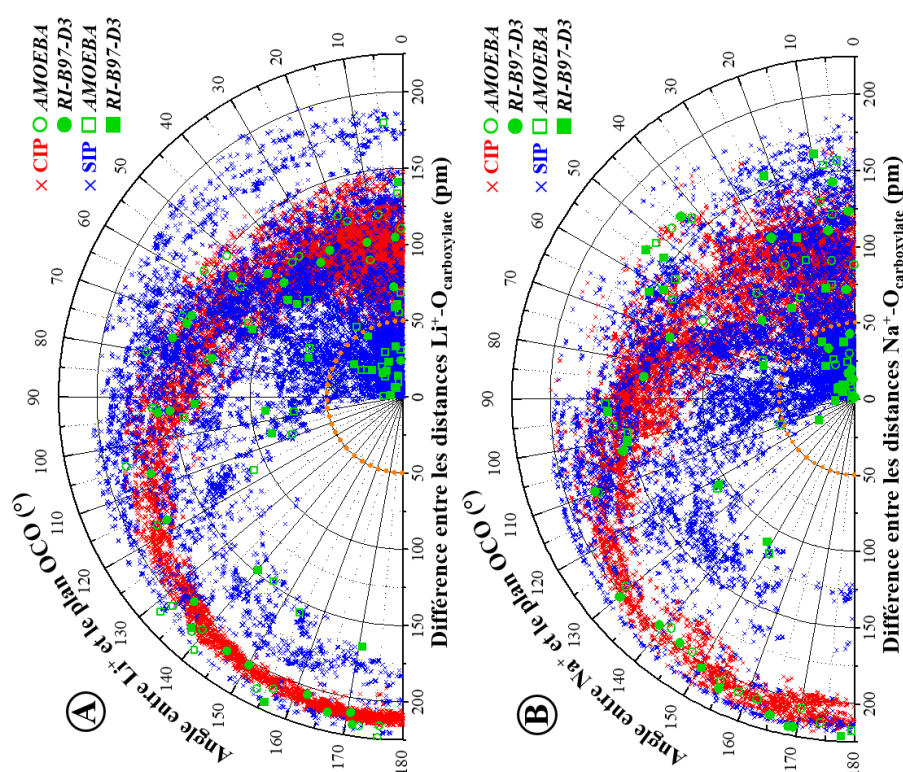


Figure 5.14 – Cartes représentant les paysages conformationnels des paires CIP et SIP des agrégats $([AcO^-, M^+] \cdot (H_2O)_n)$ avec $M = Li$ et Na , respectivement (A) et (B), en fonction de l'angle entre M^+ et le plan OCO du carboxylate et de la différence entre les deux distances $M^+ - O_{\text{carboxylate}}$. Chaque structure CIP et SIP sélectionnée au niveau *AMOEB*A est identifiée respectivement par un cercle et un carré, et la structure correspondante optimisée au niveau *RI-B97-D3/dhf-TZVPP* est représentée respectivement par un disque et un carré plein.

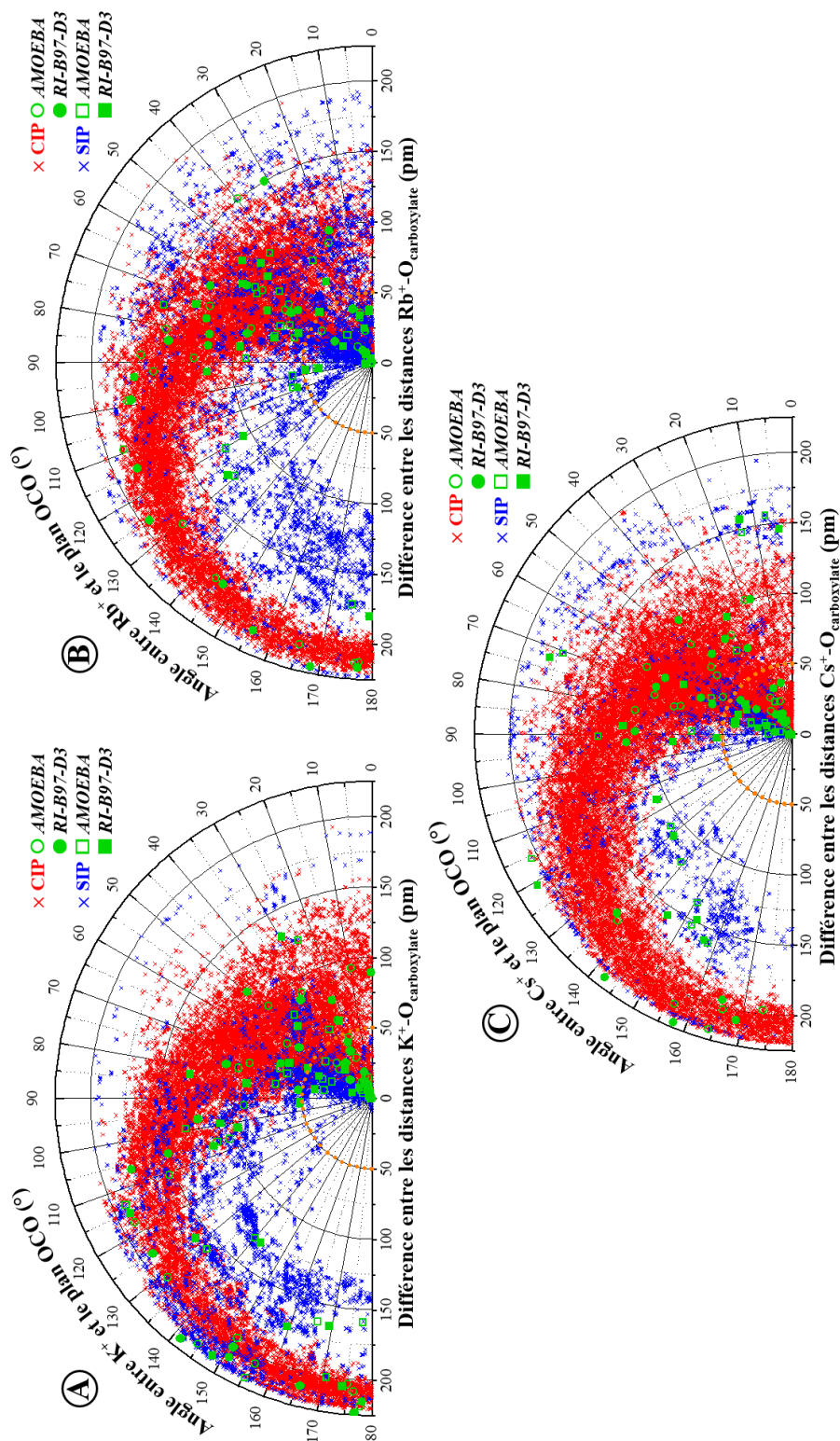


Figure 5.15 – Cartes représentant les paysages conformationnels des paires CIP et SIP des agrégats $([AcO^-, M^+] \cdot (H_2O)_n)$ avec $M = K, Rb$ et Cs , respectivement (A), (B) et (C), en fonction de l'angle entre M^+ et le plan OCO du carboxylate et de la différence entre les deux distances $M^+ - O_{\text{carboxylate}}$. Chaque structure CIP et SIP sélectionnée au niveau AMOEBA est identifiée respectivement par un cercle et un carré, et la structure correspondante optimisée au niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP est représentée respectivement par un disque et un carré plein.

Concernant le cas de l'agrégat $([\text{AcO}^-] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n)$, plus de trente mille structures ont été obtenues suite aux explorations au niveau *AMOEB*A. Ces structures ont été réparties en fonction de leur énergie relative au niveau *AMOEB*A, la référence étant la structure de plus basse énergie. Les structures ayant une énergie relative inférieure à $50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ont ensuite été analysées. Parmi ces structures, plusieurs possèdent des conformations analogues. Afin d'identifier les différentes familles spectroscopiques présentes, l'environnement local autour du carboxylate, c'est-à-dire le réseau de liaisons hydrogène formé avec les molécules d'eau de sa première couche de solvation, a été étudié. Deux paramètres ont été pris en compte : le nombre de molécules d'eau en interaction avec chaque atome d'oxygène du carboxylate (k/l), ainsi que l'orientation relative de ces molécules d'eau par rapport au carboxylate (Annexes, Figure A.9). Cette première analyse a permis d'identifier deux familles principales, notées (3|3) et (3|2), selon le nombre de coordination de chaque atome d'oxygène du carboxylate. Pour chacune de ces familles spectroscopiques, une dizaine de structures a été sélectionnée, en privilégiant les structures les plus différentes les unes par rapport aux autres. Pour finir, la géométrie de ces structures a été réoptimisée au niveau *RI-B97-D3/dhf-TZVPP*, et leurs fréquences harmoniques ont été calculées au même niveau de calcul et corrigées par des facteurs d'échelle dépendants du mode.

5.3.3 Analyse des familles spectroscopiques des paires CIP et SIP

L'analyse des résultats des explorations a permis d'identifier et sélectionner des structures possédant des géométries relativement différentes, et donc potentiellement une signature spectrale spécifique. Pour chaque paire d'ions $([\text{AcO}^-, \text{M}^+] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n)$; $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ et Cs) et l'acétate libre $([\text{AcO}^-] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n)$, les fréquences harmoniques calculées pour les structures sélectionnées ont ensuite été analysées, afin d'identifier plus précisément les familles spectroscopiques. Ces analyses ont mis en évidence que le groupement carboxylate répond principalement à son environnement immédiat, de sorte que les structures ont été classées selon le nombre de coordination de chaque atome d'oxygène du carboxylate, noté respectivement k et l . L'ensemble des structures partageant la même coordination a alors été noté (k/l) , ou $(k[s]l)$ lorsque s ligands parmi les $k + l$ appartiennent simultanément à la première couche de solvation des deux atomes d'oxygène.

Pour l'agrégat contenant l'ion acétate libre (FI), les structures à basse énergie les plus fréquemment trouvées possèdent des coordinations soit (3|3) (47%), soit (3|2) (45%) (Figure 5.16). Très peu (8%) de structures ayant d'autres coordinations, comme (2|2), (4|3), (4|2), (3|1) ou (4[1]3), ont été trouvées. Dans la littérature, les études expérimentales^{35,36} ou théoriques³⁷⁻⁴⁰ réalisées sur la solvation de l'anion acétate obtiennent généralement un nombre de coordination entre $\sim 4,5$ et $\sim 6,6$ pour le groupement carboxylate, avec une prédominance de 3 molécules d'eau par oxygène. Par conséquent, seules les conformations (3|3) et (3|2) ont été considérées par la suite.

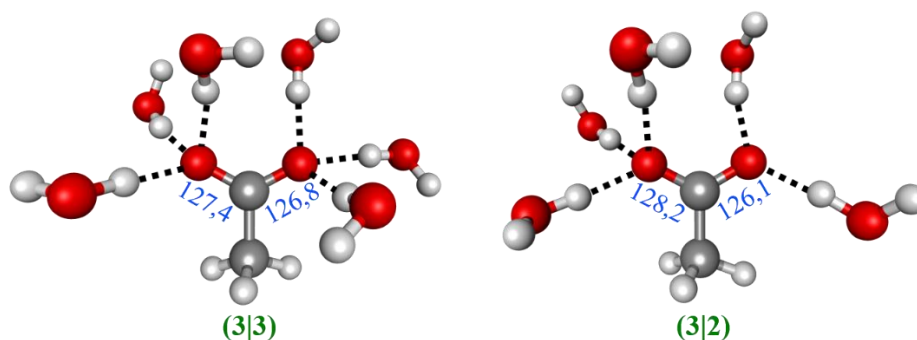


Figure 5.16 – Vues de l'anion acétate entouré de sa première couche de solvation, correspondant aux deux principales familles spectroscopiques identifiés (3|3) et (3|2) pour l'acétate libre, extraits des agrégats optimisés au niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP (Figure 5.8). Les distances moyennes des liaisons C-O sont données en pm.

Les signatures spectrales des familles (3|3) et (3|2) ont été déterminées à partir des fréquences théoriques obtenues pour chaque structure leur appartenant (Annexes, Tableau A.5). Les fréquences moyennes des modes d'élongation symétrique et antisymétrique du carboxylate sont respectivement de 1432 et 1559 cm^{-1} pour la famille (3|3), et de 1420 et 1566 cm^{-1} pour la famille (3|2). Ces signatures spectrales sont relativement différentes. L'écart entre les fréquences des modes d'élongation $(\text{CO}_2)^{\text{sym}}$ et $(\text{CO}_2)^{\text{anti}}$ déterminé pour la famille (3|3) est plus faible que celui de (3|2). Un écart $\Delta\nu(\text{CO}_2)$ relativement faible est en effet attendu lorsque le groupement carboxylate possède un environnement symétrique (3|3), où les liaisons C-O sont équivalentes, alors qu'un cas asymétrique (3|2) entraînerait un caractère plus prononcé entre liaison simple ou double des liaisons C-O (Figure 5.16), et donc un écart $\Delta\nu(\text{CO}_2)$ plus important.

En considérant la distribution des familles fournie par les explorations conformationnelles, les fréquences moyennes des modes d'élongation symétrique $(\text{CO}_2)^{\text{sym}}$ et antisymétrique $(\text{CO}_2)^{\text{anti}}$ des ions acétate libres sont respectivement calculées à 1427 et 1562 cm^{-1} . Compte tenu de l'erreur attendue sur les fréquences $\nu(\text{CO}_2)^{\text{sym}}$ et $\nu(\text{CO}_2)^{\text{anti}}$ pour cette méthode, respectivement ± 15 et ± 5 cm^{-1} (Chapitre 2, paragraphe 2.), et de la nature seulement qualitative de la distribution théorique des familles, ces fréquences théoriques s'accordent assez bien avec les valeurs estimées précédemment pour l'acétate libre (1415 et 1552 cm^{-1}) à partir des positions des bandes des spectres IR-TF des solutions d'acétate d'alcalins extrapolées à 0 M (Figure 5.6). Bien que d'autres modes de faible intensité soient actifs dans cette région spectrale et que les effets de température ne soient pas pris en compte par cette approche théorique, l'accord global entre l'ensemble des données expérimentales et théoriques est satisfaisant à faible concentration. L'intensité relative et les largeurs théoriques (σ) des deux bandes se comparent raisonnablement bien à l'expérience, néanmoins une sous-estimation de l'intensité relative de la bande antisymétrique est à noter (Annexes, Tableau A.5).

Concernant les agrégats contenant une paire d'ions $([\text{AcO}^-, \text{M}^+] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n ; \text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ et $\text{Cs})$, plusieurs familles de conformations ont été identifiées en considérant le nombre de ligands sur chacun des oxygènes du carboxylate, ainsi que le nombre de molécules d'eau partagées

avec le cation pour les paires de type SIP. Les structures CIP et SIP ont ainsi été classées selon une nomenclature basée sur celle des ions acétates libres (FI). Pour les paires CIP, les conformations bidentates, en considérant le ligand acétate vis-à-vis de la complexation du cation, sont identifiées par la notation $(k[\underline{s}]l)$, où \underline{s} indique que le cation fait partie des s ligands formant une interaction non-covalente avec chacun des oxygènes du carboxylate. Dans les conformations monodentates, notées $(\underline{k}|l)$ ou $(k|\underline{l})$, le cation fait partie des ligands \underline{k} ou \underline{l} . Pour les paires SIP, la notation ${}^a(k|l)^b$ est utilisée pour définir les conformations, où a des k (respectivement b des l) molécules d'eau appartiennent également à la première couche de solvatation du cation.

Pour l'ensemble des paires d'ions étudiées, les structures sélectionnées ont permis de définir huit familles spectroscopiques principales (Figure 5.17), dont quatre de type SIP : ${}^1(3|3)^0$, ${}^1(3|3)^1$, ${}^1(3|2)^0$ et ${}^0(3|2)^1$, et quatre de type CIP : $(\underline{3}|3)$, $(3|\underline{1}3)$, $(\underline{3}|2)$ et $(3|\underline{2})$. Dans le cas particulier de la paire $[\text{AcO}^-, \text{Li}^+]$, aucune structure ayant une conformation bidentate $(3|\underline{1}3)$ n'a été trouvée lors des explorations, cependant une quatrième famille de conformation monodentate, notée $(\underline{2}|2)$, a été identifiée (Annexes, Figure A.6). Pour tous les systèmes $([\text{AcO}^-, \text{M}^+] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n; \text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb} \text{ et } \text{Cs})$, les fréquences moyennes des modes d'élongation symétrique et antisymétrique du carboxylate ont été calculées pour chaque structure sélectionnée, puis classées selon la famille spectroscopique CIP et SIP auxquelles elles appartiennent (Annexes, Tableaux de A.6 à A.10).

Le Tableau 5.2 présente les fréquences moyennes déterminés pour chaque famille spectroscopique à partir des structures sélectionnées. Plusieurs tendances peuvent être observées en comparant les familles de coordination $(3|3)$ et $(3|2)$. Quel que soit le type de paires considéré (CIP ou SIP), les fréquences des modes d'élongation $(\text{CO}_2)^{\text{sym}}$ et $(\text{CO}_2)^{\text{anti}}$ obtenues pour les familles $(3|2)$ sont respectivement plus rouge ($\sim 10 \text{ cm}^{-1}$) et plus bleu ($\sim 10 \text{ cm}^{-1}$) que celles des familles $(3|3)$. L'écart $\Delta\nu(\text{CO}_2)$ entre ces deux modes d'élongation est ainsi plus grand pour les familles $(3|2)$ que les $(3|3)$. Ce comportement du carboxylate en fonction de la coordination de ces oxygènes est similaire à celui mis en évidence précédemment dans le cas de l'acétate libre (FI). Les deux formes mésomères du groupement carboxylate peuvent être associés à l'environnement symétrique dans les conformations $(3|3)$ et asymétrique dans les conformations $(3|2)$. Dans les paires de type CIP, le cation peut alors être considéré comme un ligand remplaçant l'une des molécules d'eau de la première couche solvatation du carboxylate. Par ailleurs, toutes les familles $(3|3)$ SIP ont des signatures relativement similaires, de même pour les familles $(3|2)$ SIP (Tableau 5.2), ce qui indique que le nombre molécules d'eau partagées entre le cation et les oxygènes du carboxylate, ainsi que la position du cation ont peu d'influence sur la signature de ces conformations, relativement à la précision de l'approche utilisée. Au contraire pour les familles $(3|2)$ de type CIP, la position du cation par rapport à la coordination du carboxylate induit des variations de l'ordre de 10 cm^{-1} sur chaque mode d'élongation entre les familles $(\underline{3}|2)$ et $(3|\underline{2})$ (Tableau 5.2), ce qui suggère que la substitution d'une molécule d'eau par le cation induit des effets spectroscopiques dépendants de la nature du cation.

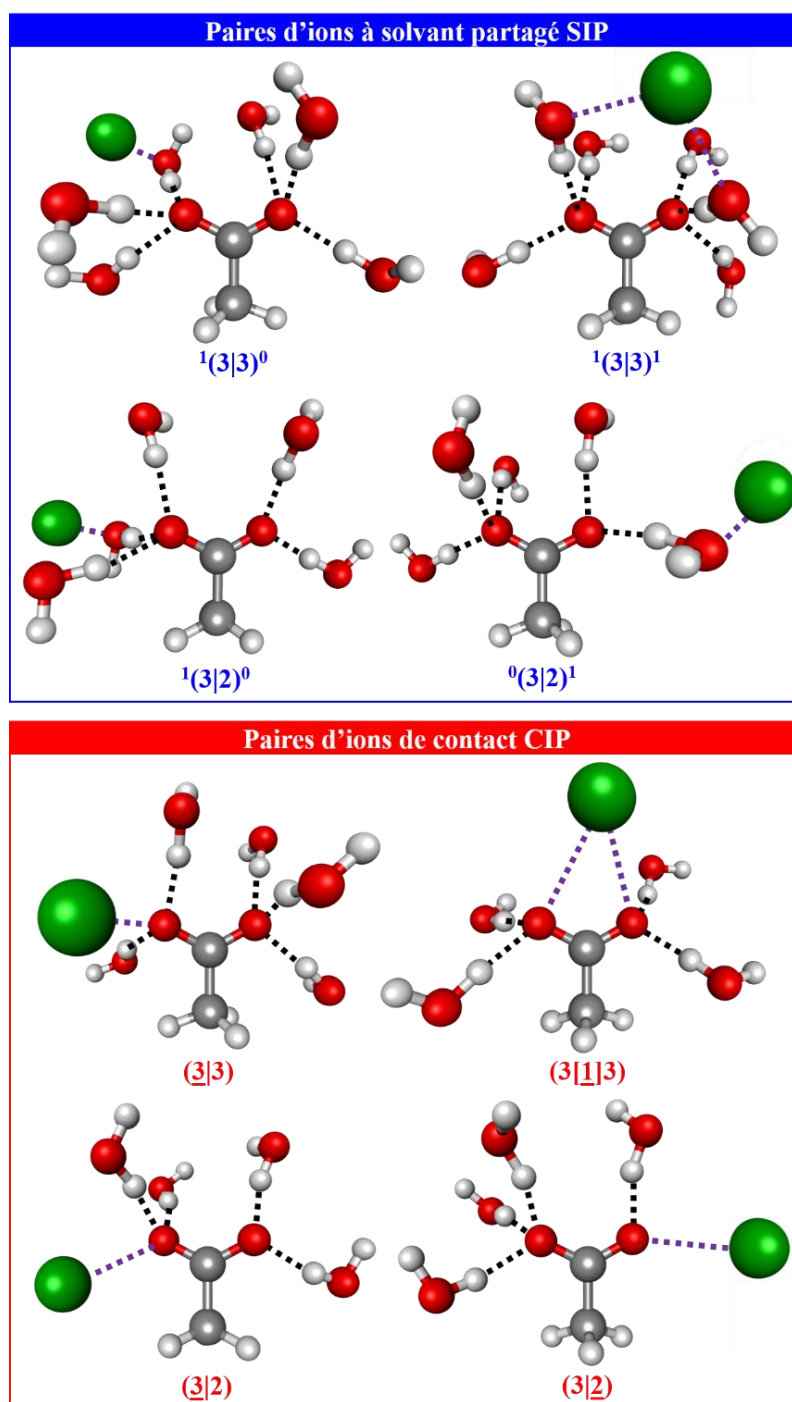


Figure 5.17 – Vues de l'anion acétate entouré de sa première couche de solvation, correspondant aux principales familles spectroscopiques identifiées pour les paires d'ions extraits des agrégats $[AcO^-, M^+](H_2O)_n$; $M = Li, Na, K, Rb$ et Cs) optimisés au niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP.

Tableau 5.2 – Tableau présentant les fréquences harmoniques moyennes des modes d'élongation symétrique et antisymétrique du carboxylate de chaque famille spectroscopique identifiée pour les agrégats $[AcO^-, M^+](H_2O)_n$; $M = Li, Na, K, Rb$ et Cs , calculées au niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP et corrigées par des facteurs d'échelle dépendants du mode. Les écarts-types (σ) sont également donnés pour chaque famille spectroscopique.

	[AcO ⁻ ,Li ⁺]		[AcO ⁻ ,Na ⁺]		[AcO ⁻ ,K ⁺]		[AcO ⁻ ,Rb ⁺]		[AcO ⁻ ,Cs ⁺]	
	(CO ₂ ⁻) ^{sym} (σ) (cm ⁻¹)	(CO ₂ ⁻) ^{anti} (σ) (cm ⁻¹)	(CO ₂ ⁻) ^{sym} (σ) (cm ⁻¹)	(CO ₂ ⁻) ^{anti} (σ) (cm ⁻¹)	(CO ₂ ⁻) ^{sym} (σ) (cm ⁻¹)	(CO ₂ ⁻) ^{anti} (σ) (cm ⁻¹)	(CO ₂ ⁻) ^{sym} (σ) (cm ⁻¹)	(CO ₂ ⁻) ^{anti} (σ) (cm ⁻¹)	(CO ₂ ⁻) ^{sym} (σ) (cm ⁻¹)	(CO ₂ ⁻) ^{anti} (σ) (cm ⁻¹)
¹ (3 3) ⁰	1422 (4)	1554 (6)	1426 (5)	1554 (9)	1427 (4)	1557 (8)	1427 (6)	1555 (6)	1424 (9)	1556 (5)
¹ (3 3) ¹	1427 (5)	1554 (8)	1427 (9)	1557 (7)	1428 (7)	1553 (9)	1430 (5)	1562 (6)	1425 (8)	1558 (8)
¹ (3 2) ⁰	1419 (9)	1568 (6)	1419 (11)	1566 (3)	1420 (9)	1571 (9)	1420 (12)	1569 (12)	1422 (6)	1570 (8)
⁰ (3 2) ¹	1425 (5)	1566 (7)	1415 (7)	1563 (10)	1418 (7)	1566 (6)	1417 (10)	1567 (12)	1418 (12)	1567 (10)
(3 3)	1427 (7)	1557 (8)	1429 (10)	1553 (6)	1424 (4)	1556 (2)	1426 (6)	1555 (8)	1422 (3)	1558 (7)
(3 1 3)	-	-	1424 (11)	1558 (6)	1422 (8)	1563 (4)	1423 (9)	1557 (4)	1424 (5)	1560 (7)
(3 2)	1419 (7)	1576 (8)	1429 (7)	1568 (10)	1428 (7)	1571 (4)	1424 (12)	1574 (11)	1425 (4)	1571 (7)
(3 2)	1425 (7)	1562 (5)	1419 (10)	1572 (13)	1413 (4)	1583 (11)	1415 (11)	1583 (10)	1408 (7)	1585 (7)
(2 2)	1423 (8)	1575 (4)	-	-	-	-	-	-	-	-

Afin de mettre en évidence cette corrélation entre la géométrie du carboxylate et sa signature vibrationnelle, en fonction de la coordination de ses deux oxygènes, la Figure 5.18 présente la position des bandes d'élongation symétrique (CO₂⁻)^{sym} et antisymétrique (CO₂⁻)^{anti} en fonction de la distance minimale entre l'atome de carbone du carboxylate et l'un de ces deux atomes d'oxygène. Ces valeurs correspondent aux valeurs moyennes calculées pour chaque famille spectroscopique, à partir de l'ensemble des structures qui les composent.

