



HAL
open science

Caractérisation d'auto-assemblages de polyoxométallates hybrides organiques-inorganiques par spectrométrie de mobilité ionique couplée à la spectrométrie de masse

Sébastien Hupin

► To cite this version:

Sébastien Hupin. Caractérisation d'auto-assemblages de polyoxométallates hybrides organiques-inorganiques par spectrométrie de mobilité ionique couplée à la spectrométrie de masse. Chimie analytique. Normandie Université, 2018. Français. NNT : 2018NORMR062 . tel-03039647

HAL Id: tel-03039647

<https://theses.hal.science/tel-03039647v1>

Submitted on 4 Dec 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.



Normandie Université

THESE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité Chimie

Préparée au sein de l'Université de Rouen Normandie

Caractérisation d'auto-assemblages de polyoxométallates hybrides organiques-inorganiques par spectrométrie de mobilité ionique couplée à la spectrométrie de masse

**Présentée et soutenue par
Sébastien HUPIN**

**Thèse soutenue publiquement le 03 Décembre 2018
devant le jury composé de**

Mme Christine ENJALBAL	Professeur de l'Université de Montpellier Institut IBMM, Montpellier	Rapporteur
M. Jean-Yves SALPIN	Directeur de recherche CNRS, Université d'Evry Val d'Essonne Laboratoire LAMBE, Evry	Rapporteur
M. Laurent JOUBERT	Professeur de l'Université de Rouen Normandie Laboratoire COBRA, Mont-Saint-Aignan	Président du jury
Mme Valérie GABELICA	Directeur de recherche INSERM, Université de Bordeaux Institut IECB, Bordeaux	Examineur
M. Fabien CHIROT	Maître de conférences de l'Université de Lyon Institut ISA, Villeurbanne	Examineur
M. Guillaume IZZET	Chargé de recherche de l'Université Paris-Sorbonne Institut IPCM, Paris	Examineur
M. Carlos AFONSO	Professeur de l'Université de Rouen Normandie Laboratoire COBRA, Mont-Saint-Aignan	Directeur de thèse
Mme Hélène LAVANANT	Maître de conférences de l'Université de Rouen Normandie Laboratoire COBRA, Mont-Saint-Aignan	Codirecteur de thèse

**Thèse dirigée par le Pr. Carlos AFONSO, laboratoire COBRA UMR 6014
Co-dirigée par le Dr. Hélène LAVANANT, laboratoire COBRA UMR 6014**

Caractérisation d'auto-assemblages de polyoxométallates hybrides organiques-inorganiques par spectrométrie de mobilité ionique couplée à la spectrométrie de masse

Résumé : Les polyoxométallates (POM) sont des composés anioniques constitués par l'assemblage de polyèdres d'oxydes métalliques $\{MO_y\}$, (avec M, Mo^{VI} ou W^{VI}) reliés entre eux par des atomes d'oxygène. Les POM forment ainsi une classe remarquable de clusters d'oxydes métalliques inorganiques nanométriques, avec une grande variété de charges et de structures. Il est possible de former des systèmes hybrides incluant la partie inorganique du POM et une partie organique greffée, permettant d'apporter de nouvelles fonctionnalités aux POM, tel que l'auto-assemblage.

Nous avons consacré ces travaux de thèse à la caractérisation de systèmes classiques, hybrides et auto-assemblés de POM par spectrométrie de masse couplée à la spectrométrie à la mobilité ionique (IMS-MS). Une première approche expérimentale par spectrométrie de mobilité ionique en tube de dérive (DTIMS) nous a permis de déterminer les sections efficaces de collisions (CCS) de POM étalons dans l'hélium et dans l'azote. Les CCS des étalons POM nous ont ensuite permis d'étalonner une cellule IMS de type *Travelling Wave* (TWIMS). L'analyse par IMS-MS de POM hybrides organiques-inorganiques seuls ou en présence de PdCl₂ a mis en évidence la présence de systèmes auto-assemblés triangulaires [**POM₃·cation₃**], carrés [**POM₄·cation₄**] ou pentagonaux [**POM₅·cation₅**] avec différents états de charges. Des valeurs de CCS de ces auto-assemblages ont également pu être estimées à partir de l'étalonnage de la cellule TWIMS.

Par une approche théorique, nous avons modélisé plusieurs structures de POM standards avec et sans contre-ion tetrabutylammonium (TBA⁺) par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les structures optimisées ont été utilisées afin de déterminer des CCS théoriques grâce au logiciel MOBCAL, auquel nous avons incorporé les atomes de molybdène et de tungstène pour lesquels nous avons optimisé de nouveaux paramètres de potentiel de Lennard Jones. La correspondance des CCS expérimentales et théoriques des structures de POM standards offre de nouvelles possibilités pour une attribution structurale pour les POM hybrides auto-assemblés par coordination en présence de cations métalliques.

Mots clés : Polyoxométallate, hybride, organique-inorganique, auto-assemblage, spectrométrie de mobilité ionique, IMS-MS, tube de dérive, *travelling wave*, TWIMS, sections efficaces de collision, CCS, théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT, MOBCAL.

Characterization of self-assemblies of organic-inorganic hybrid polyoxometalates by ion mobility spectrometry coupled to mass spectrometry

Summary: Polyoxometalates (POM) are anionic compounds formed by the assembly of metal oxide polyhedra {MO_y}, (with M, Mo^{VI} or W^{VI}) linked together by oxygen atoms. POM thus form a remarkable class of nanometric inorganic metal oxide clusters, with a wide variety of charges and structures. It is possible to form hybrid systems including the inorganic part of the POM and a grafted organic part, allowing new functionalities to be added to the POM, such as self-assembly.

We have dedicated this thesis work to the characterization of standards, hybrid and self-assembled POM systems by mass spectrometry coupled to ion mobility spectrometry (IMS-MS). A first experimental approach using drift tube ion mobility spectrometry (DTIMS) allowed us to determine the collision cross sections (CCS) of standard POM in helium and nitrogen. The CCS of the POM standards then allowed us to calibrate an IMS cell of a Travelling Wave ion mobility instrument (TWIMS). The analysis by IMS-MS of organic-inorganic hybrid POMs alone or in the presence of transition