D'un point de vue global, les bandes d'élongation (CO₂⁻)^{sym} et (CO₂⁻)^{anti} se déplacent progressivement lorsque la distance minimale C-O diminue, respectivement vers les plus faibles et vers les plus grands nombres d'ondes, ce qui démontre une nouvelle fois la relation entre la géométrie du carboxylate et sa signature vibrationnelle. Sur la Figure 5.18, deux groupes peuvent être identifiés par rapport aux familles (3|3) et (3|2) de l'acétate libre (symbole étoile). Indépendant du type de paires d'ions (CIP ou SIP), toutes les familles (3|3) (rouge et orange) de l'ensemble des paires d'ions étudiées sont alignées à proximité de la famille (3|3) de l'acétate libre, et réciproquement pour les familles (3|2) (bleu et vert), ce qui montre que ces variations de la distance C-O sont bien corrélées à la coordination du carboxylate. Par contre, si les distances minimales des familles symétriques (rouge et orange) sont relativement proches et de part et d'autre de la distance de l'acétate libre (étoile rouge), celles des familles asymétriques (bleu et vert) sont beaucoup plus dispersées autour de la distance de l'acétate libre (étoile bleue) et notamment celle des cations de grand rayon ionique.

Ces résultats confirment que la coordination de chaque oxygène du carboxylate a une influence sur sa géométrie, et par conséquent sa signature spectrale.

Au début des années 1980, Deacon et Phillips ont formulé des principes pour déterminer le type de liaison entre un anion de carboxylate et une espèce contenant un ou plusieurs métaux.⁴¹ Plus précisément, ils ont examiné les vibrations symétrique $(\text{CO}_2^-)^{\text{sym}}$ et antisymétrique $(\text{CO}_2^-)^{\text{anti}}$ du groupement carboxylate dans des complexes acétate par spectroscopie IR, et étudié comment l'écart $\Delta\nu(\text{CO}_2^-)$ entre ces deux modes de vibration varie en fonction du type d'appariement. Les auteurs ont proposé que, pour les conformations monodentates, $\Delta\nu(\text{CO}_2^-)$ augmente par rapport à l'acétate libre (FI), et $\Delta\nu(\text{CO}_2^-)$ diminue dans le cas des conformations bidentates. Ces principes de Deacon et Phillips ont été largement utilisés dans la littérature (plus de 3000 citations). Afin de valider ces principes, Franks *et al.* ont plus récemment étudié la spectroscopie IR des paires d'ions acétate-métal en solution par modélisation *ab initio*.⁸ Dans leur étude théorique, seules les paires CIP monodentates et bidentates ont été considérées, et le solvant a été modélisé uniquement par un modèle de solvant continu. Les résultats de cette étude ont permis aux auteurs de valider théoriquement les principes formulés par Deacon et Phillips. Toutefois, ils ont démontré que les changements de $\Delta\nu(\text{CO}_2^-)$ sont principalement dus aux variations de la longueur des liaisons C-O et de l'angle $\widehat{\text{OCO}}$ du carboxylate. Ces changements de géométrie seraient liés au type d'appariement : dans les conformations monodentates, l'une des liaisons C-O est plus courte que l'autre, tandis que dans les conformations bidentates, la longueur des deux liaisons C-O est équivalente. Franks *et al.* ont conclu que les changements de signature du carboxylate se produisent principalement en raison de la façon dont ce dernier est apparié avec le cation, ce qui modifie les longueurs de liaison carboxylate C-O.

Notre étude confirme les résultats obtenus par Franks *et al.* et les complète, avec une description plus précise de la coordination du carboxylate par le cation et les molécules de solvant explicites. La signature du carboxylate ne dépend pas uniquement du type d'appariement avec le cation (monodentate ou bidentate), mais l'ensemble de sa première couche de solvation doit être considéré. Plus l'environnement du groupement carboxylate est asymétrique, plus l'écart $\Delta\nu(\text{CO}_2^-)$ est grand (Figure 5.18). En comparant les différentes paires d'ions étudiées pour une même famille, la distance C-O varie en fonction de la nature du cation, notamment dans le cas des familles (3|2), ce montre une nouvelle fois que la signature du carboxylate dépend également de la nature du ligand, ici le cation.

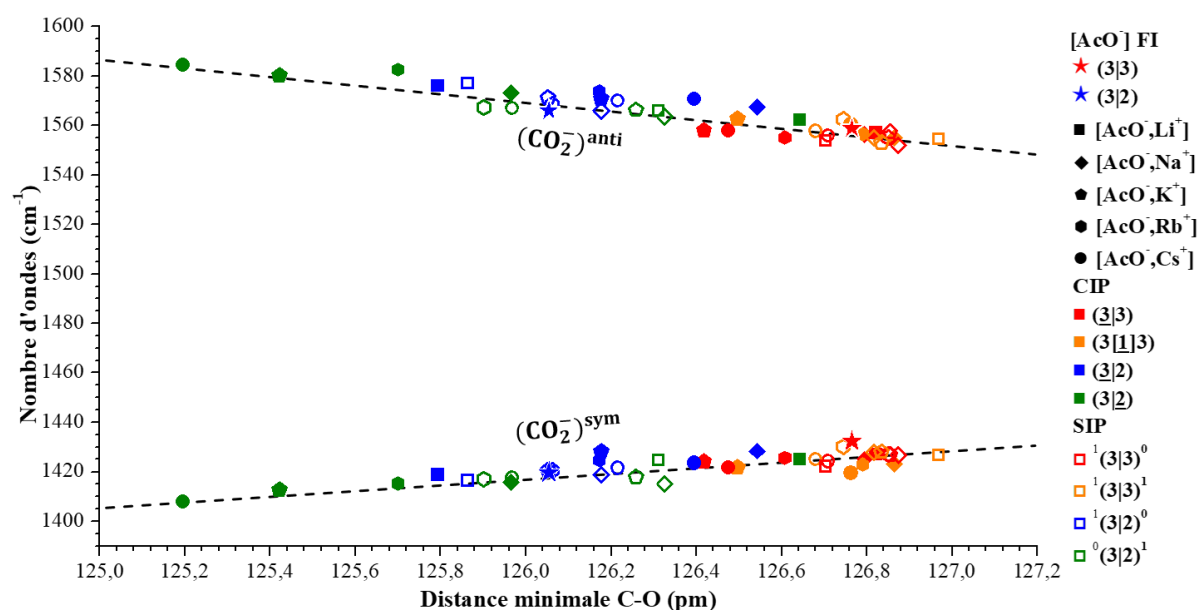


Figure 5.18 – Graphique présentant la position moyenne des bandes d'élongation symétrique $(CO_2)^{sym}$ et antisymétrique $(CO_2)^{anti}$ en fonction de la distance minimale moyenne entre l'atome de carbone du carboxylate et l'un de ces deux atomes d'oxygène, déterminé pour l'ensemble des familles spectroscopiques de chacun des systèmes étudiés en agrégat.

La même analyse a été réalisée sur les paires d'ions étudiées précédemment en phase gazeuse, ainsi que l'acétate libre (Figure 5.19). L'ensemble paires d'ions considérées possèdent des conformations bidentates O-O. La Figure 5.19 montre qu'en phase gazeuse la sonde spectroscopique carboxylate a un comportement analogue à ceux en solution, la corrélation entre la géométrie du carboxylate et sa signature spectrale est retrouvée. Il est à noter que les données pour la bande $(CO_2)^{anti}$ des paires $([AcO^-, M^{2+}]; M = Ca \text{ et } Ba)$ possédant un cation divalent s'accordent relativement bien avec celles des autres systèmes. En comparant l'acétate non-complexé aux paires d'ions, l'écart $\Delta\nu(CO_2^-)$ est beaucoup plus faible dans les paires bidentates ($< 200 \text{ cm}^{-1}$) que dans le cas de l'acétate libre ($\sim 285 \text{ cm}^{-1}$), ce qui vérifie les principes de Deacon et Phillips. Pour un système donné, la distance C-O diminue lorsque le rayon ionique du cation augmente, et par conséquent l'écart $\Delta\nu(CO_2^-)$ augmente, ce qui démontre que la nature du ligand influence la position des bandes d'élongation $(CO_2)^{sym}$ et $(CO_2)^{anti}$. Toutefois, cet effet de taille du cation sur la signature du carboxylate ne semble plus s'appliquer au-delà du potassium dans la série des alcalins (Figure 5.19).

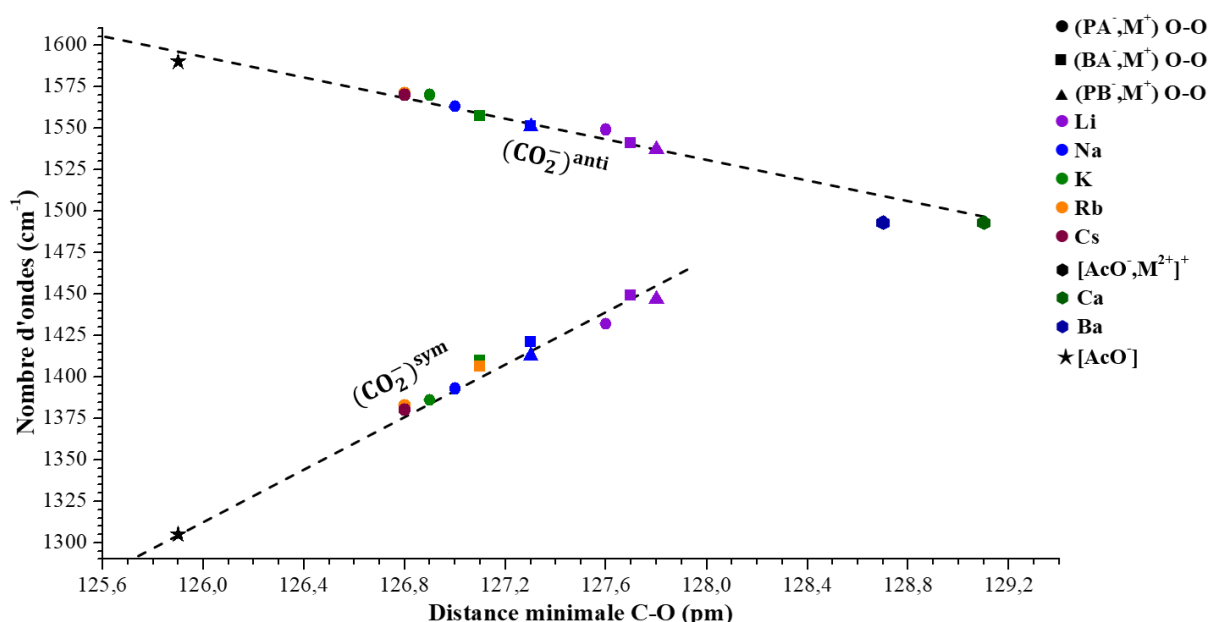


Figure 5.19 – Graphique présentant la position des bandes d'élongation symétrique $(\text{CO}_2^-)^{\text{sym}}$ et antisymétrique $(\text{CO}_2^-)^{\text{anti}}$ en fonction de la distance minimale entre l'atome de carbone du carboxylate et l'un de ces deux atomes d'oxygène, déterminé pour l'ensemble des conformations bidentates O-O des paires d'ions étudiées en phase gazeuse. Les fréquences des modes d'élongation $(\text{CO}_2^-)^{\text{sym}}$ et $(\text{CO}_2^-)^{\text{anti}}$ de l'ion acétate sont extraites de l'étude de Steill et Oomens¹³

Dans leur étude, Franks *et al.* ont également remarqué que les charges partielles des atomes du groupement carboxylate affectent la position ses modes d'élongation.⁸ La charge portée par les atomes d'oxygène du carboxylate a été calculée par une analyse NBO au niveau *RI-B97-D3/dhf-TZVPP* pour l'ensemble des structures sélectionnées des agrégats étudiés. L'écart moyen $\Delta\nu(\text{CO}_2^-)$ entre les fréquences des modes d'élongation $(\text{CO}_2^-)^{\text{sym}}$ et $(\text{CO}_2^-)^{\text{anti}}$ pour chaque famille de conformation de l'ensemble des systèmes étudiés a été analysé en fonction de la différence de charge moyenne $\Delta q(\text{O})$ entre les deux atomes d'oxygène du carboxylate (Figure 5.20). Il est à noter que l'évolution des fréquences a également été analysée en fonction de la charge moyenne portée par les atomes d'oxygène du carboxylate mais aucune tendance précise n'a pu être mise en évidence pour le moment (Annexes, Figure A.10). La différence de charge $\Delta q(\text{O})$ permet de mettre évidence la relation entre d'éventuelles différences de polarisation entre les deux liaisons C-O du carboxylate par son environnement, et sa signature spectrale. En effet, la Figure 5.20 montre que plus la différence de charge $\Delta q(\text{O})$ est grande, plus l'écart $\Delta\nu(\text{CO}_2^-)$ augmente. De nouveau, deux groupes de famille de conformations se distinguent indépendamment du type d'appariement (Figure 5.20). D'un côté, les familles (3|3) présentent des différences de charge $\Delta q(\text{O})$ assez faibles ($< 0,04$ e, zone rouge), ce qui montre que la polarisation du carboxylate est relativement équivalente sur ses deux liaisons C-O. D'un autre côté dans les familles (3|2), où la coordination des oxygènes est différente, la différence $\Delta q(\text{O})$ varie entre à 0,04 et 0,08 e (Figure 5.20, zone bleue). Ces différences de charge entre les deux oxygènes du carboxylate sont significativement plus élevées par rapport aux familles

(3|3), ce qui indique que dans les familles (3|2) les liaisons C-O du carboxylate ne sont pas polarisées de la même façon.

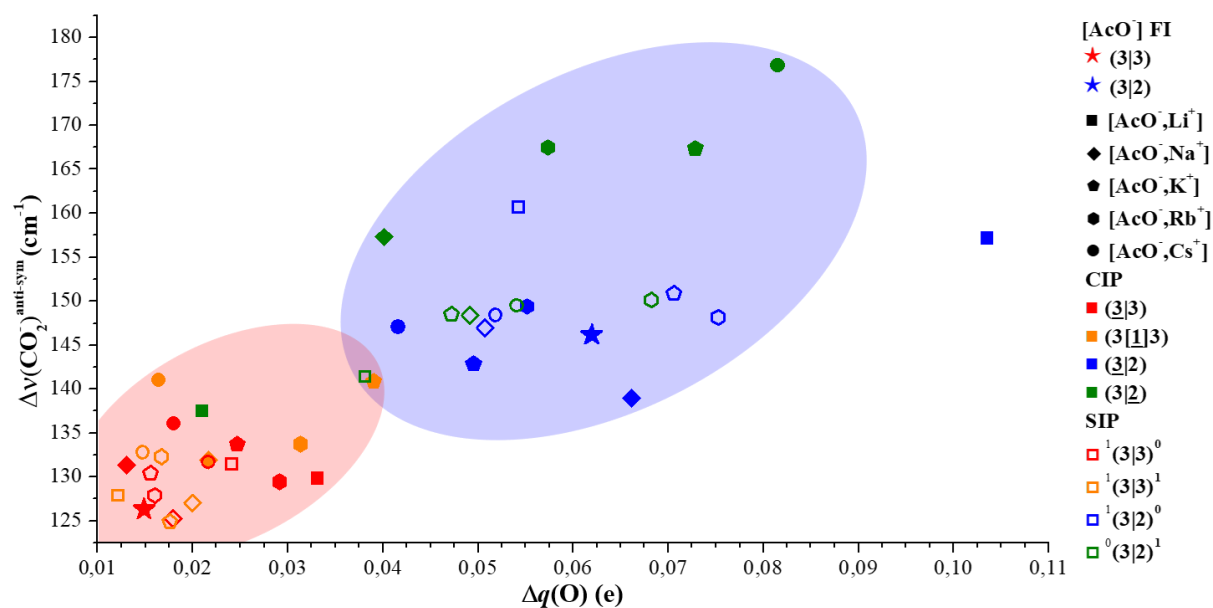


Figure 5.20 – Graphique présentant l'écart $\Delta\nu(\text{CO}_2^-)$ entre les fréquences des modes d'élongation symétrique $(\text{CO}_2^-)^{\text{sym}}$ et antisymétrique $(\text{CO}_2^-)^{\text{anti}}$ en fonction de la différence de charge $\Delta q(\text{O})$ entre les deux atomes d'oxygène du carboxylate, déterminées par une analyse NBO au niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP, pour l'ensemble des familles spectroscopiques de chacun des systèmes étudiés en agrégat.

Par ailleurs, les données des familles (3|2) CIP sont relativement dispersées par rapport à la famille (3|2) de l'acétate libre (étoile bleue) en fonction de la nature du cation, notamment dans le cas du lithium (Figure 5.20). Ces cas extrêmes permettent de discuter de l'influence du cation sur le carboxylate. Dans la famille (3|2) CIP (bleu), les paires avec les cations Li et Na sont du côté des $\Delta q(\text{O})$ les plus élevées par rapport à l'acétate libre, alors que ceux avec les cations K, Rb et Cs de l'autre côté. En considérant que la formation de paires CIP en solution correspond à une substitution d'une molécule d'eau par un cation, ces résultats suggèrent que les cations Li et Na polarisent la liaison C-O plus fortement qu'une molécule d'eau. Au contraire, les cations K, Rb et Cs semblent avoir moins d'influence sur la polarisation des liaisons C-O du carboxylate que la molécule d'eau. Dans le cas de la famille (3|2) CIP, les positions des systèmes par rapport à l'acétate libre sont inversées (Figure 5.20). La famille (3|2) CIP du système $[\text{AcO}^-, \text{Li}^+]$ ne se trouve pas dans la zone bleue des familles (3|2), mais dans la zone correspondant aux familles (3|3) (zone rouge), ce qui indique que dans cette conformation (3|2) la polarisation de la liaison C-O induite par le lithium est équivalente à celle induite par deux molécules d'eau. À partir de ces résultats, les cations de la série des alcalins peuvent être classés selon leur capacité à polariser la liaison C-O du carboxylate en prenant la molécule d'eau comme référence : la capacité de Li est équivalente à deux molécules d'eau, celle de Na à une molécule d'eau, et celle de K, Rb et Cs est plus faible qu'une molécule d'eau. Ce résultat est

en accord avec la loi empirique de Collins « *The law of matching water affinity* » (Chapitre 1, paragraphe 1.1.2).⁴² Par ailleurs, cela montre qu'il est difficile de suivre les phénomènes d'appariement par spectroscopie IR, en particulier dans le cas de l'acétate de sodium où l'effet du cation sodium sur le carboxylate est le plus comparable à celui d'une molécule d'eau.

5.4 Comparaison des données théoriques aux spectres expérimentaux en solution

L'étude menée en solution a mis en évidence des variations spectrales avec la concentration attribuées à la formation des différents types de paires d'ions en solution, correspondant à un transfert de population des ions libres vers les paires SIP et CIP (paragraphe 5.2). Dans l'objectif d'expliquer les variations de la signature du carboxylate observées sur les spectres expérimentaux et identifier les familles de paires d'ions, les fréquences moyennes obtenues pour les familles (3|3) et (3|2) de l'acétate libre (FI) (paragraphe 5.3.3) ont été comparées à celles déterminées pour les familles spectroscopiques SIP et CIP des différents systèmes considérés (Tableau 5.3).

Pour tous les systèmes étudiés en solution ($[\text{AcO}^-, \text{M}^+]_{\text{aq}}$; $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ et K), l'analyse des spectres IR-TF a montré que la *FHWM* des deux bandes d'élongation du carboxylate augmente avec la concentration en ions (Figure 5.7), ce qui a été attribué à la formation de paires d'ions. Dans un premier temps, seuls les effets de substitution d'une molécule d'eau par un cation à l'intérieur de chaque famille spectroscopique (3|3) et (3|2) ont été considérés, en faisant l'hypothèse qu'il n'y a pas de transfert de population entre ces familles lors de l'appariement.

À très basse concentration ($\leq 0,25$ M), les ions sont majoritairement libres, puis lorsque la concentration augmente les ions libres (FI) se rapprochent les uns des autres, et forment des paires d'ions de type SIP. Selon les résultats de notre étude théorique, le déplacement vers le rouge constaté expérimentalement sur la bande d'élongation $(\text{CO}_2)^{\text{anti}}$ à faible concentration (< 2 M) peut être attribué à la formation des paires SIP de famille ${}^1(3|3)^0$ et ${}^1(3|3)^1$ à partir d'ions libres (3|3), conduisant à un déplacement vers le rouge de $\nu(\text{CO}_2)^{\text{anti}}$ de 2 à 6 cm^{-1} (Tableau 5.3), ce qui est significatif par rapport à la précision du calcul de fréquence de ce mode $(\text{CO}_2)^{\text{anti}}$ ($\sigma^{\text{anti}} = \pm 5 \text{ cm}^{-1}$, Chapitre 2, paragraphe 2.5.5). Le déplacement expérimental vers le rouge de la bande d'élongation symétrique est également en accord avec la formation de ces conformations, comme le montrent le déplacement des fréquences calculées (Tableau 5.3). Toutefois, l'incertitude sur les fréquences $\nu(\text{CO}_2)^{\text{sym}}$ ($\sigma^{\text{sym}} = \pm 15 \text{ cm}^{-1}$) est relativement élevée par rapport à ces déplacements, il est difficile d'interpréter le déplacement observé pour ce mode aussi sûrement que pour $\nu(\text{CO}_2)^{\text{anti}}$.

Concernant les familles (3|2), les fréquences des modes d'élongation $(\text{CO}_2)^{\text{sym}}$ et $(\text{CO}_2)^{\text{anti}}$ déterminées pour ${}^1(3|2)^0$ et ${}^0(3|2)^1$ sont relativement similaires aux fréquences de la famille (3|2) des FI (Tableau 5.3). La spectroscopie IR peut donc ne pas être très sensible à la formation de SIP à partir des structures (3|2). Ensemble, ces résultats montrent que le déplacement vers le rouge de la signature du carboxylate ($< 2\text{M}$) résulte principalement de la formation des

familles ${}^1(3|3)^0$ et ${}^1(3|3)^1$ SIP à partir d'acétates libres (3|3), correspondant à une substitution d'une molécule d'eau de la deuxième couche de solvation des oxygènes du carboxylate par le cation.

Tableau 5.3 – Tableau présentant le déplacement des fréquences des modes d'élongation $(\text{CO}_2^-)^{\text{sym}}$ et $(\text{CO}_2^-)^{\text{anti}}$ de chaque famille spectroscopique identifiée pour les agrégats $([\text{AcO}^-, \text{M}^+] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n)$; $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ et Cs) par rapport aux fréquences moyennes déterminées pour l'acétate libre respectivement pour les familles (3|3) (1432 et 1559 cm^{-1}) et (3|2) (1420 et 1566 cm^{-1}) au niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP. Les fréquences de la famille (2|2) ont été comparées aux fréquences moyennes déterminées pour l'acétate libre (1427 et 1562 cm^{-1}).

	$(\text{CO}_2^-)^{\text{sym}} (\text{cm}^{-1})$			$(\text{CO}_2^-)^{\text{anti}} (\text{cm}^{-1})$		
	[AcO ⁻ ,Li ⁺]	[AcO ⁻ ,Na ⁺]	[AcO ⁻ ,K ⁺]	[AcO ⁻ ,Li ⁺]	[AcO ⁻ ,Na ⁺]	[AcO ⁻ ,K ⁺]
${}^1(3 3)^0$	-10	-6	-5	-5	-5	-2
${}^1(3 3)^1$	-5	-5	-4	-5	-2	-6
${}^1(3 2)^0$	-1	-1	0	2	0	5
${}^0(3 2)^1$	5	-5	-2	0	-3	0
(3 3)	-5	-3	-8	-2	-6	-3
(3 1 3)	-	-8	-10	-	-1	4
(3 2)	-1	9	8	10	2	5
(3 2)	5	-1	-7	-4	6	17
(2 2)	-4	-	-	13	-	-

À mesure que la concentration augmente jusqu'à 3 M, où les paires CIP doivent être majoritaires, les bandes d'élongation symétrique $(\text{CO}_2^-)^{\text{sym}}$ et antisymétrique $(\text{CO}_2^-)^{\text{anti}}$ se déplacent toujours vers les nombres d'ondes les plus faibles, mais un changement de pente est observé sur le mode d'élongation $(\text{CO}_2^-)^{\text{anti}}$ au-dessus de ~ 2 M (Figure 5.6). Ce ralentissement du déplacement de la bande $(\text{CO}_2^-)^{\text{anti}}$ pourrait résulter d'une part, de l'augmentation continue de la population des familles spectroscopiques induisant un déplacement vers le rouge de $(\text{CO}_2^-)^{\text{anti}}$, tels que (3|3) ou (3|1|3) CIP, et d'autre part, de l'apparition de familles entraînant un déplacement vers le bleu de $(\text{CO}_2^-)^{\text{anti}}$, tels que (3|2) ou (3|2) CIP, ou (2|2) CIP pour $[\text{AcO}^-, \text{Li}^+]_{\text{aq}}$ (Tableau 5.3). Dans le cas de $[\text{AcO}^-, \text{K}^+]_{\text{aq}}$, il est à noter qu'un changement de pente a également été identifié sur le déplacement de la bande $(\text{CO}_2^-)^{\text{sym}}$ (Figure 5.6), ce dernier serait compatible avec la formation de paires d'ions de la famille (3|2) à partir de (3|2) (Tableau 5.3).

Au-dessus de ~ 3 M, des agrégats ioniques plus grands que les paires d'ions devraient également contribuer au spectre IR, mais n'ont pas été étudiés.

Les variations spectrales observées en fonction de la concentration peuvent ainsi être expliquées en considérant la formations des paires d'ions comme la substitution d'une molécule d'eau par un cation dans les familles (3|3) et (3|2). Toutefois, des transferts de population entre les familles (3|3) et (3|2) sont susceptibles de se produire lors de l'appariement.

Pour tous les systèmes, les fréquences calculées indiquent que la transformation de famille (3|3) en (3|2) conduit à l'augmentation de l'écart $\Delta\nu(\text{CO}_2^-)$. Sur les spectres enregistrés au-dessous de ~ 2 M, l'écart $\Delta\nu(\text{CO}_2^-)$ ne varie quasiment pas pour l'ensemble des systèmes étudiés (Figure 5.6), ce qui suggère que les populations relatives des familles (3|3) et (3|2) ne varie pas. Puis au-dessus de ~ 2 M, l'écart $\Delta\nu(\text{CO}_2^-)$ augmente avec la concentration, notamment pour $[\text{AcO}^-, \text{K}^+]_{\text{aq}}$, ce qui suggère un transfert de famille (3|3) en (3|2). Ces résultats montrent que des transferts de population entre les familles (3|3) et (3|2) participent à expliquer les variations spectrales observées en solution, mais semblent être de second ordre.

La comparaison des résultats expérimentaux avec les données théoriques permet ainsi de proposer une attribution des conformations des paires d'ions formées en solution telle que révélée par la spectroscopie vibrationnelle, qui est valable quel que soit la nature du cation. La Figure 5.21 résume cette attribution en fonction de leur concentration en solution, des ions libres jusqu'aux agrégats.

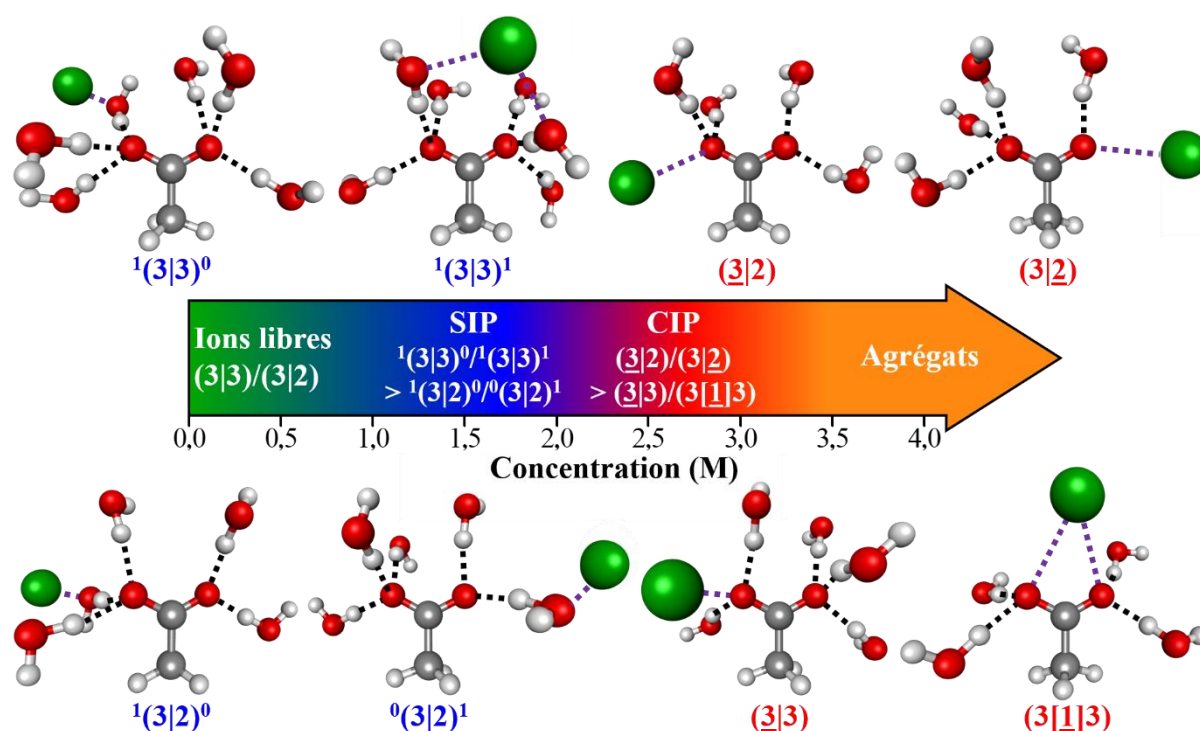


Figure 5.21 – Schéma illustrant l'évolution des conformations formées par les ions en fonction de leur concentration en solution. Les structures de l'anion acétate entouré de sa première couche de solvation correspondant aux différentes familles des paires d'ions sont également représentées.

En conclusion, cette étude théorique a permis d'identifier les conformations de type SIP et CIP les plus compatibles avec les déplacements spectraux observés sur les spectres IR-TF en solution. Ces conformations permettent de mieux appréhender les phénomènes d'appariement des ions acétate et alcalin en solution. L'ensemble de ces résultats illustre comment des données

expérimentales combinées à une approche théorique quantitative en solution fournissent des données de référence qui peuvent être utilisées pour étudier les structures supramoléculaires dans les solutions électrolytiques. Dans le chapitre suivant, une nouvelle technique de spectroscopie des rayons X sera employée, afin de caractériser plus précisément la formation des paires d'ions en solution.

5.5 Caractérisation de paires d'ions par spectroscopie *FZRET* en micro-jet

L'objectif de cette nouvelle étude est de détecter spécifiquement les paires d'ions en solution par une technique expérimentale permettant d'isoler leurs contributions spectrales de celles des ions libres beaucoup mieux que la spectroscopie vibrationnelle. Afin d'y parvenir, des expériences *FZRET* (*Far-Zone Resonant Energy Transfer*) en micro-jet liquide ont été réalisées sur un système modèle. Cette technique *FZRET* récemment développée à la ligne de lumière GALAXIES¹¹ permet de déterminer les distributions de distance à partir de la mesure de l'énergie cinétique des électrons émis (Chapitre 2.4.2), notamment dans des échantillons de gaz ou de solides/poudres.^{43,44} Utilisée en micro-jet liquide, elle offre l'opportunité de mesurer les distances cation-anion, et ainsi documenter la formation de paires d'ions en solution.

Pour notre étude, la paire d'acétate de potassium [AcO⁻,K⁺] a été choisie comme système modèle. Ce système offre plusieurs avantages pour les expériences *FZRET* en micro-jet liquide par rapport aux autres paires d'acétate d'alcalin, notamment sa solubilité élevée dans l'eau (~2,5 kg·L⁻¹),⁴⁵ ce qui permet d'étudier des solutions concentrées (> 2 M).

Dans le cas des paires [AcO⁻,K⁺] en solution, le processus *FZRET* étudié est le suivant (Figure 5.22, gauche). L'atome donneur, l'ion K⁺ [1s²2s²2p⁶3s²3p⁶], est ionisé en couche interne 1s par le rayonnement synchrotron, conduisant à l'ion K²⁺ [1s¹2s²2p⁶3s²3p⁶] où un trou a été créé dans l'orbitale 1s. La notation K²⁺[1s⁻¹] correspondant à cette configuration électronique sera privilégiée dans la suite pour sa légèreté et sa commodité pour le suivi des phénomènes électroniques discutés dans ce chapitre. Ensuite, cet ion K²⁺[1s⁻¹] se relaxe vers un état où le trou en 1s est comblé par un électron venant de la couche 2p, (2p)→(1s) en émettant un rayonnement X. La fluorescence émise par l'atome donneur peut alors être absorbée par un atome accepteur A situé dans son environnement. Dans le cas de l'acétate, deux types d'atomes accepteurs sont disponibles, les deux carbones (C_{carboxylate} et C_{méthyle}) et les deux oxygènes du carboxylate mais, les oxygènes des molécules d'eau absorbent dans la même gamme d'énergie que ces derniers. Par conséquent, le signal *FZRET* a été enregistré dans la gamme d'énergie de l'ionisation 1s des atomes de carbone.

Suite à l'absorption de la fluorescence X émise lors de la relaxation de K²⁺[1s⁻¹], l'atome accepteur est ionisé à son tour en couche interne de carbone accepteur est ionisé à son tour en couche interne 1s, notée dans la suite C(1s). Le champ de Coulomb créé par le trou de l'atome donneur K²⁺ peut alors entraîner un déplacement significatif du potentiel d'ionisation (I_p) de cœur de l'atome accepteur C, si les deux atomes sont suffisamment proches. Le seuil d'ionisation étant sensible au champ électrique, et donc à la distance K⁺-C, la mesure de

l'énergie cinétique des photoélectrons produits lors de l'ionisation de l'atome accepteur donne accès à la distribution des distances K^+ -C des paires d'ions présentes en solution. De façon générale, la fluorescence X émise par un atome donneur $K^{2+}[1s^{-1}]$ peut être absorbée par les atomes de carbone appartenant à la même paire d'ions, mais également par ceux d'une paire ou d'un ion libre éloignés (Figure 5.22, droite). Dans les paires donneur-accepteur suffisamment éloignées, le seuil d'ionisation de l'accepteur n'est pas influencé par le champ électrique induit par le donneur, car le champ créé par $K^{2+}[1s^{-1}]$ est écranté par le solvant. Toutefois, ces paires donneur-accepteur éloignées vont contribuer au signal *FZRET* mesuré. Une connaissance du signal *FZRET* produit par les paires donneur-accepteur éloignées sera donc nécessaire pour en déduire la contribution des paires où le donneur et l'accepteur sont proches, i.e. dans les paires d'ions, par rapport au signal *FZRET* mesuré.

Une étude préalable de la fluorescence X de l'ion $K^{2+}[1s^{-1}]$ et de l'ionisation directe de C(1s) de l'acétate a été réalisée, afin d'interpréter les expériences *FZRET* menées sur l'acétate de potassium $[AcO^-, K^+]$ en micro-jet liquide.

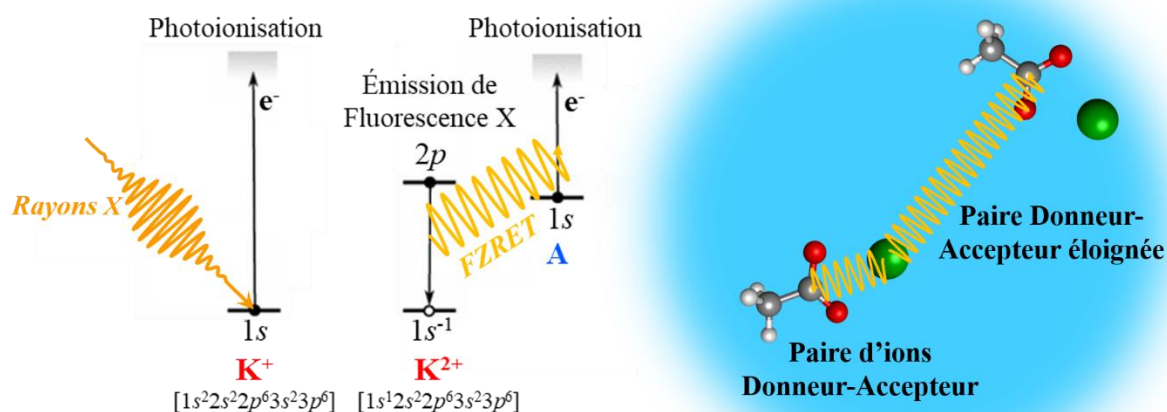


Figure 5.22 – À gauche, schéma de principe de la technique de *FZRET* correspondant à un transfert d'énergie entre un atome donneur, ici le potassium K^+ , et un atome accepteur A. À droite, schéma illustrant les deux cas de transfert d'énergie entre un donneur K^+ et un atome accepteur, un atome de carbone de l'acétate, appartenant soit à la même paire d'ions, soit à deux paires éloignées.

5.5.1 Caractérisation de la fluorescence X de l'ion K^{2+}

Afin de caractériser spectralement la fluorescence X de l'ion $K^{2+}[1s^{-1}]$, le signal *FZRET* résultant de l'ionisation de la couche interne O(1s) des molécules d'eau par la fluorescence X de $K^{2+}[1s^{-1}]$ a d'abord été enregistré. Cette fluorescence est induite par la photoionisation $K^+(1s)$ par une irradiation synchrotron à 3800 eV. La ligne de base a été simulée par une

fonction polynomiale qui a été ensuite soustraite au spectre enregistré (Figure 5.23, spectre du haut). Sur le spectre soustrait, un signal est observé entre 2772 et 2781 cm^{-1} , avec un maximum identifié à 2777,6 eV, et un épaulement à 2774,8 eV (Figure 5.23, spectre du bas). Ce signal attribué à l'ionisation O(1s) des molécules d'eau par le doublet de fluorescence $K\alpha_{1,2}$ de $\text{K}^{2+}[\text{1s}^{-1}]$. En effet, l'ion $\text{K}^{2+}[\text{1s}^{-1}]$ émet une fluorescence $(2p) \rightarrow (1s)$ à deux énergies différentes correspondant aux transitions $(2p_{1/2}) \rightarrow (1s)$, notée Fluo1 par la suite, et $(2p_{3/2}) \rightarrow (1s)$, notée Fluo2. Il est à noter qu'avant cette expérience, une seule expérience du même type avait été menée entre un soluté et son solvant dans un micro-jet liquide.⁴⁶ Connaissant l'énergie de liaison (*BE*, *Binding Energy*) de O(1s) pour l'eau liquide, mesurée précédemment à 538,1 eV (Annexes, Figure A.11), l'énergie du doublet de fluorescence $K\alpha_{1,2}$ de $\text{K}^{2+}[\text{1s}^{-1}]$ a été déduite à 3312,9 et 3315,7 eV. Les largeurs spectrales et les intensités relatives mesurées sont parfaitement reproduites par des fonctions gaussiennes caractéristique de l'élargissement inhomogène attendu en solution. De plus, l'intensité relative 1:2 reflète de manière conforme les populations des états $(2p_{1/2})$ et $(2p_{3/2})$.

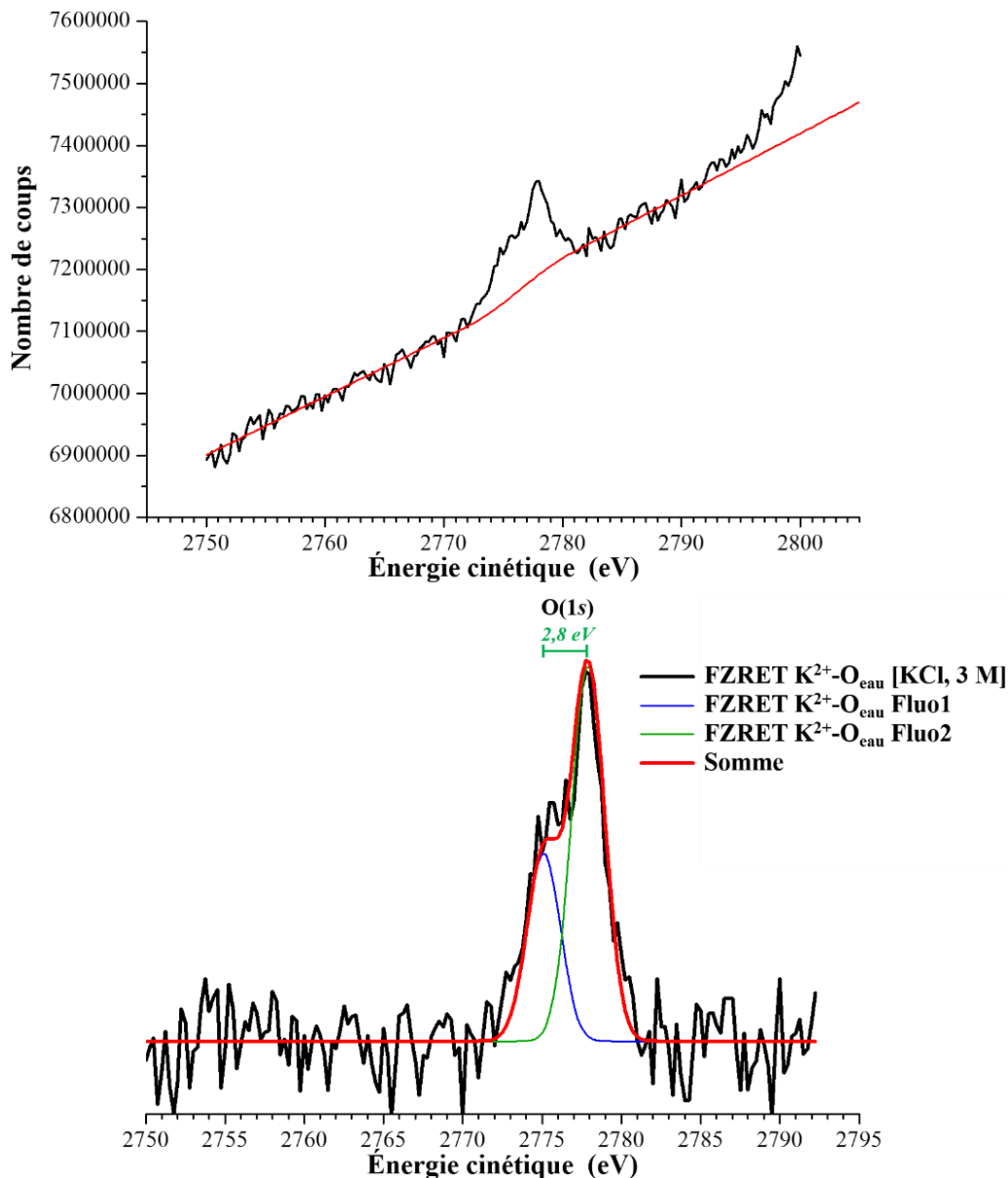


Figure 5.23 – Spectres de photoélectrons enregistrés pour une solution KCl à 3 M dans la région spectrale attendue pour une ionisation O(1s) des molécules d'eau par les photons $K\alpha_{1,2}$ émis par les ions K^{2+} [$1s^{-1}$] suite à l'ionisation de K^+ par une irradiation synchrotron à 3800 eV. En haut : le signal brut mesuré (noir) et la ligne de base (rouge). En bas : le signal après soustraction de la ligne de base (noir), les signaux induits par le doublet de fluorescence $K\alpha_{1,2}$ simulés par deux fonctions gaussiennes (verte et bleue), et leur somme (rouge).

5.5.2 Estimation du signal FZRET des paires donneur-accepteur éloignées

Afin d'estimer la contribution des paires donneur-accepteur éloignées (i.e. écrantées par le solvant) au signal FZRET total, la région spectrale correspondante à l'ionisation de C(1s) a d'abord été étudiée en réalisant des expériences d'ionisation directe XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) par le rayonnement synchrotron sur une solution $[AcO^-, K^+]$ à 3 M. Une irradiation dans la même gamme d'énergie que le doublet de fluorescence $K\alpha_{1,2}$ de

$K^{2+}[1s^{-1}]$ à 3314 eV a été utilisée. Le spectre de photoélectrons obtenu présente un quadruplet entre 3000 et 3015 eV (Figure 5.24). D'après la position des couches tabulées pour le potassium,⁴⁷ les deux pics observés à 3002,0 et 3004,7 eV sont attribués respectivement aux états ($2p_{1/2}$) et ($2p_{3/2}$) de l'ion K^+ , qui se situent fortuitement dans cette région spectrale. Les deux autres pics, situés à 3009,3 et 3012,8 eV, sont alors attribués au signal provenant de l'ionisation $1s$ des atomes de carbone de l'acétate. Le déficit électronique du $C_{\text{carboxylate}}$ est plus élevé que celui du $C_{\text{méthyle}}$, en raison de la présence de la polarisation des liaisons C-O. Par conséquent, son énergie d'ionisation est plus grande que celle du $C_{\text{méthyle}}$, et donc correspond à une énergie cinétique des photoélectrons plus faible. Les pics observés à 3009,3 et 3012,8 eV peuvent ainsi être attribués respectivement au $C_{\text{carboxylate}}$ et au $C_{\text{méthyle}}$ de l'acétate. À partir de ces mesures, l'énergie de liaison (BE , *binding energy*) $C(1s)$ des atomes de carbone de l'acétate en solution est déterminée à 304,7 eV pour $C_{\text{carboxylate}}$ et 301,2 eV pour $C_{\text{méthyle}}$.

Cette expérience permet d'estimer l'allure du signal de référence $FZRET$ attendu pour les paires donneur-accepteur éloignées lorsque $C(1s)$ et $K^+(2p)$ sont ionisés par le doublet de fluorescence $K\alpha_{1,2}$ de $K^{2+}[1s^{-1}]$, à conditions de connaître ses caractéristiques spectrales. Si l'intensité relative et l'énergie des photons de ce doublet sont déterminés par l'expérience précédente (5.5.1), sa largeur spectrale diffère de celle du rayonnement synchrotron. Il est donc nécessaire de s'appuyer sur des expériences supplémentaires pour déterminer exactement l'allure du signal $FZRET$ attendu pour des paires donneur-accepteur éloignées.

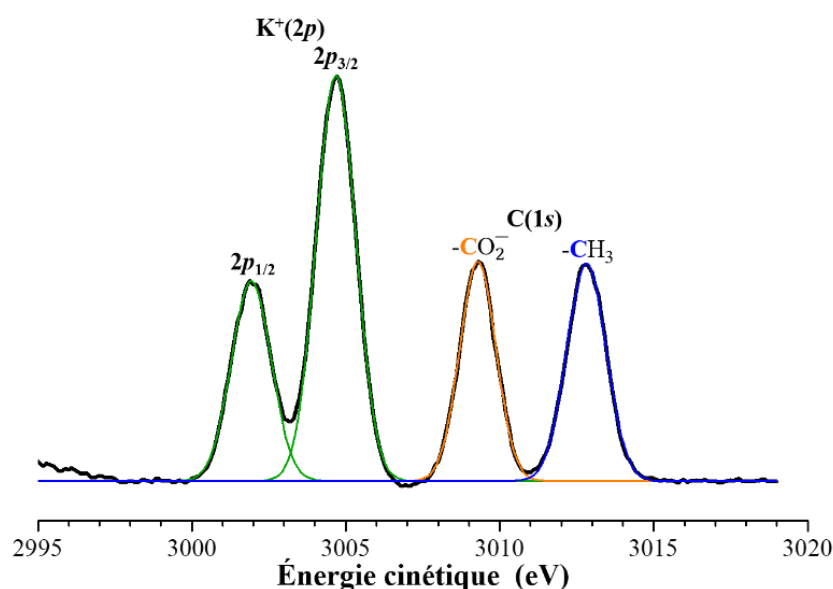


Figure 5.24 – Spectre de photoélectrons XPS enregistrés pour une solution $[AcO^-, K^+]$ à 3 M, après une irradiation synchrotron à 3314 eV. Chaque transition correspond à l'ionisation d'une couche interne indiquée sur la figure.

La largeur spectrale du signal $FZRET$ ($w_{FZRET\ C(1s)/K^+(2p)}$) induit par la fluorescence $K\alpha_{1,2}$ de l'ion de $K^{2+}[1s^{-1}]$ est défini par la relation suivante pour chacune des transitions, $C(1s)$ ou $K^+(2p)$, dont la largeur résulte de la convolution de plusieurs effets d'élargissement à profil gaussien :

$$w_{FZRET\ C(1s)/K^+(2p)} = \sqrt{w_{int.\ trans.\ C(1s)/K^+(2p)}^2 + w_{Fluo.}^2 + w_{App.}^2} = A_{C(1s)/K^+(2p)} \quad (1)$$

où $w_{int.\ trans.\ C(1s)/K^+(2p)}$ est la largeur intrinsèque des transitions $C(1s)$ ou $K^+(2p)$ observées sur la figure 5.24, $w_{Fluo.}$ la largeur spectrale intrinsèque de la fluorescence (ici la même notation est employée pour la Fluo1 et la Fluo 2 car elles se sont révélées avoir la même largeur spectrale), et $w_{App.}$ la largeur modélisant la fonction d'appareil.

Les expériences précédentes ont permis de mesurer la largeur spectrale du signal d'ionisation $XPS\ C(1s)/K^+(2p)$ de $[AcO^-, K^+]$ en solution (Figure 5.24), ainsi que les largeurs des signaux $FRZET\ O(1s)$ (Figure 5.23) et d'ionisation $XPS\ O(1s)$ de l'eau liquide (Annexes, Figure A.11). Ces valeurs mesurées sont respectivement définies par les relations suivantes :

$$w_{XPS\ C(1s)/K^+(2p)} = \sqrt{w_{int.\ trans.\ C(1s)/K^+(2p)}^2 + w_{Sync.}^2 + w_{App.}^2} = B_{C(1s)/K^+(2p)} \quad (2)$$

$$w_{FZRET\ O(1s)} = \sqrt{w_{int.\ trans.\ O(1s)}^2 + w_{Fluo.}^2 + w_{App.}^2} = C \quad (3)$$

$$w_{XPS\ O(1s)} = \sqrt{w_{int.\ trans.\ O(1s)}^2 + w_{Sync.}^2 + w_{App.}^2} = D \quad (4)$$

où $w_{int.\ trans.\ O(1s)}$ est la largeur intrinsèque de la transition $O(1s)$ et $w_{Sync.}$ la largeur spectrale du rayonnement synchrotron.

Ces équations (2-3) sont liées à l'équation (1) par la relation suivante :

$$A_{C(1s)/K^+(2p)} = \sqrt{B_{C(1s)/K^+(2p)}^2 + C^2 - D^2} \quad (5)$$

Le signal $FZRET$ pour des paires donneur (K^+) accepteur $C(1s)/K^+(2p)$ éloignées peut ainsi être reconstruit par une somme de gaussiennes dont les paramètres sont entièrement issus des mesures expérimentales. Ce signal est présenté sur la Figure 5.25. Ce signal $FZRET$ de référence correspond au cas où seules les paires donneur(K^+)-accepteur(C/K^+) éloignées contribuent au signal, autrement dit à dilution infinie [0 M] lorsqu'aucune paire d'ions n'est présente dans la solution.

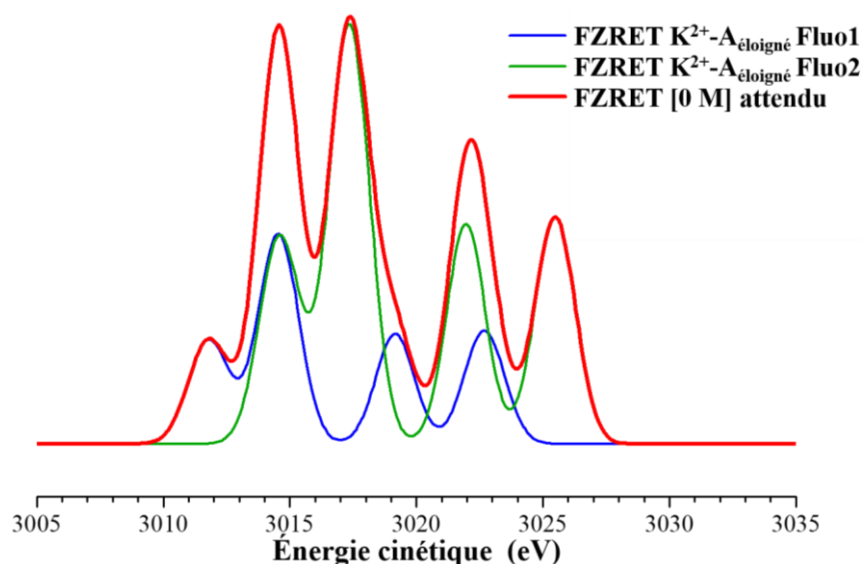


Figure 5.25 – Signal FZRET [0M] de référence déduit pour une ionisation d'un accepteur éloigné ($A_{\text{éloigné}}$, $C(1s)$ ou $K^+(2p)$) par le doublet de fluorescence $K\alpha_{1,2}$ des ions donneur $K^{2+}[1s^{-1}]$ ($\Delta E^{\text{Fluo2-Fluo1}} = 2,8 \text{ eV}$).

5.5.3 Identification du signal FZRET des paires d'ions

Le spectre de photoélectrons correspondant au signal FZRET $C(1s)/K^+(2p)$ de l'acétate de potassium résultant d'une ionisation par la fluorescence $K\alpha_{1,2}$ de $K^{2+}[1s^{-1}]$ a été enregistré pour une solution $[\text{AcO}^-, \text{K}^+]$ à 3 M. Cette concentration a été choisie car elle permet d'avoir la certitude que des paires d'ions de contact existent en solution (paragraphe 5.4.2). La fluorescence $K\alpha_{1,2}$ est produite suite à la photoionisation de l'ion K^+ par un rayonnement synchrotron à 3800 eV. La ligne de base a été simulée par une fonction polynomiale qui a été ensuite soustraite au spectre enregistré (Figure 5.26, spectre du haut). Le signal obtenu est composé d'un ensemble de pics observés entre 3011 et 3028 eV (Figure 5.26, spectre du bas). Il s'agit du premier signal FZRET enregistré entre deux solutés.

Cet ensemble de pics apparaît comme un quintuplet, et est qualitativement comparable au signal FZRET $C(1s)/K^+(2p)$ de référence (extrapolation à 0 M), toutefois l'intensité relative des pics est visiblement différente entre ceux correspondant à l'ionisation $C(1s)$ et ceux correspondant à l'ionisation $K^+(2p)$ (Figures 5.25 et 5.26). Cette différence d'intensité indique que des paires donneur-accepteur proches, i.e. non écrantées par le solvant, contribuent au signal FZRET total. Afin de déterminer la contribution issue ces paires donneur-accepteur au signal FZRET total [3 M], ce dernier a été comparé au signal FZRET [0 M] de référence (Figure 5.27).

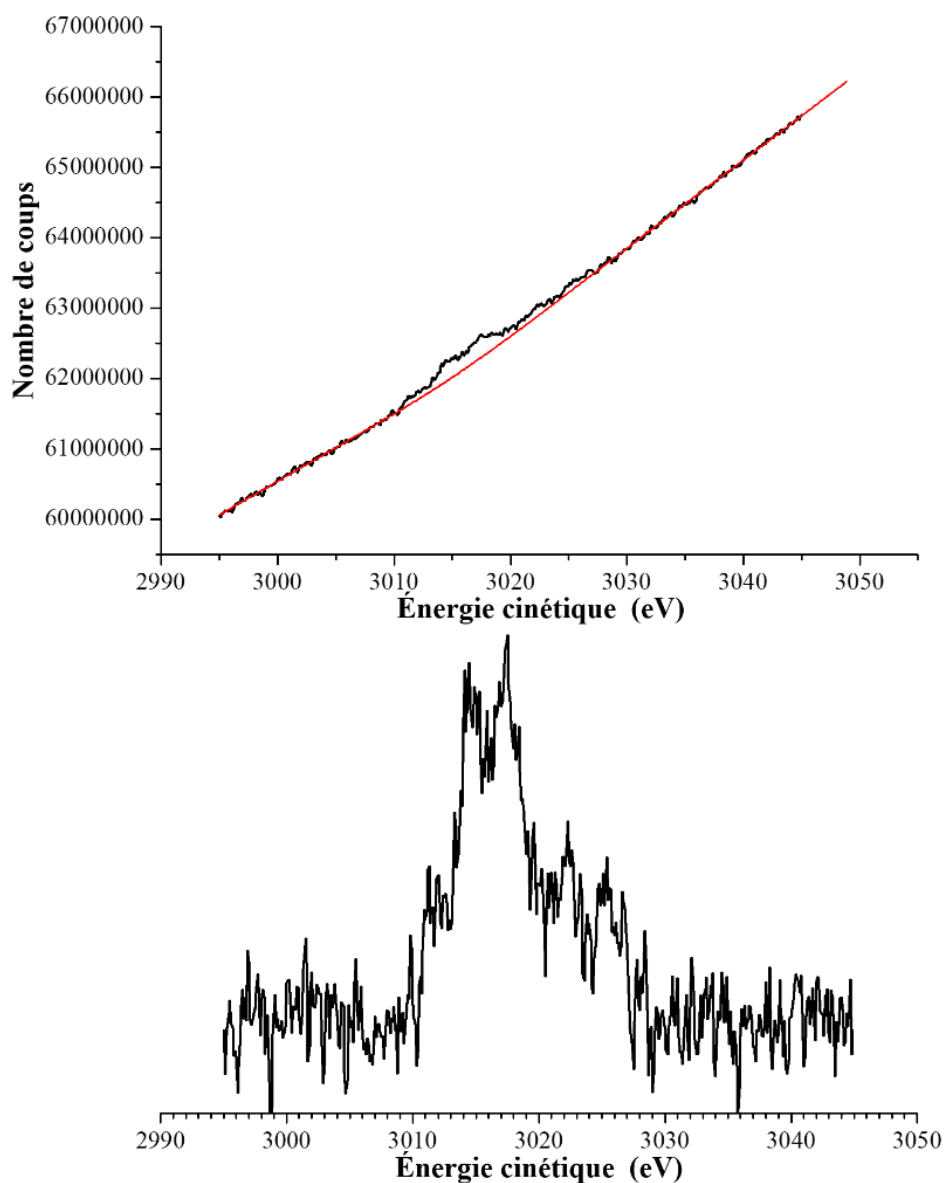


Figure 5.26 – Spectres de photoélectrons enregistrés pour une solution $[\text{AcO}^-, \text{K}^+]$ à 3 M dans la région spectrale attendue pour une ionisation $\text{C}(1s)$ par les photons $\text{K}\alpha_{1,2}$ émis par les ions $\text{K}^{2+} [1s^{-1}]$ produits par une irradiation synchrotron à 3800 eV. En haut : le signal brut mesuré (noir) et la ligne de base (rouge). En bas : le signal après soustraction de la ligne de base.

En considérant que la contribution des paires donneur-accepteur éloignées ne varie pas en fonction de la concentration, l'intensité du signal *FZRET* [0 M] attendu a été ajustée sur celle des pics attribués à l'ionisation $\text{C}(1s)$ des carbones $\text{C}_{\text{carboxylate}}$ et $\text{C}_{\text{méthyle}}$ (Figure 5.27). Ce signal *FZRET* de référence (rouge) a ensuite été soustrait au signal *FZRET* enregistré pour la solution $[\text{AcO}^-, \text{K}^+]$ à 3 M (noir). Cette différence, correspondant au signal bleu, est significative (Figure 5.27). Ce signal est décalé de plus de 5 eV par rapport aux transitions $\text{C}(1s)$ entre les paires donneur-accepteur éloignées.

Un modèle théorique simple basé sur la loi de Coulomb permet de relier le déplacement induit par le processus *FZRET* à la distance donneur-accepteur. Le potentiel d'ionisation (I_p) de cœur (1s) de l'atome accepteur est ainsi caractérisée par la relation suivante où apparait un terme coulombien dépendant de la distance R entre les atomes donneur (K^+) et accepteur (C) :

$$I_p = I_p^0 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{R} \quad (6)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide, e la charge élémentaire, et I_p^0 le potentiel d'ionisation à dilution infinie dans l'eau.

La distance donneur-accepteur au sein des paires d'ions peut ainsi être déterminée à partir de la relation (6). Le déplacement mesuré (> 5 eV) correspond à une distance K^+ -C inférieure à 290 pm. Cette distance est du même ordre de grandeur que la distribution des distances K^+ -C estimée dans les paires CIP (~ 360 pm pour K^+ - $C_{\text{carboxylate}}$) (Annexes, Figure A.12). Dans un premier temps, ce résultat permet donc de considérer que le signal (bleu) correspond au signal *FZRET* recherché, issu spécifiquement des paires donneur-accepteur non totalement écrantées, et donc principalement des paires d'ions.

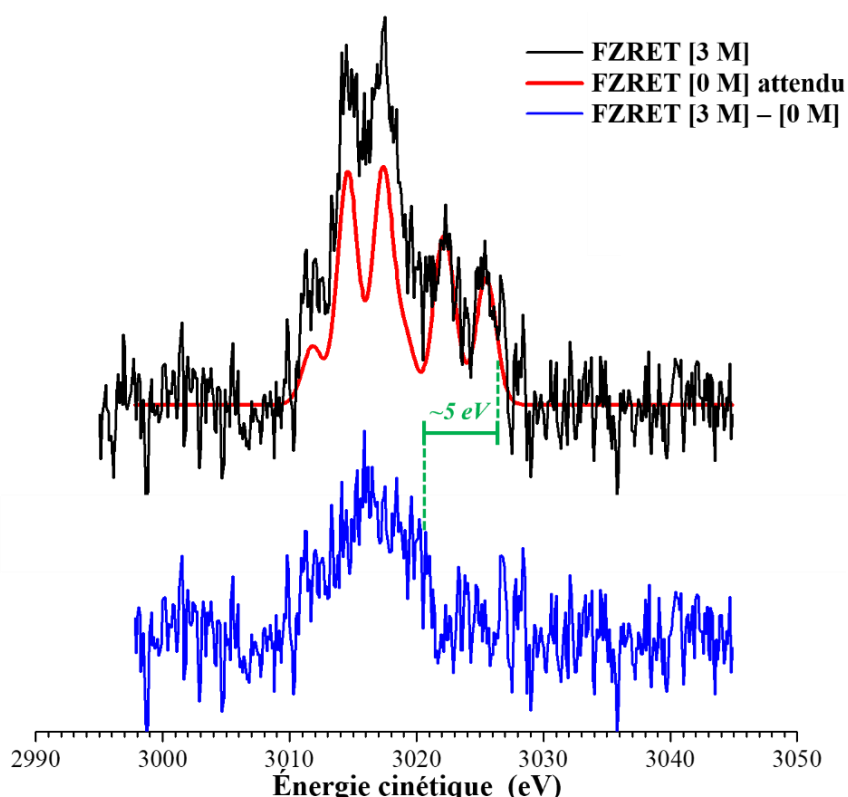


Figure 5.27 – Comparaison du signal FZRET enregistré pour une solution $[AcO^-, K^+]$ à 3 M (noir) par rapport au signal FZRET de référence estimé pour une solution extrapolée à dilution infinie [0 M] (rouge). La différence entre les deux signaux correspond au signal bleu.

Le signal de différence (bleu) résulte d'une hypothèse sur l'ajustement de l'intensité relative des deux signatures spectrales (paires donneur-accepteur éloignées/proches). Afin de vérifier cette hypothèse, une estimation de l'allure du signal provenant des paires d'ions a été réalisée à partir des distributions de distances théoriques dans les paires d'ions précédemment obtenue avec le champ de force *AMOEBA* (paragraphe 5.3.2). En considérant la loi de déplacement spectral coulombien (relation 6), ce signal théorique a été estimé à partir des distributions des distances K-C des paires CIP et SIP issues de notre étude théorique (Annexes, Figure A.12), ainsi que les largeurs spectrales mesurées précédemment (Figure 5.28).

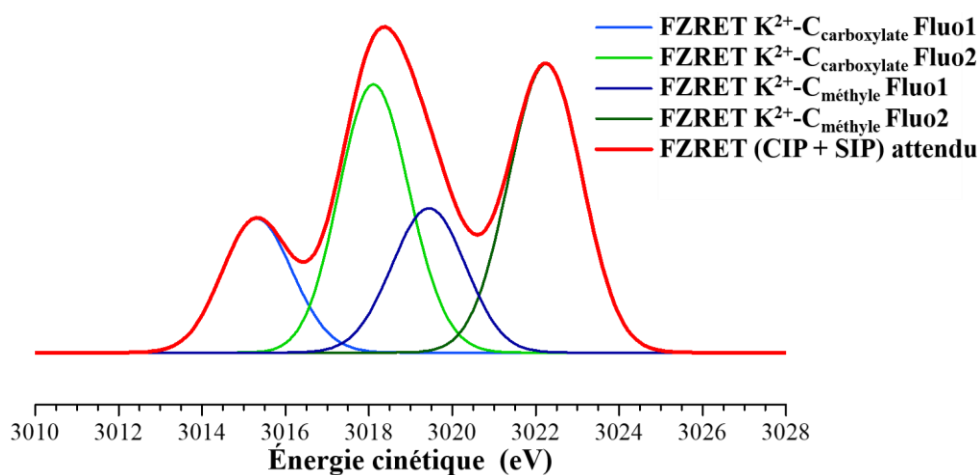


Figure 5.28 – Signal attendu (rouge) pour une ionisation $C(1s)$ des carbones de l'acétate par le doublet de fluorescence $K\alpha_{1,2}$ d'un ion potassium appartenant à la même paire d'ions. Ce signal a été construit à partir des distributions de distance théorique K^+ -C de l'ensemble de paires d'ions (CIP + SIP) obtenues lors des explorations au niveau champ de force polarisable (Annexes, Figure A.12).

Ce signal *FZRET* théorique des paires CIP/SIP (rouge) a alors été comparé à la contribution des paires donneur-accepteur au signal *FRZET* expérimental (bleu) (Figure 5.29). Le signal *FZRET* expérimental est décalé de -2,2 eV relativement aux valeurs obtenues avec un modèle théorique basé sur la loi de Coulomb en $1/R$ (rouge). D'après la relation (6), la gamme de distances donneur-accepteur compatibles avec le signal mesuré se situerait autour de 250 pm. Cette distance bien trop courte par rapport aux géométries de paires calculées (~360 pm au pic de la distribution des distances K^+ -C_{carboxylate}) qui traduit sans doute le caractère trop simpliste du modèle, qui suppose une efficacité de transfert indépendante de la distance, ce qui est probablement une hypothèse trop forte pour rendre ce modèle quantitatif. Une autre source d'erreur est la prise en compte de la distance interatomique pour des effets mettant en jeu des orbitales électroniques. Il est à noter que ce biais dans la mesure de distance avait également été souligné dans le cas de la mesure *FZRET* de la distance de la liaison S-F dans SF_6 , qui est clairement sous-estimée d'environ 20%.¹¹

Par ailleurs, la superposition de ce signal théorique (pointillées vert) sur le signal expérimental (bleu) permet d'apprécier l'accord relatif de leur allure (épaulements reproduisant globalement

l'allure d'un triplet) (Figure 5.29), mais des différences peuvent être observées (intensités relatives, écartement du triplet), traduisant le fait que la distribution des distances théoriques, seulement qualitative, diffère de l'expérience. Une déconvolution du signal *FZRET* permettrait de remonter à une distribution expérimentale des distances cation-anion à condition d'avoir un modèle théorique plus poussé qui nécessite une étude dédiée dépassant le cadre de ce travail de thèse.

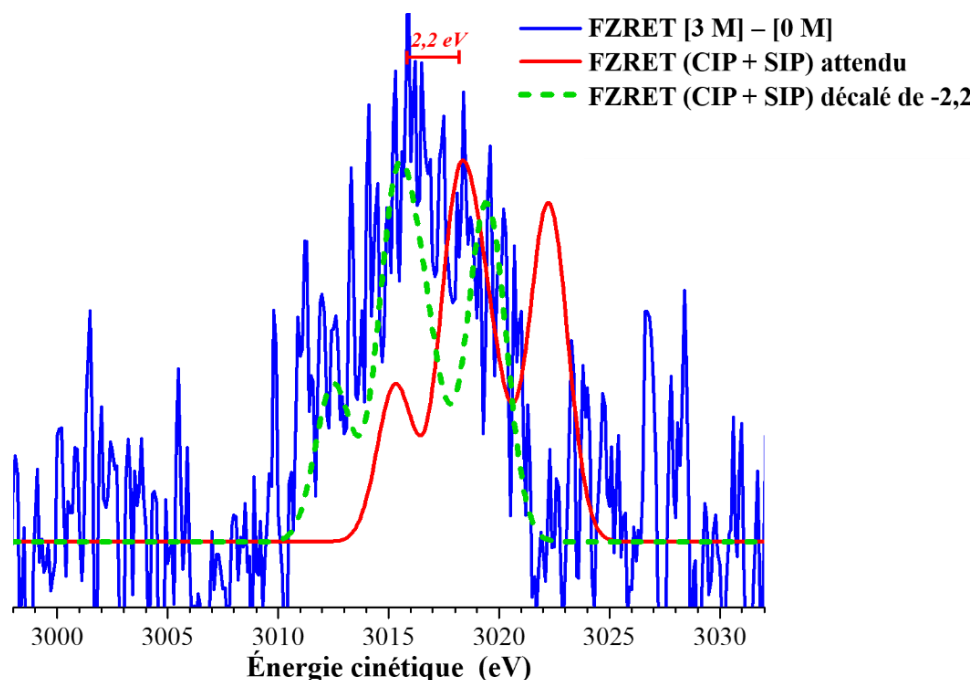


Figure 5.29 – Comparaison de la contribution des paires d'ions à courte distance K^+-C au signal *FZRET* mesuré pour une solution $[AcO^-, K^+]$ à 3 M (bleu), par rapport au signal attendu, construit à partir des distributions de distance théorique K^+-C de l'ensemble de paires d'ions (CIP + SIP) obtenues lors des explorations au niveau champ de force polarisable (rouge). Ce dernier doit être décalé de -2,2 eV pour fournir un bon accord avec l'expérience (pointillées vert).

Cette étude a donc permis de mesurer le signal *FZRET* produit par les paires d'ions dans un micro-jet liquide. Il s'agit d'une des rares approches permettant l'obtention d'un signal provenant des paires d'ions, isolé de celui des ions libres, et ainsi une détection directe des paires d'ions en solution. Ces résultats permettent d'envisager d'ores-et-déjà de nouvelles expériences *FZRET* en micro-jet liquide sur une large gamme de concentrations en ions afin de déterminer des seuils d'apparition pour les différents types de paires d'ions. L'étude d'autres systèmes permettrait également la recherche d'un modèle théorique plus précis pour les spectres *FZRET*, et ainsi aboutir à une mesure quantitative des distributions de distances cation-anion en solution.

5.6 Conclusion

Dans une première étude, des solutions électrolytiques ($[\text{AcO}^-, \text{M}^+]_{\text{aq}}$; $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ et K) ont été analysées par spectroscopie vibrationnelle IR-TF. L'analyse des spectres IR-TF a permis de mettre en évidence des changements spectraux sur la signature du carboxylate (position et $FWHM$) en fonction de la concentration en ions. Ces résultats ont fourni une première indication quant à la présence des différents types de paires d'ions en fonction de la concentration, ainsi que d'estimer la signature des ions acétates libres.

Afin d'identifier plus précisément la conformation de ces paires d'ions, une étude théorique a été réalisée en solution. Cette étude s'appuie sur une stratégie de calcul originale développée précédemment par l'équipe,^{9,10} permettant de simuler la signature vibrationnelle des différents types de paires d'ions, CIP et SIP, et de l'anion acétate libre en solution. Pour chacun des systèmes étudiés ($[\text{AcO}^-, \text{M}^+] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$; $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ et Cs), les explorations du paysage conformationnel réalisées avec un champ de force polarisable couplé à une méthode globale de recherche des minima ont permis d'obtenir un très grand nombre et une grande diversité de structures de paires d'ions. L'analyse des résultats des explorations a alors permis d'identifier et de sélectionner des structures possédant des géométries relativement différentes, et donc potentiellement une signature spectrale spécifique. Les structures sélectionnées ont ensuite été optimisées et leurs fréquences harmoniques corrigées calculées en utilisant une méthode de chimie quantique quantitative. Les résultats obtenus ont permis de classer les structures sélectionnées en plusieurs familles spectroscopiques, identifiées en fonction de la position du cation par rapport à l'anion acétate, ainsi que de la coordination du groupement carboxylate avec les molécules de sa première couche de solvation. En plus de fournir des signatures théoriques d'ions d'acétate libre en accord avec les données expérimentales, cette étude a permis d'obtenir les signatures spectrales de référence pour les différentes conformations des paires d'ions en solution. Cette étude théorique a révélé que la formation des paires d'ions devrait entraîner des déplacements spectraux des modes d'élongation du carboxylate qui dépendent de la conformation et du type de paires d'ions formées. De tels changements ont en effet été observés par les spectres IR-TF en solution, démontrant la sensibilité de cette technique à la formation de paires d'ions. Des conformations (SIP et CIP) spécifiques compatibles avec les changements spectraux observés ont été identifiés, et sont donc susceptibles de jouer un rôle important dans l'appariement des ions entre l'acétate et le cation alcalin considéré. Ainsi, les résultats théoriques obtenus ont permis de proposer une attribution conformationnelle des systèmes détectés par spectroscopie IR-TF. Notre étude lève l'ambiguïté sur l'attribution spectrale réalisée précédemment par Rudolph *et al.*¹

Dans une seconde étude expérimentale, les paires d'ions d'acétate de potassium ($[\text{AcO}^-, \text{K}^+]$) ont été détectées dans un micro-jet liquide par spectroscopie $FZRET$ (*Far-Zone Resonant Energy Transfer*). Les expériences réalisées ont permis d'acquérir le premier signal $FZRET$ produit par des paires d'ions de contact en solution. Ces résultats ont ainsi démontré la capacité de la technique $FZRET$ à détecter les ions appariés. Toutefois, un écart relativement important a été constaté entre le signal $FZRET$ mesuré et le signal $FZRET$ théorique issu des simulations réalisées en utilisant un champ de force polarisable, mettant en évidence les lacunes d'un

modèle théorique *FZRET* trop simpliste basé sur la seule loi de Coulomb. Afin d'améliorer ce modèle, il est nécessaire d'obtenir plus de données, c'est pourquoi de nouvelles expériences seront réalisées prochainement sur un autre système $[\text{AcO}^-, \text{Cs}^+]$, et compléteront les résultats obtenus pour $[\text{AcO}^-, \text{K}^+]$.

Ce chapitre a permis de démontrer que les outils spectroscopiques (IR, rayons X) sont particulièrement adaptés à l'étude de l'appariement d'ions en solution, même si l'interprétation en reste délicate. Employées dans de bonnes conditions et couplées à des études théoriques de haut niveau, ces techniques permettent de détecter et d'identifier les structures supramoléculaires formées par les ions appariés.

5.7 Bibliographie

- (1) Rudolph, W. W.; Fischer, D.; Irmer, G. Vibrational Spectroscopic Studies and DFT Calculations on NaCH_3CO_2 (Aq) and CH_3COOH (Aq). *Dalton Trans.* **2014**, 43 (8), 3174–3185. <https://doi.org/10.1039/C3DT52580E>.
- (2) Aziz, E. F.; Ottosson, N.; Eisebitt, S.; Eberhardt, W.; Jagoda-Cwiklik, B.; Vácha, R.; Jungwirth, P.; Winter, B. Cation-Specific Interactions with Carboxylate in Amino Acid and Acetate Aqueous Solutions: X-Ray Absorption and *Ab Initio* Calculations. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, 112 (40), 12567–12570. <https://doi.org/10.1021/jp805177v>.
- (3) Uejio, J. S.; Schwartz, C. P.; Duffin, A. M.; Drisdell, W. S.; Cohen, R. C.; Saykally, R. J. Characterization of Selective Binding of Alkali Cations with Carboxylate by X-Ray Absorption Spectroscopy of Liquid Microjets. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2008**, 105 (19), 6809–6812. <https://doi.org/10.1073/pnas.0800181105>.
- (4) van der Vegt, N. F. A.; Haldrup, K.; Roke, S.; Zheng, J.; Lund, M.; Bakker, H. J. Water-Mediated Ion Pairing: Occurrence and Relevance. *Chemical Reviews* **2016**, 116 (13), 7626–7641. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00742>.
- (5) Jungwirth, P. Ion Pairing: From Water Clusters to the Aqueous Bulk. *The Journal of Physical Chemistry B* **2014**, 118 (35), 10333–10334. <https://doi.org/10.1021/jp507964q>.
- (6) Pluhařová, E.; Marsalek, O.; Schmidt, B.; Jungwirth, P. *Ab Initio* Molecular Dynamics Approach to a Quantitative Description of Ion Pairing in Water. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2013**, 4 (23), 4177–4181. <https://doi.org/10.1021/jz402177q>.
- (7) Zhang, W.-J.; Hou, G.-L.; Wang, P.; Xu, H.-G.; Feng, G.; Xu, X.-L.; Zheng, W.-J. Microsolvation of Sodium Acetate in Water: Anion Photoelectron Spectroscopy and *Ab Initio* Calculations. *The Journal of Chemical Physics* **2015**, 143 (5), 054302. <https://doi.org/10.1063/1.4927668>.
- (8) Sutton, C. C. R.; da Silva, G.; Franks, G. V. Modeling the IR Spectra of Aqueous Metal Carboxylate Complexes: Correlation between Bonding Geometry and Stretching Mode Wavenumber Shifts. *Chem. Eur. J.* **2015**, 21 (18), 6801–6805. <https://doi.org/10.1002/chem.201406516>.
- (9) Habka, S. Spectroscopie optique des paires d'ions: De la caractérisation des modèles en phase gazeuse à l'identification des paires d'ions en solution. *Chimie théorique et/ou physique. Université Paris-Saclay*, **2017**, Français. NNT : 2017SACLS227. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01618558>.
- (10) Habka, S.; Very, T.; Donon, J.; Vaquero-Vara, V.; Tardivel, B.; Charnay-Pouget, F.; Mons, M.; Aitken, D. J.; Brenner, V.; Gloaguen, E. Identification of Ion Pairs in Solution by IR Spectroscopy: Crucial Contributions of Gas Phase Data and Simulations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, 21 (24), 12798–12805. <https://doi.org/10.1039/C9CP00700H>.
- (11) Céolin, D.; Rueff, J.-P.; Zimin, A.; Morin, P.; Kimberg, V.; Polyutov, S.; Ågren, H.; Gel'mukhanov, F. Far-Zone Resonant Energy Transfer in X-Ray Photoemission as a Structure Determination Tool. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, 8 (12), 2730–2734. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b00835>.
- (12) Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst A* **1976**, 32 (5), 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- (13) Steill, J. D.; Oomens, J. Action Spectroscopy of Gas-Phase Carboxylate Anions by Multiple Photon IR Electron Detachment/Attachment. *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113 (17), 4941–4946. <https://doi.org/10.1021/jp807710y>.

- (14) Monk, C. B.; King, C. V. Electrolytic Dissociation. *Journal of The Electrochemical Society* **1961**, *108* (11), 247C-247C.
- (15) Nancollas, G. H. *Interactions in Electrolyte Solutions: Metal Complex and Ion-Pair Formation in Solution*; Elsevier Pub. Co., 1966; Vol. 8.
- (16) Howe, E. N. W.; Bhadbhade, M.; Thordarson, P. Cooperativity and Complexity in the Binding of Anions and Cations to a Tetratopic Ion-Pair Host. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (20), 7505–7516. <https://doi.org/10.1021/ja503383e>.
- (17) Mohamed, S. H.; Issa, Y. M.; Elfeky, S. A.; Ahmed, A. A.; Abdelkader, N. S. Spectroscopic, Thermogravimetric Studies and DFT Calculations of Pentoxyverine Citrate Ion-Pairs with Sulfonephthalein Dyes. *Journal of Molecular Structure* **2020**, 128074. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128074>.
- (18) Rahman, H. M. A.; Hefter, G.; Buchner, R. Hydration of Formate and Acetate Ions by Dielectric Relaxation Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B* **2012**, *116* (1), 314–323. <https://doi.org/10.1021/jp207504d>.
- (19) Rahman, H. M. A.; Buchner, R. Hydration and Sodium-Ion Binding of Trifluoroacetate in Aqueous Solution. *Journal of Molecular Liquids* **2012**, *176*, 93–100. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2012.05.017>.
- (20) Marcus, Y.; Hefter, G. Ion Pairing. *Chemical Reviews* **2006**, *106* (11), 4585–4621. <https://doi.org/10.1021/cr040087x>.
- (21) Yano, J.; Yachandra, V. K. X-Ray Absorption Spectroscopy. *Photosynth Res* **2009**, *102* (2–3), 241–254. <https://doi.org/10.1007/s11120-009-9473-8>.
- (22) Collins, K. D.; Neilson, G. W.; Enderby, J. E. Ions in Water: Characterizing the Forces That Control Chemical Processes and Biological Structure. *Biophysical Chemistry* **2007**, *128* (2–3), 95–104. <https://doi.org/10.1016/j.bpc.2007.03.009>.
- (23) Hess, B.; van der Vegt, N. F. A. Cation Specific Binding with Protein Surface Charges. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2009**, *106* (32), 13296–13300. <https://doi.org/10.1073/pnas.0902904106>.
- (24) Otten, D. E.; Onorato, R.; Michaels, R.; Goodknight, J.; Saykally, R. J. Strong Surface Adsorption of Aqueous Sodium Nitrite as an Ion Pair. *Chemical Physics Letters* **2012**, *519–520*, 45–48. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.10.056>.
- (25) Dang, L. X.; Schenter, G. K.; Wick, C. D. Rate Theory of Ion Pairing at the Water Liquid–Vapor Interface. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (18), 10018–10026. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b02223>.
- (26) Kitadai, N.; Sawai, T.; Tonoue, R.; Nakashima, S.; Katsura, M.; Fukushi, K. Effects of Ions on the OH Stretching Band of Water as Revealed by ATR-IR Spectroscopy. *J Solution Chem* **2014**, *43* (6), 1055–1077. <https://doi.org/10.1007/s10953-014-0193-0>.
- (27) Nonella, M.; Mathias, G.; Tavan, P. Infrared Spectrum of *p*-Benzoquinone in Water Obtained from a QM/MM Hybrid Molecular Dynamics Simulation. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107* (41), 8638–8647. <https://doi.org/10.1021/jp027747r>.
- (28) Yang, S.; Cho, M. IR Spectra of N-Methylacetamide in Water Predicted by Combined Quantum Mechanical/Molecular Mechanical Molecular Dynamics Simulations. *The Journal of Chemical Physics* **2005**, *123* (13), 134503. <https://doi.org/10.1063/1.2038889>.
- (29) Pang, J.; Scrutton, N. S.; Visser, S. P. de; Sutcliffe, M. J. Assignment of the Vibrational Spectra of Enzyme-Bound Tryptophan Tryptophyl Quinones Using a Combined QM/MM Approach. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114* (2), 1212–1217. <https://doi.org/10.1021/jp910161k>.
- (30) Gloaguen, E.; Loquais, Y.; Thomas, J. A.; Pratt, D. W.; Mons, M. Spontaneous Formation of Hydrophobic Domains in Isolated Peptides. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117* (17), 4945–4955. <https://doi.org/10.1021/jp401499x>.

- (31) Habka, S.; Brenner, V.; Mons, M.; Gloaguen, E. Gas-Phase Spectroscopic Signatures of Carboxylate–Li⁺ Contact Ion Pairs: New Benchmarks For Characterizing Ion Pairing in Solution. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2016**, *7* (7), 1192–1197. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b00454>.
- (32) Piela, L.; Kostrowicki, J.; Scheraga, H. A. On the Multiple-Minima Problem in the Conformational Analysis of Molecules: Deformation of the Potential Energy Hypersurface by the Diffusion Equation Method. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93* (8), 3339–3346. <https://doi.org/10.1021/j100345a090>.
- (33) Ponder, J. W.; Richards, F. M. An Efficient Newton-like Method for Molecular Mechanics Energy Minimization of Large Molecules. *J. Comput. Chem.* **1987**, *8* (7), 1016–1024. <https://doi.org/10.1002/jcc.540080710>.
- (34) Klamt, A.; Schüürmann, G. COSMO: A New Approach to Dielectric Screening in Solvents with Explicit Expressions for the Screening Energy and Its Gradient. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, No. 5, 799–805. <https://doi.org/10.1039/P29930000799>.
- (35) Naganuma, H.; Kameda, Y.; Usuki, T. Neutron and X-Ray Diffraction Studies on the Structure of Concentrated Aqueous Sodium Acetate Solutions (Proceedings of the 1st International Symposium on Advanced Science Research (ASR-2000), Advances in Neutron Scattering Research). *Journal of the Physical Society of Japan* **2001**, *70*, 356–358.
- (36) Kuntz Jr, I. D. Hydration of Macromolecules. III. Hydration of Polypeptides. *Journal of the American Chemical Society* **1971**, *93* (2), 514–516.
- (37) Payaka, A.; Tongraar, A.; Rode, B. M. QM/MM Dynamics of CH₃COO⁻–Water Hydrogen Bonds in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114* (38), 10443–10453. <https://doi.org/10.1021/jp105671f>.
- (38) Leung, K.; Rempe, S. B. Ab Initio Molecular Dynamics Study of Formate Ion Hydration. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126* (1), 344–351.
- (39) Fedotova, M. V.; Kruchinin, S. E. Hydration of Acetic Acid and Acetate Ion in Water Studied by 1D-RISM Theory. *Journal of Molecular Liquids* **2011**, *164* (3), 201–206. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2011.09.015>.
- (40) Meng, E. C.; Kollman, P. A. Molecular Dynamics Studies of the Properties of Water around Simple Organic Solutes. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100* (27), 11460–11470.
- (41) Deacon, G. Relationships between the Carbon-Oxygen Stretching Frequencies of Carboxylate Complexes and the Type of Carboxylate Coordination. *Coordination Chemistry Reviews* **1980**, *33* (3), 227–250. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80455-5](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80455-5).
- (42) Collins, K. D. Charge Density-Dependent Strength of Hydration and Biological Structure. *Biophysical Journal* **1997**, *72* (1), 65–76. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(97\)78647-8](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(97)78647-8).
- (43) Céolin, D.; Kryzhevoi, N. V.; Nicolas, Ch.; Pokapanich, W.; Choksakulporn, S.; Songsiriritthigul, P.; Saisopa, T.; Rattanachai, Y.; Utsumi, Y.; Palaudoux, J.; Öhrwall, G.; Rueff, J.-P. Ultrafast Charge Transfer Processes Accompanying K L L Auger Decay in Aqueous KCl Solution. *Phys. Rev. Lett.* **2017**, *119* (26), 263003. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.119.263003>.
- (44) Miteva, T.; Kryzhevoi, N. V.; Sisourat, N.; Nicolas, C.; Pokapanich, W.; Saisopa, T.; Songsiriritthigul, P.; Rattanachai, Y.; Dreuw, A.; Wenzel, J.; Palaudoux, J.; Öhrwall, G.; Püttner, R.; Cederbaum, L. S.; Rueff, J.-P.; Céolin, D. The All-Seeing Eye of Resonant Auger Electron Spectroscopy: A Study on Aqueous Solution Using Tender X-Rays. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9* (15), 4457–4462. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b01783>.

- (45) Seidell, A.; Linke, W. F.; Francis, A. W.; Bates, R. G. *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds: Supplement to the Third Edition Containing Data Published during the Years 1939-1949 Inclusive: A Compilation of Quantitative Solubility Data from the Periodical Literature*; American Chemical Society, 1952.
- (46) Céolin, D. Communication Privée. **2018**.
- (47) Bearden, J. A.; Burr, A. F. Reevaluation of X-Ray Atomic Energy Levels. *Reviews of Modern Physics* **1967**, 39 (1), 125.

Conclusion

Ce travail de thèse a porté sur la caractérisation des paires d'ions par spectroscopies et chimie quantique. Malgré leur rôle important, les propriétés intrinsèques de ces systèmes sont mal connues. Dans ce contexte, plusieurs études ont été menées selon trois axes de recherche principaux. Le premier consistait à étudier les effets du champ électrique produit par la paire d'ions sur la spectroscopie d'un chromophore UV en phase gazeuse (effets Stark). Il s'agissait ensuite de comprendre les effets d'environnement sur les paires d'ions par des expériences de microsolvatation en phase gazeuse. Les connaissances obtenues sur les paires d'ions en phase gazeuse ont alors permis d'aborder le dernier axe qui consistait à détecter et identifier aussi précisément que possible les structures formées par les ions dans les solutions électrolytiques par spectroscopie. Au cours de ces études, différentes techniques ont été employées allant de l'expérience à la théorie, de la phase gazeuse à la solution.

La première étude présentée a permis d'établir un lien entre le champ électrique produit par la paire d'ions et sa spectroscopie électronique en phase gazeuse grâce à une approche originale. Pour développer cette approche, différents modèles ont été choisis, où le chromophore UV phényle est lié par une chaîne carbonée de manière covalente à un groupe ionique formé par un groupement carboxylate et un cation alcalin (COO^-M^+). Les premiers systèmes étudiés ont été les paires de phénylacétate d'alcalin (PA^-M^+ ; $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ et Cs), où le chromophore UV est très proche du groupe ionique qui produit un champ électrique. L'étude de la spectroscopie électronique des (PA^-M^+) a permis de mettre en évidence un déplacement de la signature du phényle en fonction de la nature du cation, ce qui a été attribué à un effet Stark quadratique. Dans ces systèmes, le champ électrique extérieur ressenti par le groupement phényle correspond principalement au champ électrique E produit par la chaîne latérale de la paire d'ions. Une approche théorique a été élaborée afin de calculer ce champ, à partir d'un radical ayant la même géométrie optimisée que la chaîne latérale du système entier. Ces calculs de champ électrique ont révélé que le champ produit par le groupe ionique peut atteindre une gamme de champ très élevée de l'ordre du $\text{GV}\cdot\text{m}^{-1}$. De plus, le champ électrique ressenti par le chromophore peut être contrôlé simplement en faisant varier la nature du cation.

L'approche théorique développée pour les calculs de champ électrique a ensuite été appliquée à des systèmes plus complexes, les benzylacétates d'alcalin (BA^-M^+ ; $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) et les phénylbutyrates d'alcalin (PB^-M^+ ; $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$), qui possèdent un nombre de conformères de plus en plus important. Cette complexité conformationnelle a permis de rationaliser les effets Stark électroniques mesurés, qui ont alors été exploités afin de réaliser des attributions conformationnelles. Des corrélations entre la position des transitions originelles 0_0 mesurées et les champs électriques calculés ont été déterminées à partir des conformations déjà attribuées, notamment grâce à l'analyse de la fragmentation des systèmes lors des expériences IR2P. La

comparaison de ces corrélations aux champs électriques des conformères non-attribués et aux données obtenues pour les conformères du propylbenzène et du butylbenzène a permis de proposer une attribution conformationnelle précise de l'ensemble des transitions observées sur les spectres électroniques des paires (BA^-, M^+) et (PB^-, M^+). Pour certaines conformations, notamment les *gauche*, la sensibilité de la signature électronique du phényle par rapport aux paramètres structuraux de la chaîne latérale a même permis de préciser l'orientation du groupement carboxylate que le niveau de calcul *RI-B97-D3/dhf-TZVPP* ne permet pas de reproduire correctement. Cette étude montre que des attributions conformationnelles de systèmes complexes peuvent être réalisées simplement et précisément par l'analyse des effets Stark électroniques. Par ailleurs, l'étude des paires (BA^-, M^+) et (PB^-, M^+) a révélé que la position de la transition électronique du chromophore dépend d'une part, de sa solvation par la chaîne latérale, et d'autre part, de sa polarisation par le champ électrique créé par le groupe ionique. Deux familles de conformations (*anti* et *gauche*) ont ainsi été identifiées en fonction de la solvation du phényle par la chaîne latérale.

En outre, ce travail nous a permis de vérifier la validité de la relation qui lie le déplacement d'une transition électronique au champ électrique dans une gamme de champ de l'ordre du $\text{GV}\cdot\text{m}^{-1}$. L'approche adoptée présente plusieurs avantages. Tout d'abord, elle permet l'exploration d'une gamme de champs électriques généralement rencontrés dans de nombreuses applications mais difficiles à reproduire dans une expérience dédiée à la calibration. De plus, le champ électrique a une orientation bien définie dans le référentiel moléculaire, ce qui facilite grandement l'interprétation des résultats. Enfin, les expériences sont réalisées en phase gazeuse, où les propriétés intrinsèques du système peuvent être étudiées, et où une comparaison directe avec des données théoriques précises est possible. L'approche développée pour cette étude et les résultats obtenus sur les paires de phénylacétates d'alcalins (PA^-, M^+) ont fait l'objet d'un premier article publié.¹ Grâce à cette approche, des attributions conformationnelles précises peuvent être proposées par spectroscopie Stark, sans l'aide d'expériences de spectroscopie vibrationnelle et de calculs de fréquences harmoniques (mis à l'échelle).

D'un point de vue plus général sur les expériences de spectroscopie Stark, l'inhomogénéité du champ électrique peut être considérée comme un inconvénient de cette approche, mais pourrait également être considérée comme une occasion de tester des sondes destinées à être utilisées dans des environnements inhomogènes. Plusieurs extensions de cette étude peuvent ainsi être envisagées, par exemple, la caractérisation du champ électrique au sein de paires d'ions de différentes natures, notamment celles formées entre le cation ammonium, aussi présent dans ou autour des protéines, et des anions halogénures ($\text{R-NH}_3^+, \text{X}^-$; $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ou F). Un second intérêt serait d'utiliser cette approche pour la caractérisation et l'étalonnage, dans un régime de champs électriques élevés de l'ESE de sondes moléculaires telles que la *p*-cyanophénylalanine, qui sont actuellement utilisées pour mesurer le champ électrique local dans les protéines.²

La deuxième étude a permis d'analyser différents effets d'environnement sur l'appariement d'ions entre l'anion acétate et un cation alcalin ou alcalino-terreux. Les différentes expériences réalisées ont montré que dans ces paires d'ions, le groupement carboxylate est sensible à son

environnement proche, mais également à l'environnement plus lointain. Cette étude démontre que le carboxylate est une bonne sonde vibrationnelle pour étudier l'appariement des ions et l'influence de la solvatation sur les interactions cation-anion.

Nous avons d'abord cherché à appliquer la spectroscopie de double résonance IR-UV en phase gazeuse à un système complexe formé entre l'acétate de sodium et le xylène. Les expériences réalisées ont permis de démontrer qu'il est possible d'étudier des paires d'ions sans chromophore UV lié de manière covalente. Dans le complexe ($[\text{AcO}^-, \text{Na}^+] \cdot \text{xylène}$), le cation est solvato par le cycle du xylène, ce qui perturbe fortement l'interaction cation-anion et apparaît sur la signature vibrationnelle du carboxylate. L'influence de cette interaction entre le cation et le cycle aromatique sur la spectroscopie a pu être mise en évidence en comparant la signature du complexe à celles obtenues pour les différents conformères de la paire (PB^-, Na^+). Les évolutions spectrales observées ont été attribuées aux effets de polarisation du cation par le cycle aromatique, ce qui met en évidence la sensibilité du carboxylate à l'environnement.

Cette étude a permis de mettre en évidence que les expériences de spectroscopie de double résonance IR-UV peuvent être réalisées sur des complexes trimères, où la paire d'ions est liée de manière non-covalent au chromophore UV. Il est maintenant envisageable d'employer cette technique sur des systèmes plus complexes ne possédant pas de chromophore UV, telles que des paires d'ions biologiquement pertinentes formées entre le sodium et un peptide modèle.

La seconde partie de cette étude portait sur la microhydratation de paires d'ions chargées formées par l'ion acétate et un dication alcalino-terreux ($[\text{AcO}^-, \text{M}^{2+}]$; $\text{M} = \text{Ca}, \text{Ba}$), ce qui a permis de mieux comprendre comment les molécules d'eau interagissent avec ces systèmes, et peuvent modifier l'interaction entre les ions. La signature du carboxylate ne dépend pas seulement de son environnement proche (première couche de solvatation), mais également de celui du cation qui influence fortement l'interaction cation-anion. Des expériences de spectroscopie de photodissociation IR (IRPD) ont permis d'obtenir les spectres vibrationnels des agrégats ($[\text{AcO}^-, \text{Ca}^{2+}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$; $n = 0-8$) et ($[\text{AcO}^-, \text{Ba}^{2+}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$; $n = 0-5$). Ces expériences ont été complétées par des calculs de chimie quantique afin d'estimer les structures des agrégats identifiés. Les résultats obtenus ont révélé que la solvatation de la paire d'ions est différente dans les deux systèmes étudiés. Cette microsolvatation différentielle provient principalement de la nature du dication. Dans le cas de la paire $[\text{AcO}^-, \text{Ca}^{2+}]$, les molécules d'eau commencent par compléter la première couche de solvatation du dication, et ensuite dans la deuxième, soit vers l'extérieur de la paire d'ions, soit en interaction avec les oxygènes du carboxylate. Les molécules d'eau se positionnent ainsi de manière à solvater les deux ions en contact. Dans le cas de $[\text{AcO}^-, \text{Ba}^{2+}]$, le rayon ionique du cation est assez grand pour permettre aux molécules d'eau d'interagir simultanément avec le cation et les oxygènes du carboxylate, ce qui tend à les séparer. Ces expériences de microhydratation ont ainsi permis de mettre en évidence deux comportements différents des ions, en lien avec leur nature chaotrope (AcO^- et Ca^{2+}) ou kosmotrope (Ba^{2+}).

La poursuite de ces expériences pourrait notamment permettre de déterminer le nombre de molécules d'eau nécessaires pour dissocier ces paires d'ions. Des expériences sur l'ensemble

de la série des alcalino-terreux permettrait aussi de mieux comprendre l'influence de la nature du cation sur la microsolvatation de la paire d'ions.

Ces études des paires d'ions isolées et microsolvatées en phase gazeuse ont permis d'obtenir des informations cruciales sur l'interaction anion-cation entre le carboxylate et un cation, et sur les effets d'environnement sur l'appariement d'ions. Ces informations ont été nécessaires à la réalisation de la dernière étude consacrée à l'identification de paires d'ions en solution par spectroscopie.

Dans un premier temps, des solutions électrolytiques ($[\text{AcO}^-, \text{M}^+]_{\text{aq}}$; $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ et K) ont été analysées par spectroscopie vibrationnelle IR-TF. L'analyse des spectres IR-TF a permis de mettre en évidence des changements spectraux sur la signature du carboxylate (position et *FWHM*) en fonction de la concentration en ions, ce qui a été interprété comme des variations de la distribution des paires d'ions présentes en solution.

Ces expériences en solution ont ensuite été complétées par une étude théorique, qui a permis de proposer une attribution des structures supramoléculaires détectées en solution. Cette étude s'appuie sur la stratégie de calcul multi-étapes, multi-niveaux développée précédemment par l'équipe à partir de données expérimentales en phase gazeuses.^{3,4} Cette approche permet de décrire de manière explicite les premières couches de solvatation de ces espèces en solution, et d'identifier les différentes structures de l'environnement autour de ces ions. Pour chacun des systèmes étudiés ($[\text{AcO}^-, \text{M}^+] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$; $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ et Cs), les explorations du paysage conformationnel ont permis d'obtenir un très grand nombre et une grande diversité de structures de paires d'ions. L'analyse des résultats des explorations a alors permis d'identifier et sélectionner des structures possédant des géométries relativement différentes. Ces structures ont ensuite été optimisées et leurs fréquences harmoniques corrigées calculées en utilisant une méthode de chimie quantique précise, ce qui a permis de les classer en plusieurs familles spectroscopiques, identifiées en fonction de la coordination du groupement carboxylate. Ces résultats ont révélé que la formation de paires d'ions devrait entraîner des déplacements spectraux des modes d'élongation du carboxylate selon la conformation et le type de paires d'ions formées. De tels changements ont en effet été observés sur les spectres IR-TF en solution, démontrant la sensibilité de cette technique à la formation de paires d'ions. Des familles spectroscopiques (SIP et CIP) compatibles avec les changements spectraux observés ont été identifiées, et sont donc susceptibles de jouer un rôle important dans l'appariement des ions entre l'acétate et le cation alcalin considéré. Cette étude nous a permis de proposer des attributions de structures supramoléculaires par interprétation des spectres IR-TF et des données théoriques. Collectivement, ces résultats illustrent comment des données expérimentales combinées à une approche théorique quantitative en solution fournissent des données de référence qui peuvent être utilisées pour étudier les structures supramoléculaires dans les solutions électrolytiques. Cette étude montre également la nécessité de combiner plusieurs méthodes (expérience/théorie, phase gazeuse/solution, champ de force polarisable/*DFT-D*) afin d'obtenir des données complémentaires et quantitatives. L'attribution des paires d'ions en solution par spectroscopie IR a ses limites, notamment pour estimer la distribution des différents types de paires d'ions. D'autres approches peuvent apporter de nouvelles informations sur l'appariement d'ions en solution.

Ce travail s'est alors poursuivi par l'étude des paires d'ions d'acétate de potassium $[\text{AcO}^-, \text{K}^+]_{\text{aq}}$ dans un micro-jet liquide par spectroscopie *FZRET* (*Far-Zone Resonant Energy Transfer*). Il s'agit des premières expériences *FZRET* réalisées en solution. Ces expériences ont permis d'acquérir le premier signal *FZRET* produit entre deux solutés en solution. Ces résultats ont ainsi démontré la capacité de la technique *FZRET* à détecter l'appariement des ions. De plus, la distribution de distances cation-anion au sein des paires d'ions de contact $[\text{AcO}^-, \text{K}^+]$ a pu être estimée grâce au déplacement observé sur le signal *FZRET*. Malgré l'écart constaté entre cette distance estimée expérimentalement et les distributions de distances déterminées par les simulations réalisées avec un champ de force polarisable couplé à une méthode globale de recherche des minima, ces premiers résultats sont encourageants. Cette technique *FZRET* permet d'étudier de manière assez directe les appariements d'ions en solution. Toutefois, une amélioration du modèle employé pour déterminer la distribution de distances cation-anion est indispensable pour extraire une information quantitative de la même qualité que l'approche théorique. Afin d'améliorer ce modèle, il est nécessaire d'obtenir plus de données, c'est pourquoi de nouvelles expériences seront réalisées prochainement sur un autre système $[\text{AcO}^-, \text{Cs}^+]$, venant compléter les résultats obtenus pour $[\text{AcO}^-, \text{K}^+]$.

En conclusion, ces résultats démontrent que les outils spectroscopiques (IR, rayons X) sont adaptés à l'étude de l'appariement d'ions en solution. Toutefois, aucune méthode expérimentale ou théorique ne suffit, par elle-même, à identifier précisément les paires d'ions en solution. Cette étude montre que lorsque les techniques spectroscopiques sont couplées à des approches théoriques adaptées, elles permettent d'identifier les conformations des structures supramoléculaires formées dans les solutions électrolytiques. À court terme, ces techniques pourront être appliquées à d'autres systèmes d'intérêt biologique, tels que les paires d'ions formées par un ion phosphate (R-PO_4^{2-}) ou un ion sulfonate (R-SO_3^-) avec un cation alcalin.

Bibliographie

- (1) Donon, J.; Habka, S.; Vaquero-Vara, V.; Brenner, V.; Mons, M.; Gloaguen, E. Electronic Stark Effect in Isolated Ion Pairs. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10* (23), 7458–7462. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b02675>.
- (2) Slocum, J. D.; Webb, L. J. Measuring Electric Fields in Biological Matter Using the Vibrational Stark Effect of Nitrile Probes. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2018**, *69*, 253.
- (3) Habka, S. Spectroscopie optique des paires d'ions: De la caractérisation des modèles en phase gazeuse à l'identification des paires d'ions en solution. *Chimie théorique et/ou physique. Université Paris-Saclay*, **2017**, Français. NNT: 2017SACLS227. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01618558>.
- (4) Habka, S.; Very, T.; Donon, J.; Vaquero-Vara, V.; Tardivel, B.; Charnay-Pouget, F.; Mons, M.; Aitken, D. J.; Brenner, V.; Gloaguen, E. Identification of Ion Pairs in Solution by IR Spectroscopy: Crucial Contributions of Gas Phase Data and Simulations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21* (24), 12798–12805. <https://doi.org/10.1039/C9CP00700H>.

Annexes

A.1 Publications

A.2 Figures

A.3 Tableaux

A.4 Paramètres *AMOEB*A

A.5 Bibliographie

A.1 Publications

Publication 1 :

Donon, J.; Habka, S.; Vaquero-Vara, V.; Brenner, V.; Mons, M. and Gloaguen, E. Electronic Stark Effect in Isolated Ion Pairs. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10* (23), 7458–7462.

<https://doi.org/10.1021/acs.jpcelett.9b02675>

Publication 2 :

Habka, S.; Very, T.; Donon, J.; Vaquero-Vara, V.; Tardivel, B.; Charnay-Pouget, F.; Mons, M.; Aitken, D. J.; Brenner, V. and Gloaguen, E. Identification of Ion Pairs in Solution by IR Spectroscopy: Crucial Contributions of Gas Phase Data and Simulations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21* (24), 12798–12805.

<https://doi.org/10.1039/C9CP00700H>

A.2 Figures

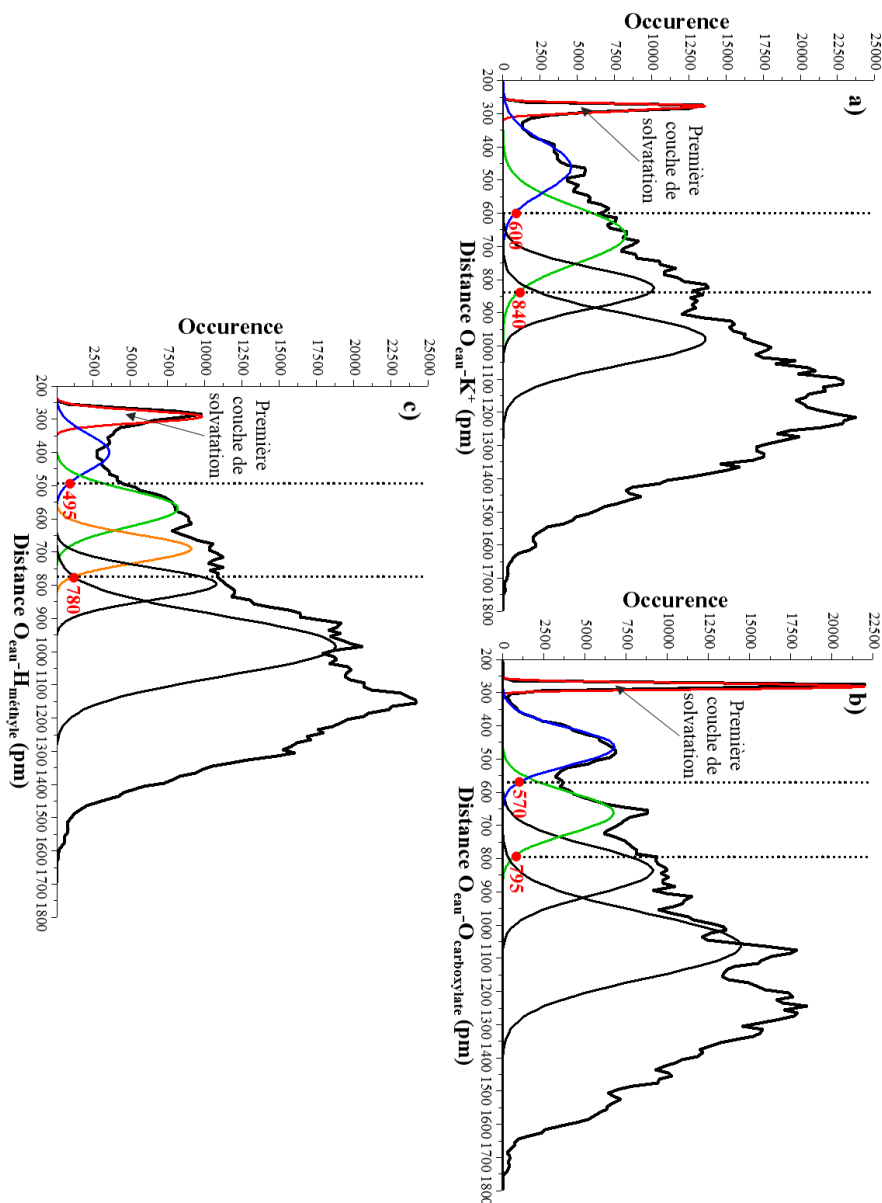


Figure A.1 – Graphiques présentant les distributions des distances $O_{\text{eau}}-K^+$ (a), $O_{\text{eau}}-O_{\text{carboxylate}}$ (b) et $O_{\text{eau}}-H_{\text{methyl}}$ (c) pour le système $([AcO, K^+]) \cdot (H_2O)_n$, permettant de définir les limites des couches de solvation en fonction des gaussiennes.

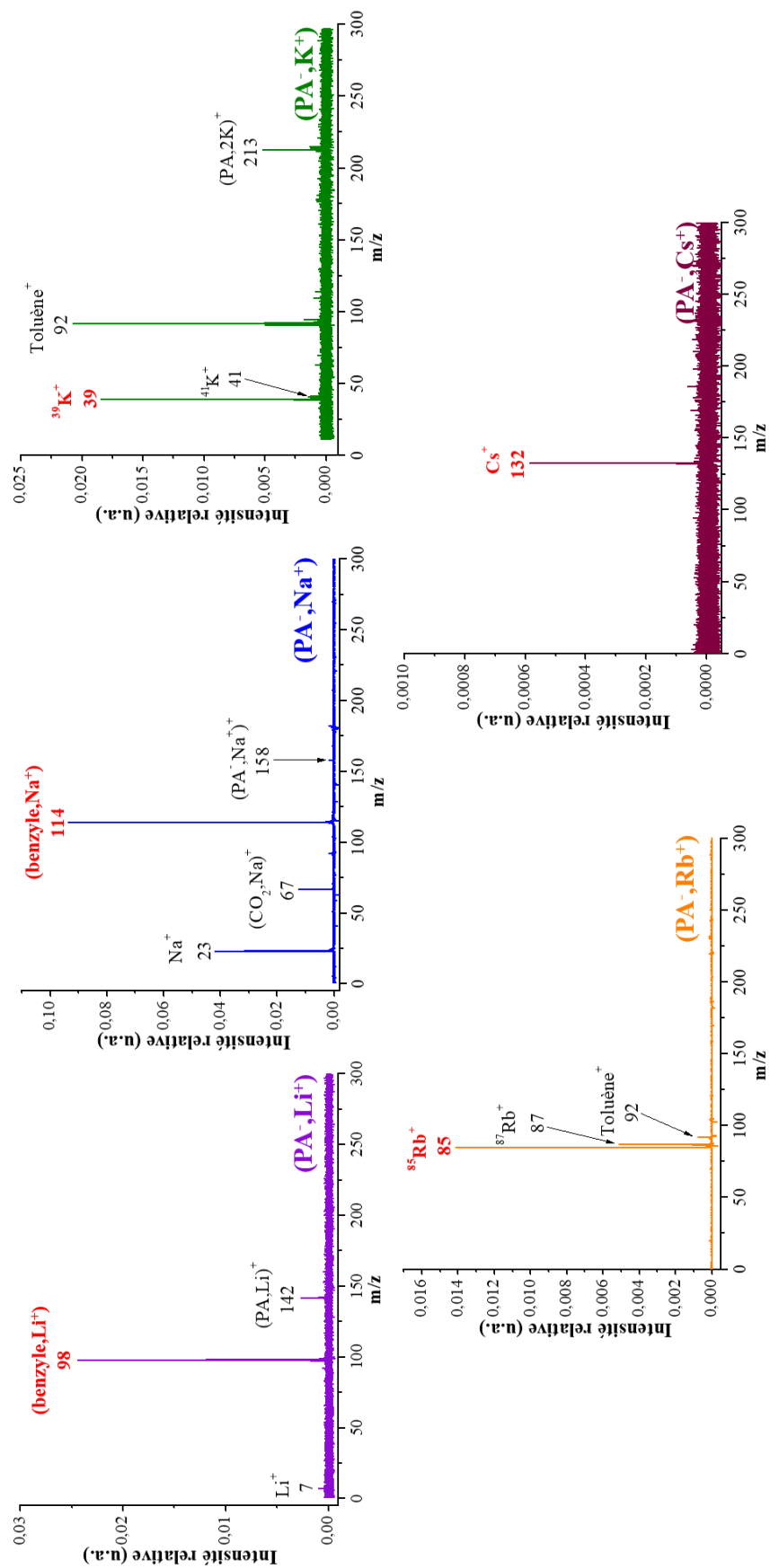


Figure A.2 – Spectres de masse correspondant à la différence entre les spectres en résonance et hors résonance pour la série des paires (PA⁻, M⁺). Les fragments indiqués en rouge ont été sélectionnés pour enregistrer les spectres d'excitation IR2P et IR/UV.

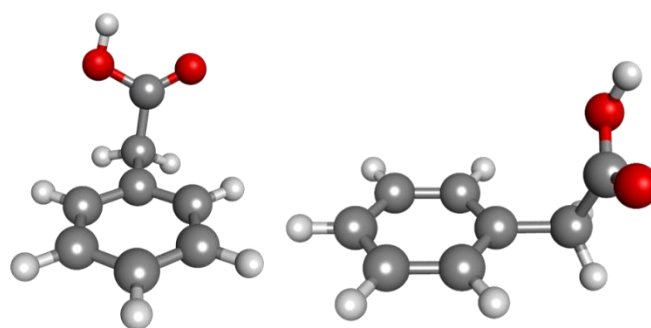


Figure A.3 – Schéma de la géométrie de l'acide phénylacétique (APA) optimisée au niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP.

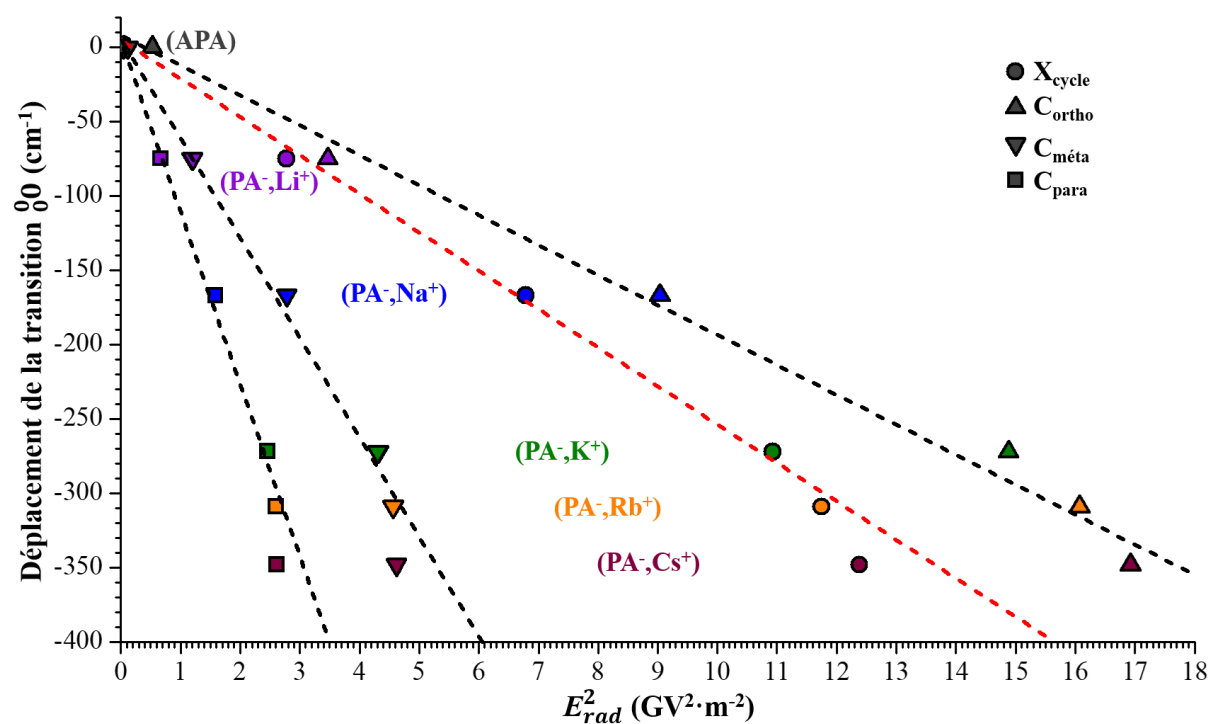


Figure A.4 – Graphique comparant les valeurs de E_{rad}^2 calculées pour les coordonnées correspondant aux carbones et au centre du phényle au niveau B97-D3/def2-QZVPP, à partir des géométries des $(\text{PA}^-, \text{M}^+)$ optimisées au niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP.

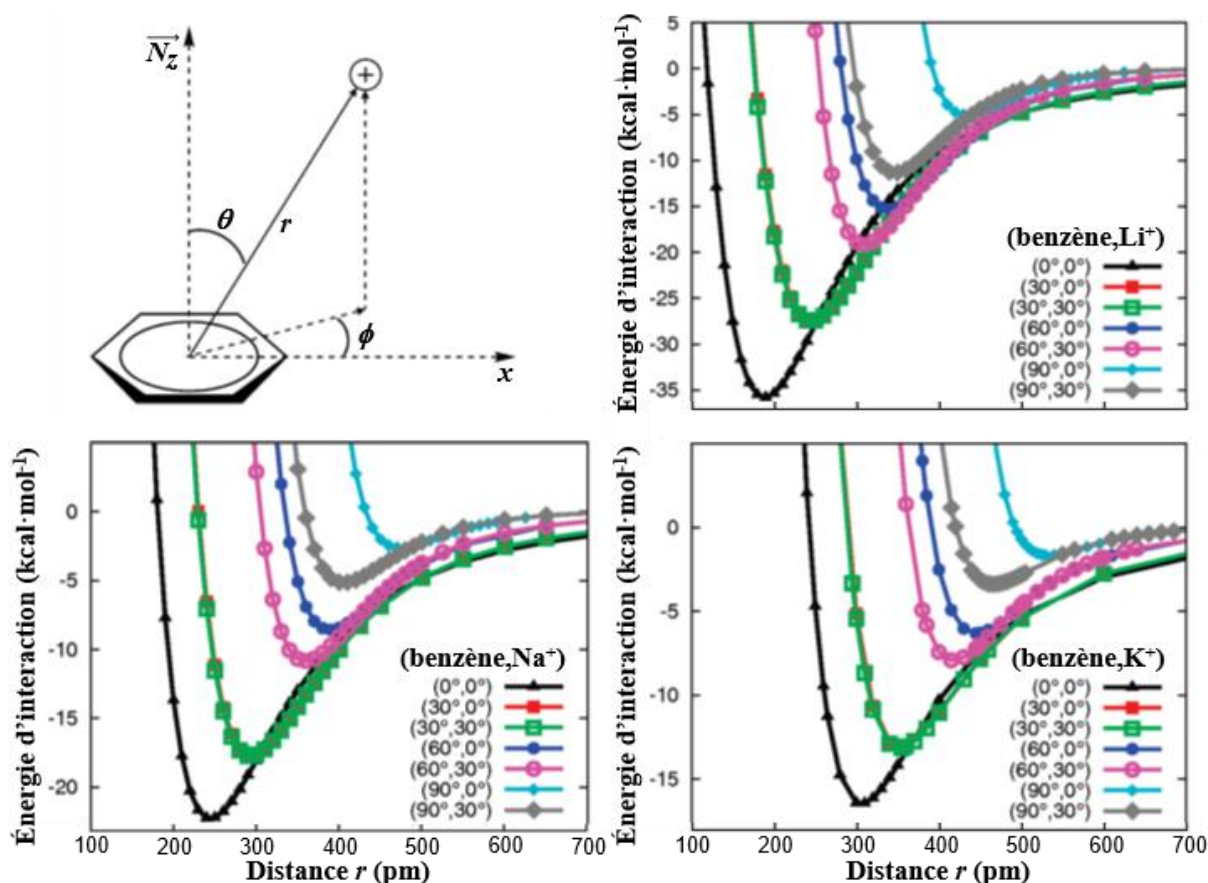


Figure A.5 – Figures adaptées de la publication par Marshall *et al.*¹ : schéma illustrant les critères structuraux pris en compte pour la détermination de l'énergie d'interaction cation- π (angles θ et ϕ , distance r) pour (benzène, M^+) ; courbes d'énergie potentielle déterminées au niveau *BSSE-corrected-full-CCSD(T)/6-311++G(2d,2p)* pour (benzène, Li^+), (benzène, Na^+) et (benzène, K^+) tracées pour une série de géométries identifiées par leur couleur ; entre parenthèses les angles θ et ϕ correspondants..

Cette étude a été réalisée par Marshall *et al.*¹ Toutes les énergies « *single-point* » ont été calculées au niveau *BSSE-corrected-full-CCSD(T)/6-311++G(2d,2p)* avec les orbitales gelées suivantes : C[1s], Li[*aucune*], Na[1s] et K[1s,2s,2p]. Pour chaque complexe (benzène, M^+), les courbes d'énergie potentielle ont été déterminées en fonction de la distance entre le cation et le benzène (r), l'angle θ formé entre le cation, le centre du benzène et le vecteur normal du cycle \vec{N}_z , et l'angle ϕ entre le vecteur correspondant à la projection du cation dans le plan du benzène et l'axe x (Figure A.5). Pour tous les complexes, la géométrie du monomère benzène a été gelée et correspond à celle recommandée par Gauss et Stanton² : $r_{CC} = 139,15$ pm et $r_{CH} = 108,00$ pm acquis à partir d'une optimisation au niveau *full-CCSD(T)/aug-cc-pVTZ*. Les géométries des complexes considérées ne représentant pas des minima de la surface potentielle, les corrections de l'énergie du point zéro (*ZPE*, *zero-point energy*) n'ont pas été appliquées.

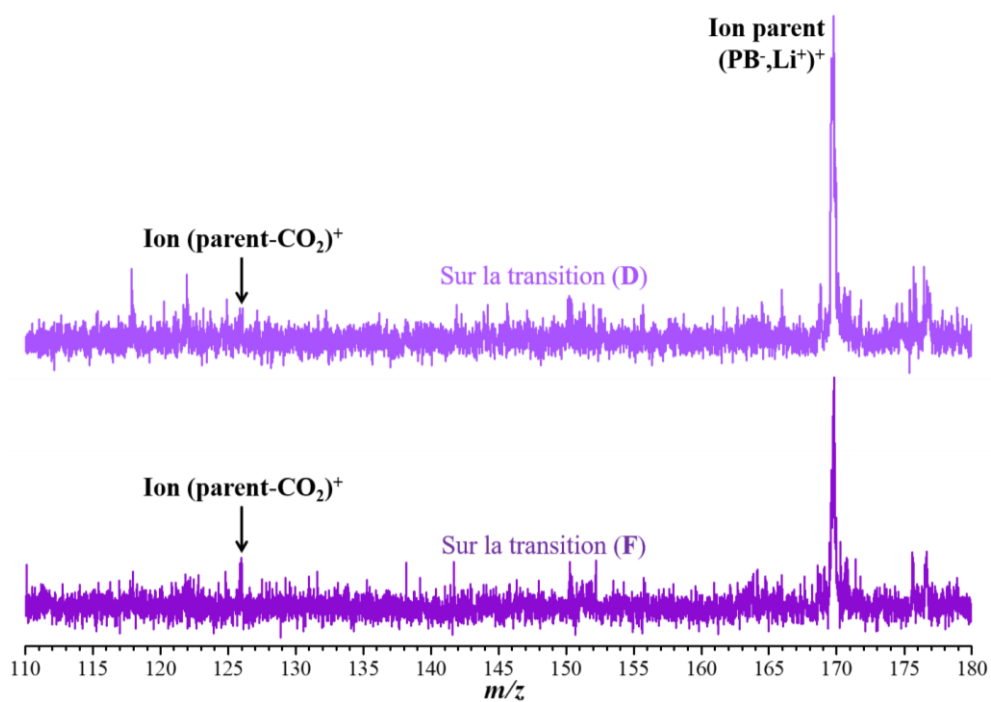


Figure A.6 – Spectres de masse enregistrés en résonance sur la transition (D) (haut), ou sur la transition (F) (bas) du spectre d'excitation IR2P de $(PB, Li^+)^+$ (Chapitre 3, Figure 3.26).

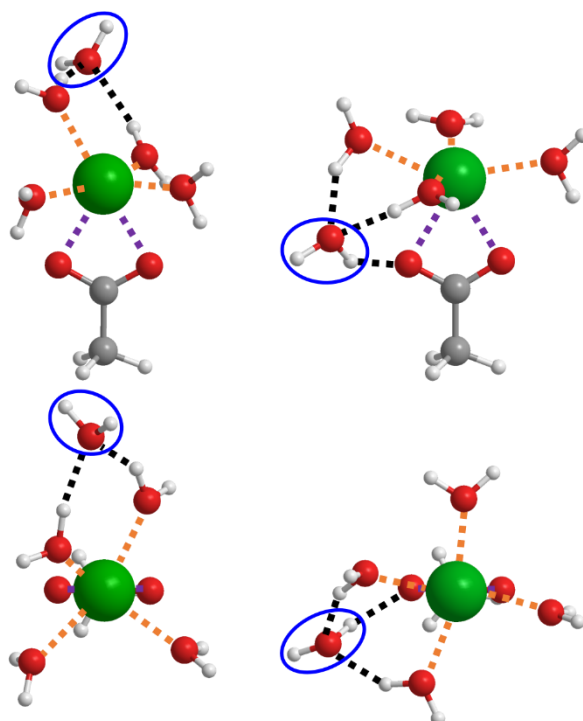


Figure A.7 – Structures de l'agrégat $([\text{AcO}^-, \text{Ca}^{2+}]^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_5)$ optimisées au niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP. Les interactions cation-anion et cation-oxygène de l'eau et les liaisons hydrogène sont représentés respectivement par des lignes en pointillés violet, orange et noir. Dans la structure de gauche, la cinquième molécule d'eau complète la deuxième couche de solvation du dication Ca^{2+} . Alors que dans celle de droite, la cinquième molécule d'eau se situe dans la première couche de solvation de l'acétate, en interaction avec l'un des oxygènes du groupement carboxylate.

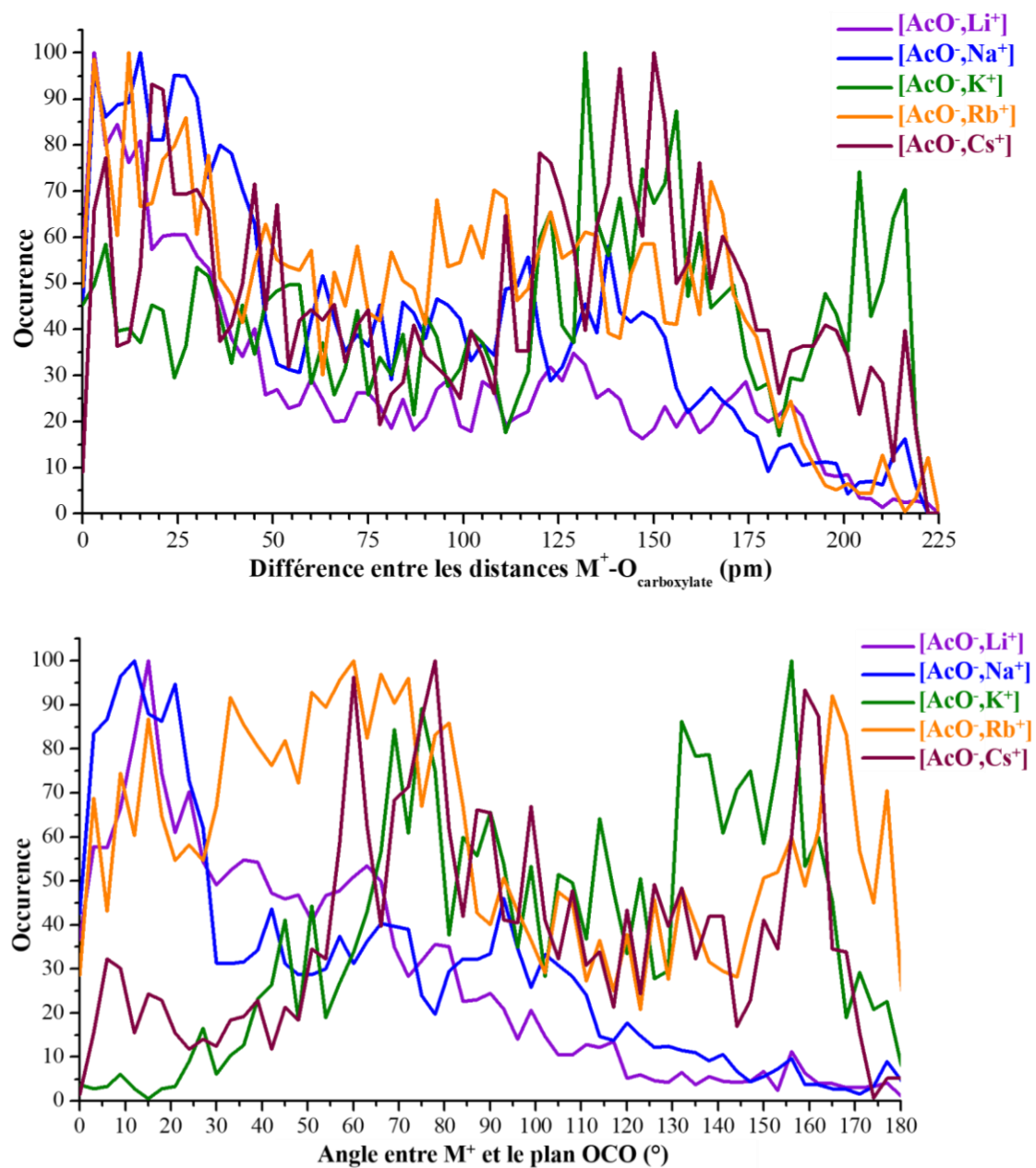


Figure A.8 – Graphiques de la distribution des paires SIP des agrégats ([AcO⁻,M⁺](H₂O)_n) ; M = Li, Na, K, Rb et Cs en fonction de la différence entre les distances M⁺-O_{carboxylate} (en haut), ou de l'angle entre le cation M⁺ et le plan OCO du carboxylate (en bas).

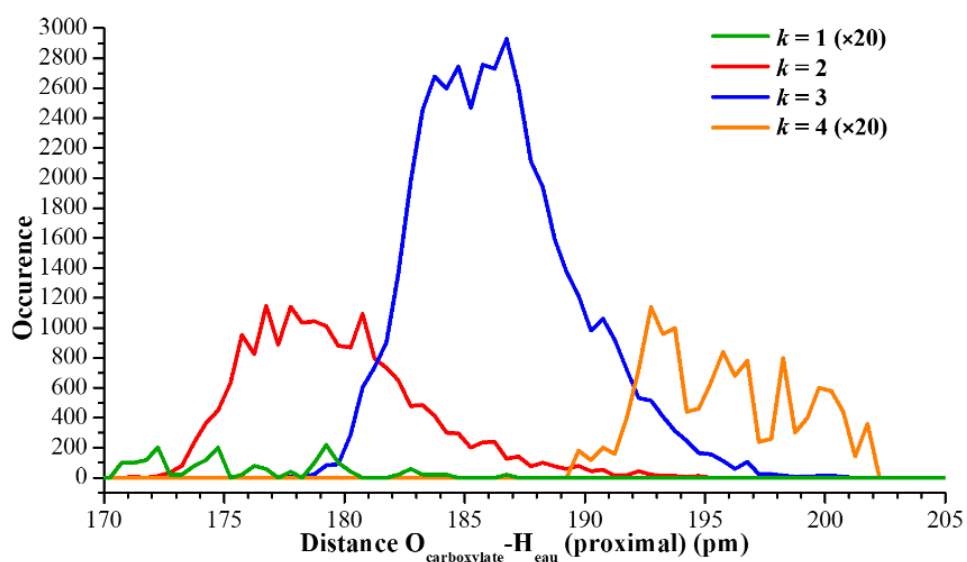


Figure A.9 – Graphique de la distribution des paires CIP de l'agrégat $[\text{AcO}, \text{K}^+](\text{H}_2\text{O})_n$ en fonction de la distance $\text{O}_{\text{carboxylate}}-\text{H}_{\text{eau}}$ proximal, avec k le nombre de coordination de l'oxygène du carboxylate considéré.

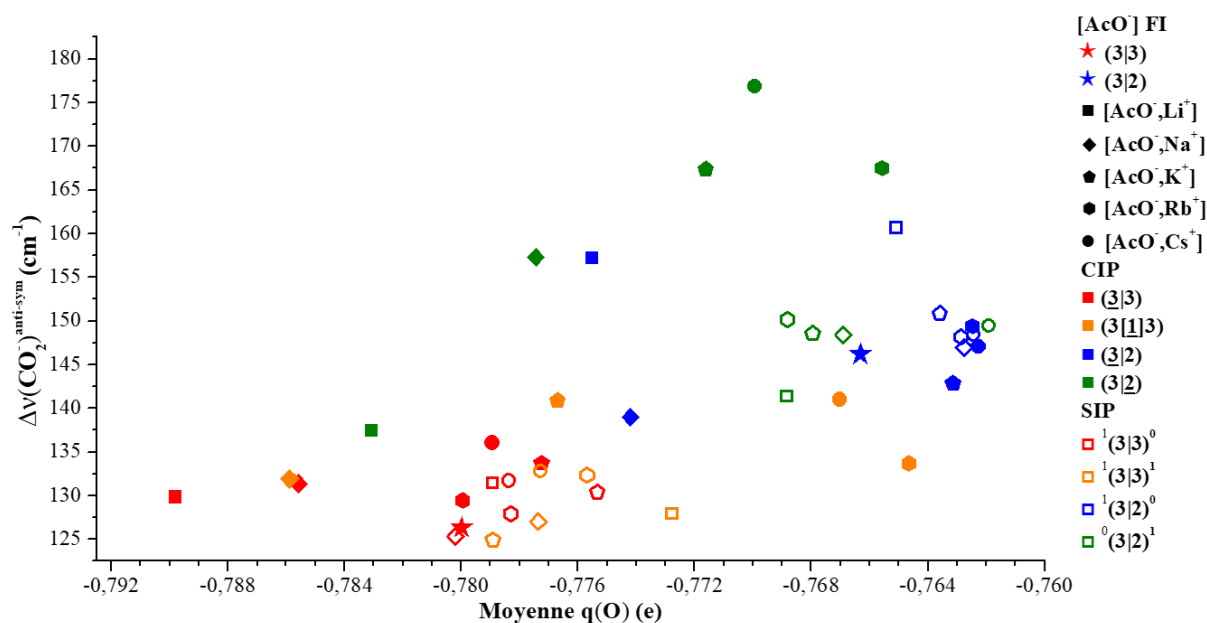


Figure A.10 – Graphique présentant l'écart $\Delta\nu(\text{CO}_2^-)$ entre les fréquences des modes d'élongation symétrique $(\text{CO}_2^-)^{\text{sym}}$ et antisymétrique $(\text{CO}_2^-)^{\text{anti}}$ en fonction de la charge moyenne $q(\text{O})$ portée par les atomes d'oxygène du carboxylate, déterminées par une analyse NBO au niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP, pour l'ensemble des familles spectroscopiques de chacun des systèmes étudiés en agrégat.

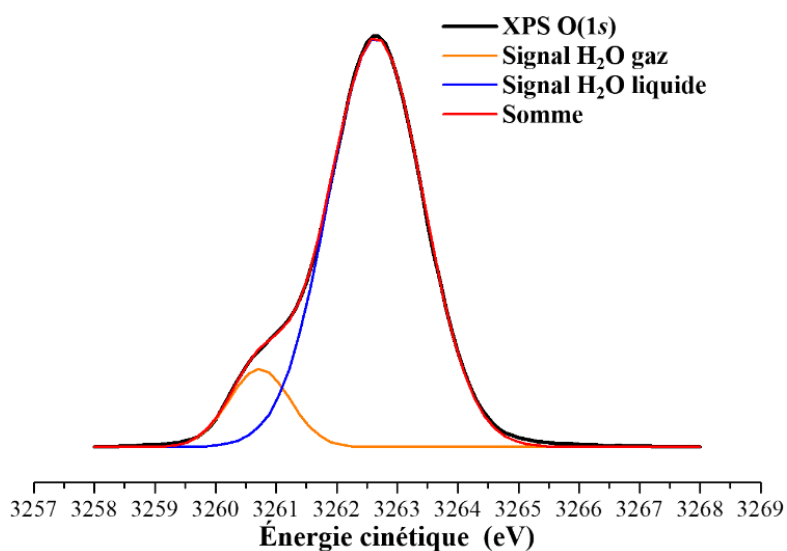


Figure A.11 – Spectre de photoélectrons XPS $O(1s)$ enregistrés pour une solution (KCl) à 1 M, après une irradiation synchrotron à ~ 3801 eV. La transition $O(1s)$ de l'eau liquide est mesurée à 3262,6 eV, ce qui correspond à un énergie de liaison (BE) de 538,4 eV en accord avec la valeur de référence (538,1 eV).³

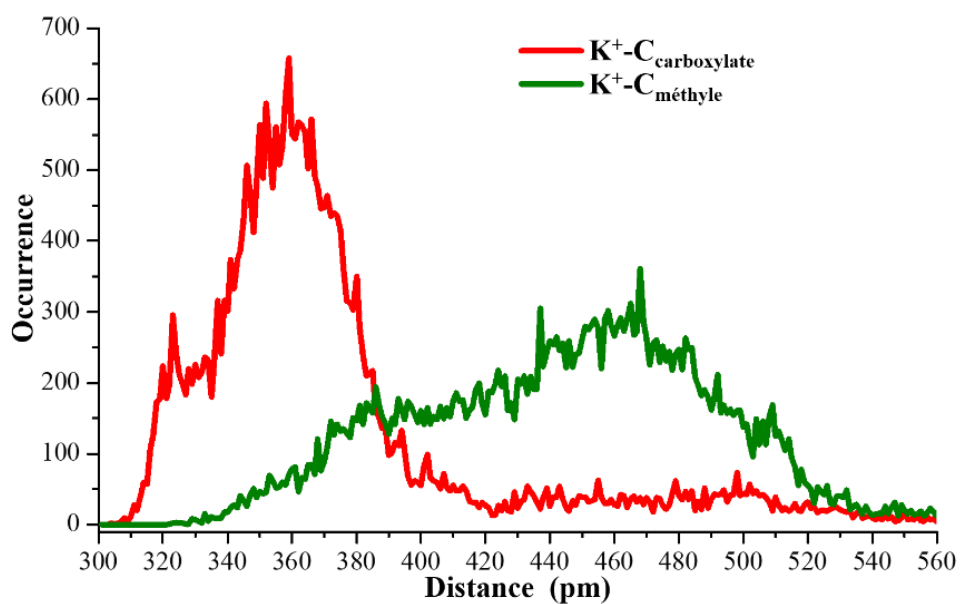


Figure A.12 – Graphique des distributions des paires CIP et SIP de l'agrégat $([AcO^-, K^+] \cdot (H_2O)_n)$ en fonction des distances $K^+-C_{\text{carboxylate}}$ et $K^+-C_{\text{méthyle}}$.

A.3 Tableaux

Tableau A.1 – Tableau présentant les charges théoriques de la partie ($-\text{CH}_2\text{-COO}^-$) résultant d'une analyse NBO réalisée au niveau B97-D3/def2-QZVPP sur des géométries partiellement optimisées au niveau BSSE-corrected-full-RI-CCSD(T)/dhf-TZVPP des paires (PA^-, M^+).

$(-\text{CH}_2\text{-COO}^-, \text{M}^+)$	H	Li	Na	K	Rb	Cs
M	0,48	0,94	0,93	0,95	0,95	0,95
O	-0,66	-0,80	-0,78	-0,78	-0,78	-0,78
O	-0,57	-0,80	-0,78	-0,78	-0,78	-0,78
C ₁	0,76	0,72	0,72	0,73	0,73	0,73
C ₂	-0,51	-0,51	-0,51	-0,52	-0,52	-0,52
H	0,24	0,23	0,23	0,22	0,22	0,22
H	0,24	0,23	0,23	0,22	0,22	0,22

Tableau A.2 – Tableau résumant les charges théoriques résultant d'une analyse NBO réalisée au niveau B97-D3/def2-QZVPP sur le radical ($\cdot\text{CH}_2\text{-COO}^-, \text{M}^+$) dans la même géométrie que la partie ($-\text{CH}_2\text{-COO}^-, \text{M}^+$) des (PA^-, M^+) partiellement optimisée au BSSE-corrected-full-RI-CCSD(T)/dhf-TZVPP le long de la série.

$(\cdot\text{CH}_2\text{-COO}^-, \text{M}^+)$	H	Li	Na	K	Rb	Cs
M	0,48	0,94	0,93	0,95	0,95	0,95
O	-0,66	-0,79	-0,78	-0,78	-0,78	-0,77
O	-0,54	-0,79	-0,78	-0,78	-0,78	-0,77
C ₁	0,65	0,61	0,62	0,63	0,63	0,63
C ₂	-0,29	-0,30	-0,32	-0,34	-0,34	-0,34
H	0,18	0,17	0,16	0,16	0,16	0,16
H	0,18	0,17	0,16	0,16	0,16	0,16

Tableau A.3 – Tableau présentant les distances limites définies entre les molécules libres et celles gelées, ainsi qu'entre le solvant explicite et modèle continu, autour du cation alcalin, des atomes d'oxygène du carboxylate et des atomes d'hydrogène du groupement méthyle dans chaque agrégat $([\text{AcO}^-, \text{M}^+] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$; $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ et Cs) optimisés au niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP.

Système	Limites (pm)	Molécules libres/gelées	Solvant explicite/continu
$([\text{AcO}^-] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n)$	$\text{O}_{\text{carboxylate}}-\text{O}_{\text{eau}}$	565	780
	$\text{H}_{\text{méthyle}}-\text{O}_{\text{eau}}$	495	750
$([\text{AcO}^-, \text{Li}^+] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n)$	$\text{Li}^+-\text{O}_{\text{eau}}$	465	665
	$\text{O}_{\text{carboxylate}}-\text{O}_{\text{eau}}$	565	780
	$\text{H}_{\text{méthyle}}-\text{O}_{\text{eau}}$	495	750
$([\text{AcO}^-, \text{Na}^+] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n)$	$\text{Na}^+-\text{O}_{\text{eau}}$	525	745
	$\text{O}_{\text{carboxylate}}-\text{O}_{\text{eau}}$	565	780
	$\text{H}_{\text{méthyle}}-\text{O}_{\text{eau}}$	495	750
$([\text{AcO}^-, \text{K}^+] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n)$	$\text{K}^+-\text{O}_{\text{eau}}$	600	840
	$\text{O}_{\text{carboxylate}}-\text{O}_{\text{eau}}$	570	795
	$\text{H}_{\text{méthyle}}-\text{O}_{\text{eau}}$	495	780
$([\text{AcO}^-, \text{Rb}^+] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n)$	$\text{Rb}^+-\text{O}_{\text{eau}}$	615	845
	$\text{O}_{\text{carboxylate}}-\text{O}_{\text{eau}}$	585	800
	$\text{H}_{\text{méthyle}}-\text{O}_{\text{eau}}$	495	775
$([\text{AcO}^-, \text{Cs}^+] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n)$	$\text{Cs}^+-\text{O}_{\text{eau}}$	620	850
	$\text{O}_{\text{carboxylate}}-\text{O}_{\text{eau}}$	580	800
	$\text{H}_{\text{méthyle}}-\text{O}_{\text{eau}}$	495	770

Tableau A.4 – Tableau présentant les valeurs des seuils entre les paires d'ions de type CIP et celles de type SIP ou SSIP, déterminés à partir des distributions des structures en fonction de la distance $\text{M}^+-\text{O}_{\text{carboxylate}}$ (proximal) dans les agrégats $([\text{AcO}^-, \text{M}^+] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$; $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ et Cs) optimisés au niveau AMOEBA.

Système	Seuil CIP/SIP+SSIP distance $\text{M}^+-\text{O}_{\text{carboxylate}}$ (pm)
$([\text{AcO}^-, \text{Li}^+] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n)$	280
$([\text{AcO}^-, \text{Na}^+] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n)$	300
$([\text{AcO}^-, \text{K}^+] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n)$	330
$([\text{AcO}^-, \text{Rb}^+] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n)$	340
$([\text{AcO}^-, \text{Cs}^+] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n)$	350

Tableau A.5 – Tableau présentant les fréquences harmoniques des modes d'élongation symétrique et antisymétrique du carboxylate des structures sélectionnées pour l'agrégat $([AcO^-] \cdot (H_2O)_n)$, calculées au niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP et corrigées des facteurs d'échelle mode-dépendant. Le rapport de l'intensité relative des deux modes (I^{sym}/I^{anti}) a également été déterminé et reporté dans ce tableau.

	Type	$\nu(CO_2)^{sym}$ (σ) (cm^{-1})	$\nu(CO_2)^{anti}$ (σ) (cm^{-1})	Intensités relatives I^{sym}/I^{anti}
[AcO⁻] (100 %)	(3 3) (47 %)	1432,2	1559,5	10/28
		1433,8	1557,8	10/23
		1427,3	1555,9	10/24
		1428,5	1555,7	10/21
		1433,0	1563,3	10/31
		1431,5	1558,9	10/26
		1434,0	1557,6	10/26
		1437,3	1562,4	10/24
	1434,4	1558,0	10/23	
	(3 2) (45 %)	1420,4	1565,4	10/19
		1421,9	1559,3	10/27
		1420,4	1566,3	10/17
		1427,5	1569,1	10/38
		1399,5	1576,4	10/29
		1414,8	1560,3	10/16
		1433,5	1564,5	10/29
	autres (8 %)	-	-	-
	moyenne	1426,8 (11)	1561,8 (6)	10/25

Tableau A.6 – Tableau présentant les fréquences harmoniques des modes d'élongation symétrique et antisymétrique du carboxylate des structures sélectionnées pour l'agrégat $[\text{AcO}^-, \text{Li}^+] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$, calculées au niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP et corrigées des facteurs d'échelle mode-dépendant. Le rapport de l'intensité relative des deux modes ($I^{\text{sym}}/I^{\text{anti}}$) a également été déterminé et reporté dans ce tableau.

	Type	$\nu(\text{CO}_2)^{\text{sym}}$ (σ) (cm^{-1})	$\nu(\text{CO}_2)^{\text{anti}}$ (σ) (cm^{-1})	Intensités relatives $I^{\text{sym}}/I^{\text{anti}}$	
[AcO⁻,Li⁺]	¹(3 3)⁰ (15 %)	1418,8	1548,0	10/27	
		1421,1	1548,8	10/28	
		1425,0	1563,6	10/31	
		1419,5	1550,2	10/26	
		1422,2	1555,3	10/32	
		1427,0	1556,5	10/33	
	¹(3 3)¹ (8 %)	1433,3	1558,4	10/31	
		1423,3	1541,7	10/29	
		1422,3	1550,9	10/34	
		1430,3	1553,2	10/23	
		1429,4	1562,1	10/34	
	SIP (45 %)	¹(3 2)⁰ (5 %)	1420,9	1560,7	10/36
			1418,1	1563,3	10/25
			1421,6	1563,1	10/34
			1418,0	1564,3	10/20
			1404,6	1571,6	10/37
			1417,5	1570,6	10/25
		⁰(3 2)¹ (5 %)	1432,3	1575,4	10/58
			1416,1	1568,0	10/23
			1427,7	1572,1	10/26
			1423,8	1562,0	10/34
autres (12 %)	1428,2	1572,5	10/31		
	1423,7	1556,9	10/35		
moyenne	1427,9	1564,2	10/38		
	-	-	-		
[AcO⁻,Li⁺]	(3 3) (13 %)	1423,0 (6)	1560,6 (9)	10/31	
		1427,2	1563,9	10/35	
		1427,3	1549,6	10/24	
		1427,6	1551,2	10/22	
		1415,0	1556,6	10/21	
		1433,7	1552,1	10/28	
	(3 2) (11 %)	1432,3	1568,9	10/38	
		1414,5	1566,6	10/32	
		1409,7	1575,6	10/22	
		1421,2	1588,3	10/24	
		1429,2	1576,1	10/25	

		1416,3	1570,7	10/29
		1422,3	1579,1	10/35
	(3 2) (21 %)	1423,0	1558,0	10/18
		1422,8	1569,6	10/38
		1425,0	1556,9	10/21
		1429,4	1562,7	10/24
		1435,0	1562,7	10/28
		1414,1	1564,2	10/14
	(2 2) (8 %)	1418,3	1575,0	10/29
		1426,5	1568,7	10/25
		1432,4	1577,6	10/21
		1422,5	1577,7	10/43
		1428,8	1572,1	10/26
		1411,7	1580,8	10/30
	autres (2 %)	-	-	-
	moyenne	1423,6 (7)	1567,7 (10)	10/27

Tableau A.7 – Tableau présentant les fréquences harmoniques des modes d'élongation symétrique et antisymétrique du carboxylate des structures sélectionnées pour l'agrégat $([AcO^-, Na^+](H_2O)_n)$, calculées au niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP et corrigées des facteurs d'échelle mode-dépendant. Le rapport de l'intensité relative des deux modes (I^{sym}/I^{anti}) a également été déterminé et reporté dans ce tableau.

	Type	$\nu(CO_2^-)^{sym}$ (σ) (cm^{-1})	$\nu(CO_2^-)^{anti}$ (σ) (cm^{-1})	Intensités relatives I^{sym}/I^{anti}
[AcO⁻,Na⁺] SIP (62 %)	¹(3 3)⁰ (17 %)	1429,4	1546,0	10/28
		1430,8	1548,2	10/23
		1427,8	1563,5	10/33
		1420,6	1551,2	10/43
		1426,8	1554,4	10/20
		1426,5	1570,6	10/32
		1416,8	1547,6	10/20
		1425,4	1549,5	10/33
	¹(3 3)¹ (4 %)	1416,5	1552,9	10/33
		1429,4	1552,6	10/35
		1443,7	1555,5	10/32
		1431,5	1550,3	10/28
		1429,9	1548,2	10/25
		1428,6	1558,9	10/31
		1416,7	1554,3	10/27
		1432,7	1553,7	10/28
		1429,4	1560,9	10/31

	${}^1(3 2)^0$ (29 %)	1431,3	1558,9	10/33	
		1425,2	1566,2	10/28	
		1407,5	1568,4	10/23	
		1424,0	1566,1	10/42	
		1404,9	1563,3	10/23	
		1428,9	1563,7	10/33	
		1423,5	1568,5	10/31	
	${}^0(3 2)^1$ (2 %)	1414,6	1575,4	10/30	
		1409,5	1549,4	10/27	
		1427,8	1560,7	10/26	
		1415,1	1562,8	10/39	
		1410,9	1561,4	10/43	
	autres (10 %)	-	-	-	
		moyenne	1424,2 (10)	1557,1 (9)	10/30
	[AcO⁻,Na⁺] CIP (38 %)	$(\underline{3 3})$ (14 %)	1427,2	1548,9	10/27
			1409,4	1563,6	10/24
1435,4			1554,3	10/37	
1439,3			1552,3	10/26	
1429,4			1544,9	10/34	
1434,9			1545,4	10/35	
1431,7			1557,1	10/34	
1413,6			1556,0	10/28	
1421,6			1555,9	10/21	
$(\underline{3 1 3})$ (2 %)		1433,2	1550,4	10/35	
		1426,3	1545,9	10/32	
		1431,1	1561,6	10/35	
		1405,7	1555,9	10/33	
		1430,3	1554,5	10/40	
		1412,7	1562,7	10/28	
$(\underline{3 2})$ (10 %)		1430,7	1570,6	10/35	
		1438,7	1570,7	10/28	
		1431,8	1565,8	10/29	
		1430,3	1571,2	10/29	
		1421,8	1548,3	10/27	
		1431,6	1566,9	10/30	
		1416,7	1583,1	10/29	
$(\underline{3 2})$ (8 %)		1408,3	1569,3	10/22	
		1406,1	1594,3	10/32	
		1419,4	1576,3	10/22	
		1429,0	1574,1	10/26	
		1416,7	1552,2	10/24	
		1415,7	1573,3	10/17	

	autres (4 %)	-	-	-
	moyenne	1423,5 (10)	1562,4 (12)	10/30

Tableau A.8 – Tableau présentant les fréquences harmoniques des modes d'élongation symétrique et antisymétrique du carboxylate des structures sélectionnées pour l'agrégat $([AcO^-, K^+] \cdot (H_2O)_n)$, calculées au niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP et corrigées des facteurs d'échelle mode-dépendant. Le rapport de l'intensité relative des deux modes (I^{sym}/I^{anti}) a également été déterminé et reporté dans ce tableau.

	Type	$\nu(CO_2^-)^{sym}$ (σ) (cm ⁻¹)	$\nu(CO_2^-)^{anti}$ (σ) (cm ⁻¹)	Intensités relatives I^{sym}/I^{anti}	
[AcO⁻,K⁺] SIP (15 %)	¹(3 3)⁰ (6 %)	1430,7	1555,6	10/31	
		1421,7	1559,6	10/32	
		1430,9	1552,3	10/24	
		1426,2	1550,2	10/26	
		1424,0	1554,0	10/33	
		1427,3	1571,6	10/52	
	¹(3 3)¹ (2 %)	1423,8	1564,6	10/31	
		1426,7	1561,3	10/26	
		1434,7	1547,9	10/23	
		1435,9	1548,8	10/21	
		1427,9	1553,2	10/33	
	¹(3 2)⁰ (3 %)	1420,0	1542,6	10/22	
		1414,7	1572,7	10/32	
		1429,0	1569,9	10/21	
		1409,7	1580,1	10/39	
		1424,5	1554,5	10/35	
		1415,6	1576,3	10/32	
	⁰(3 2)¹ (2 %)	1428,6	1574,0	10/58	
		1419,5	1574,7	10/31	
		1420,4	1558,8	10/30	
		1412,0	1567,4	10/24	
		1427,7	1565,1	10/29	
		1410,8	1565,1	10/32	
	autres (2 %)	-	-	-	
		moyenne	1423,3 (7)	1562,0 (10)	10/31
	[AcO⁻,K⁺] CIP (85 %)	(3 3) (49 %)	1428,6	1558,9	10/31
	1421,0		1557,2	10/27	
1422,5	1554,3		10/27		
1429,1	1555,3		10/33		
1421,7	1556,4		10/32		

		1423,5	1555,7	10/34
		1423,7	1564,7	10/22
		1423,9	1561,2	10/34
	(3[1]3) (6 %)	1425,3	1557,2	10/29
		1425,5	1565,0	10/40
		1420,6	1563,6	10/26
		1421,6	1565,6	10/34
		1430,5	1560,5	10/36
		1407,5	1564,4	10/23
		1432,6	1573,1	10/36
	(3 2) (13 %)	1424,8	1574,8	10/34
		1432,7	1573,5	10/31
		1436,0	1569,9	10/16
		1421,6	1569,4	10/34
		1420,9	1565,2	10/29
		1416,4	1585,2	10/29
	(3 2) (10 %)	1415,9	1587,2	10/33
		1415,6	1588,4	10/29
		1412,7	1562,4	10/16
		1407,1	1571,5	10/31
		1408,9	1586,1	10/19
		autres (7 %)	-	-
	moyenne	1421,9 (8)	1567,2 (10)	10/29

Tableau A.9 – Tableau présentant les fréquences harmoniques des modes d'élongation symétrique et antisymétrique du carboxylate des structures sélectionnées pour l'agrégat $[\text{AcO}^-, \text{Rb}^+] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$, calculées au niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP et corrigées des facteurs d'échelle mode-dépendant. Le rapport de l'intensité relative des deux modes ($I^{\text{sym}}/I^{\text{anti}}$) a également été déterminé et reporté dans ce tableau.

		Type	$\nu(\text{CO}_2^-)^{\text{sym}}$ (σ) (cm^{-1})	$\nu(\text{CO}_2^-)^{\text{anti}}$ (σ) (cm^{-1})	Intensités relatives $I^{\text{sym}}/I^{\text{anti}}$
[AcO⁻, Rb⁺] SIP (22 %)	¹(3 3)⁰ (10 %)		1433,3	1555,1	10/28
			1424,5	1552,7	10/35
			1431,6	1561,1	10/30
			1428,0	1557,3	10/26
			1427,3	1544,7	10/33
			1418,5	1559,7	10/38
	¹(3 3)¹ (3 %)		1433,2	1557,3	10/36
			1429,3	1562,1	10/48
			1434,4	1559,3	10/39
			1431,4	1559,9	10/39

		1421,8	1563,1	10/27	
		1430,8	1573,0	10/18	
	¹ (3 2) ⁰ (4 %)		1435,0	1551,2	10/35
			1424,8	1583,2	10/35
			1420,8	1568,6	10/27
			1420,3	1561,6	10/14
			1400,1	1571,0	10/11
			1422,0	1576,2	10/36
	⁰ (3 2) ¹ (3 %)		1421,3	1572,5	10/64
			1415,3	1575,9	10/22
			1425,5	1562,1	10/29
			1408,5	1581,8	10/42
			1404,4	1561,5	10/27
			1427,5	1549,7	10/20
	autres (2 %)	-	-	-	
	moyenne	1423,7 (9)	1563,4 (10)	10/32	
	[AcO⁻,Rb⁺] CIP (78 %)	(3 3) (45 %)		1416,8	1553,8
			1423,7	1564,1	10/27
			1426,6	1541,4	10/26
			1429,7	1553,0	10/26
			1426,4	1560,7	10/22
			1431,1	1557,7	10/29
(3 1 3) (5 %)			1420,4	1553,9	10/33
			1423,1	1563,1	10/37
			1410,5	1556,8	10/36
			1432,9	1555,9	10/32
			1430,7	1555,7	10/40
			1419,7	1554,2	10/38
(3 2) (13 %)			1417,3	1559,5	10/46
			1415,9	1575,7	10/37
			1440,1	1581,1	10/35
			1431,9	1578,8	10/28
			1410,5	1585,7	10/36
			1430,9	1562,2	10/25
(3 2) (9 %)			1415,0	1573,3	10/26
			1425,6	1588,0	10/37
			1405,9	1581,7	10/24
			1402,7	1579,8	10/27
			1427,6	1601,0	10/31
			1414,1	1572,0	10/25
autres (6 %)		-	-	-	
moyenne		1415,2 (10)	1582,6 (11)	10/29	

Tableau A.10 – Tableau présentant les fréquences harmoniques des modes d'élongation symétrique et antisymétrique du carboxylate des structures sélectionnées pour l'agrégat $[\text{AcO}^-, \text{Cs}^+](\text{H}_2\text{O})_n$, calculées au niveau RI-B97-D3/dhf-TZVPP et corrigées des facteurs d'échelle mode-dépendant. Le rapport de l'intensité relative des deux modes ($I^{\text{sym}}/I^{\text{anti}}$) a également été déterminé et reporté dans ce tableau.

	Type	$\nu(\text{CO}_2)^{\text{sym}}$ (σ) (cm^{-1})	$\nu(\text{CO}_2)^{\text{anti}}$ (σ) (cm^{-1})	Intensités relatives $I^{\text{sym}}/I^{\text{anti}}$
[AcO ⁻ ,Cs ⁺] SIP (9 %)	$^1(3 3)^0$ (5 %)	1421,3	1560,2	10/39
		1430,1	1551,7	10/30
		1437,0	1554,2	10/72
		1413,6	1558,3	10/28
		1424,5	1550,9	10/7
		1418,5	1560,0	10/32
	$^1(3 3)^1$ (1 %)	1415,1	1568,9	10/34
		1428,0	1562,2	10/33
		1436,6	1550,3	10/25
		1421,5	1555,8	10/29
		1420,1	1549,0	10/32
	$^1(3 2)^0$ (1 %)	1428,4	1560,4	10/33
		1420,0	1562,0	10/38
		1427,8	1566,5	10/26
		1419,0	1572,7	10/28
		1414,5	1580,5	10/27
		1419,8	1574,3	10/29
	$^0(3 2)^1$ (1 %)	1428,0	1563,3	10/11
		1411,8	1569,8	10/23
		1430,5	1561,4	10/30
		1421,8	1581,5	10/33
1429,4		1555,3	10/11	
1405,1		1573,9	10/26	
autres (1 %)	-	-	-	
moyenne	1422,0 (8)	1562,7 (9)	10/29	
[AcO ⁻ ,Cs ⁺] CIP (91 %)	$(3 3)$ (53 %)	1425,7	1558,5	10/36
		1419,1	1557,2	10/24
		1418,6	1560,8	10/33
		1423,9	1568,6	10/35
		1422,2	1553,2	10/31
		1421,5	1549,0	10/23
	$(3 1 3)$ (10 %)	1425,5	1561,0	10/25
		1416,7	1562,2	10/42
		1425,7	1550,1	10/33
		1422,2	1570,4	10/36

		1416,1	1555,8	10/33
		1410,7	1563,4	10/47
	(3 2) (14 %)	1421,3	1569,6	10/30
		1430,0	1565,5	10/29
		1427,6	1572,0	10/32
		1424,9	1575,3	10/31
		1418,4	1561,9	10/22
		1418,9	1579,2	10/30
		(3 2) (7 %)	1403,7	1575,4
	1410,8		1578,8	10/29
	1414,4		1592,3	10/41
	1403,0		1588,7	10/34
	1414,7		1588,3	10/46
	1400,4		1584,4	10/26
	autres (7 %)	-	-	-
	moyenne	1418,2 (8)	1568,4 (12)	10/33

A.4 Paramètres *AMOEB*A

Les paramètres du champ de force polarisable *AMOEB*A employés pour l'anion acétate et les cations alcalins (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ et Cs^+) sont les suivants :

atom	1	1	C	"Methyl Carbon"	6	12.011	4
atom	2	2	H	"Methyl Hydrogen"	1	1.008	1
atom	3	3	C	"C-Terminal COO-"	6	12.011	3
atom	4	4	O	"C-Terminal COO-"	8	15.999	1
atom	5	5	O	"AMOEBA Water O"	8	15.995	2
atom	6	6	H	"AMOEBA Water H"	1	1.008	1
atom	7	7	Na+	"Sodium Ion Na+"	11	22.990	0
atom	8	8	Li+	"Lithium Ion Li+"	3	6.941	0
atom	9	9	K+	"Potassium Ion K+"	19	39.098	0
atom	10	10	Rb+	"Rubidium Ion Rb+"	37	85.468	0
atom	11	11	Cs+	"Cesium Ion Cs+"	55	132.905	0
vdw	1			3.8200	0.1010		
vdw	2			2.9800	0.0240	0.920	
vdw	3			3.8200	0.1060		
vdw	4			3.7000	0.1290		
vdw	5			3.5791	0.1512		
vdw	6			2.1176	0.0105	0.8028	
vdw	7			2.8500	0.1500		
vdw	8			2.2460	0.0400		
vdw	9			3.7000	0.2300		
vdw	10			3.9400	0.3400		
vdw	11			4.1700	0.4300		
bond	1	2		341.00	1.1120		
bond	1	3		345.00	1.5090		
bond	3	4		705.00	1.2553		
bond	5	6		556.82	0.9565		
angle	1	3	4	80.00	122.40		
angle	2	1	3	39.00	109.50		
angle	2	1	2	40.00	107.80		
angle	4	3	4	57.60	134.00		
angle	6	5	6	48.98	107.91		
strbnd	2	1	3	11.50	11.50		
strbnd	1	3	4	18.70	18.70		
strbnd	4	3	4	18.70	18.70		
ureybrad	6	5	6	-8.62	1.5467		
opbend	1	3	0	0	121.60		
opbend	4	3	0	0	118.70		
torsion	2	1	3	4	-0.154	0.0	1
					0.044	180.0	2
					-0.086	0.0	3
multipole	1	3	2		-0.13349		
					0.00115	0.00000	0.13579
					-0.03313		
					-0.00000	0.03763	
					0.00192	0.00000	-0.00450
multipole	3	4	-4		0.17224		
					-0.00000	0.00926	0.14287
					0.56340		
					0.00000	-0.65385	
					0.00000	-0.01932	0.09045
multipole	4	3	4		-0.58760		
					0.05685	0.00398	0.57642

				-0.78825		
				-0.02269	-0.36964	
				0.02317	0.00744	1.15789
multipole	2	1	3	0.04518		
				0.07187	0.00000	0.17058
				-0.06386		
				0.00000	-0.10153	
				-0.03873	0.00000	0.16539
multipole	5	-6	-6	-0.42616		
				0.00000	0.00000	0.06251
				0.17576		
				0.00000	-0.23160	
				0.00000	0.00000	0.05584
multipole	6	5	6	0.21308		
				-0.10117	0.00000	-0.27171
				0.12283		
				0.00000	0.08950	
				-0.06989	0.00000	-0.21233
multipole	7	0	0	1.00000		
				0.00000	0.00000	0.00000
				0.00000		
				0.00000	0.00000	
				0.00000	0.00000	0.00000
multipole	8	0	0	1.00000		
				0.00000	0.00000	0.00000
				0.00000		
				0.00000	0.00000	
				0.00000	0.00000	0.00000
multipole	9	0	0	1.00000		
				0.00000	0.00000	0.00000
				0.00000		
				0.00000	0.00000	
				0.00000	0.00000	0.00000
multipole	10	0	0	1.00000		
				0.00000	0.00000	0.00000
				0.00000		
				0.00000	0.00000	
				0.00000	0.00000	0.00000
multipole	11	0	0	1.00000		
				0.00000	0.00000	0.00000
				0.00000		
				0.00000	0.00000	
				0.00000	0.00000	0.00000
polarize	1		1.3340	0.3900	2	3
polarize	2		0.4960	0.3900	1	
polarize	3		1.3340	0.3900	1	4
polarize	4		0.8370	0.3900	3	
polarize	5		0.9200	0.3900	6	
polarize	6		0.539	0.3900	5	
polarize	7		0.1200	0.3900		
polarize	8		0.0280	0.3900		
polarize	9		0.7800	0.3900		
polarize	10		1.3500	0.3900		
polarize	11		2.2600	0.3900		

A.5 Bibliographie

- (1) Marshall, M. S.; Steele, R. P.; Thanthiriwatte, K. S.; Sherrill, C. D. Potential Energy Curves for Cation- π Interactions: Off-Axis Configurations Are Also Attractive. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113* (48), 13628–13632. <https://doi.org/10.1021/jp906086x>.
- (2) Gauss, J.; Stanton, J. F. The Equilibrium Structure of Benzene. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104* (13), 2865–2868. <https://doi.org/10.1021/jp994408y>.
- (3) Winter, B.; Aziz, E. F.; Hergenhan, U.; Faubel, M.; Hertel, I. V. Hydrogen Bonds in Liquid Water Studied by Photoelectron Spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics* **2007**, *126* (12), 124504. <https://doi.org/10.1063/1.2710792>.

Titre : Caractérisation de paires d'ions par spectroscopies IR, UV et rayons X, interprétées par calculs de chimie quantique

Mots clés : paires d'ions, spectroscopie, chimie quantique, effet Stark, attribution conformationnelle, microsolvatation

Résumé : Les paires d'ions sont omniprésentes dans la nature, depuis l'eau de mer, les aérosols, jusqu'aux organismes vivants. Elles influencent les propriétés des solutions concentrées en ions, et jouent ainsi un rôle majeur dans divers réactions chimiques et processus biologiques. Cependant, la caractérisation des paires d'ions se heurte à une double difficulté : d'une part, plusieurs types de paires coexistent, et d'autre part, ce sont des espèces transitoires en solution. Dans ce contexte, ce travail présente plusieurs études menées selon trois axes de recherche principaux grâce à une approche originale en phase gazeuse, puis en solution. Le premier axe consiste à étudier les effets du champ électrique produit par la paire d'ions sur la spectroscopie d'un chromophore UV en phase gazeuse (effets Stark). Les groupes ioniques sont capables de produire un champ électrique suffisamment élevé pour induire des effets Stark électroniques significatifs sur un chromophore UV situé à proximité. Cette étude est menée sur des systèmes modèles de formule générale $(C_6H_5-(CH_2)_n-COO^-,M^+)$ avec $M = Li, Na, K, Rb, Cs$ et $n = 1-3$, permettant de faire varier le champ électrique ressenti par le chromophore UV. Ces différents systèmes sont étudiés en phase gazeuse par spectroscopie UV combinée à des calculs de chimie quantique, ainsi que par des expériences de spectroscopie IR sélective en conformation. Grâce à cette approche, des attributions conformationnelles précises peuvent être proposées pour des transitions électroniques séparées de quelques cm^{-1} , sur la base de l'analyse des effets Stark observés sur le spectre UV, sans recourir à la spectroscopie IR, ni aux calculs de fréquences.

Il s'agit ensuite de comprendre les effets d'environnement sur les paires d'ions par des expériences de microsolvatation en phase gazeuse. La paire d'ions d'acétate de sodium $[CH_3-COO^-,Na^+]$ est étudiée pour la première fois dans un complexe trimère avec le p -xylène par spectroscopie IR. Des expériences

de microhydratation sont ensuite réalisées sur des paires d'ions chargées $([CH_3-COO^-,M^{2+}] ; M = Ca, Ba)$, mettant en évidence deux comportements différents en fonction de la nature du dication. Les différentes expériences montrent que la signature IR du groupement carboxylate est sensible à son environnement proche, mais également à l'environnement du cation qui lui est apparié.

Le dernier axe consiste à détecter et identifier les structures formées par les ions dans les solutions électrolytiques par spectroscopies IR et RX. Une première analyse est effectuée sur des solutions électrolytiques $([CH_3-COO^-,M^+] ; M = Li, Na$ et $K)$ par spectroscopie IR-TF en variant la concentration en ions. Une étude théorique est ensuite réalisée dans l'objectif de proposer un spectre théorique pour chaque type de paires, et de les confronter aux spectres expérimentaux en solution. L'approche repose sur le calcul de la signature IR de paires $([CH_3-COO^-,M^+] ; M = Li, Na, K, Rb$ et $Cs)$ et de l'anion libre, entourés successivement de molécules d'eau explicites décrites au niveau chimie quantique, puis au niveau champ de force et enfin par un modèle de solvant continu. Pour chaque type de paires, des familles spectroscopiques compatibles avec les données expérimentales sont identifiées. Cette approche originale ouvre la voie vers l'identification des structures supramoléculaires dans les solutions électrolytiques. Enfin, la première expérience *FZRET* en micro-jet liquide est réalisée sur une solution d'acétate de potassium, donnant accès à une mesure de la distribution des distances entre cations et anions appariés.

Au cours de ces études, différentes méthodes sont employées allant de l'expérience à la théorie, de la phase gazeuse à la solution. Cette thèse illustre la nécessité de combiner plusieurs méthodes afin d'obtenir des données complémentaires permettant une meilleure caractérisation de l'organisation supramoléculaire des ions et de leur environnement.

Title : Characterization of ion pairs by IR, UV and X-ray spectroscopy, interpreted by quantum chemistry

Keywords : ion pairs, spectroscopy, quantum chemistry, Stark effect, conformational assignment, microsolvation

Abstract : Ion pairs are ubiquitous in nature, from sea water, aerosols, to living organisms. They influence the properties of concentrated ion solutions, and thus play a crucial role in various chemical reactions and biological processes. However, the characterization of ion pairs faces some difficulties: on one hand, several types of pairs coexist, and on the other hand, they are transient species in solution. In this context, this work presents several studies carried out according to three main research studies, backed by an original approach in the gas phase, and then in solution.

Firstly, the effects of the electric field produced by the ion pair on the UV spectroscopy of a chromophore in gas phase (Stark effects) are studied. The ion groups can produce an electric field high enough to induce significant electronic Stark effects on a nearby UV chromophore. This study is conducted on model systems ($C_6H_5-(CH_2)_n-COO^-,M^+$) with $M = Li, Na, K, Rb, Cs$ and $n = 1-3$, allowing to vary the electric field experienced by the UV chromophore. These different systems are studied in the gas phase by UV spectroscopy combined with quantum chemistry calculations, as well as by conformation selective IR spectroscopy. Based on the analysis of the electronic Stark effects, precise conformational assignments can be proposed for electronic transitions separated by a few cm^{-1} , without resorting to IR spectroscopy, or frequency calculations.

The next study is focused mainly on understanding the environmental effects on ion pairs by microsolvation experiments in gas phase. The pair of sodium acetate ions $[CH_3-COO^-,Na^+]$ is studied for the first time in a trimer complex with *p*-xylene by IR spectroscopy.

Microhydration experiments are then carried out on charged ion pairs ($[CH_3-COO^-,M^{2+}]$; $M = Ca, Ba$), highlighting two different behaviours depending on the nature of the cation.

The final research is to detect and identify the structures formed by the ions in electrolytic solutions by IR and RX spectroscopy. The first experiment is carried out on electrolytic solutions ($[CH_3-COO^-,M^+]$; $M = Li, Na$ and K) by TF-IR spectroscopy by varying the ion concentration. A theoretical study is then carried out to propose a theoretical spectrum for each type of pair, and to confront them with experimental spectra in solution. The approach is based on the calculation of the IR signature of pairs ($[CH_3-COO^-,M^+]$; $M = Li, Na, K, Rb$ and Cs) and free anion in solution, where the first solvation layer were described at the quantum level, followed by a solvent continuum. For each type of pair, spectroscopic families, consistent with the experimental data, are identified. This original approach paves way to the identification of supramolecular structures in electrolytic solutions. Finally, the first FZRET experiment in liquid micro-jet is carried out on a potassium acetate solution, providing access to a measurement of the distance distribution between cations and paired anions.

In these studies, different methods are used ranging from experiment to theory, from the gas phase to solution. This work illustrates the need to combine several methods in order to obtain additional data and allow a better characterization of the supramolecular organisation of ions and their environment.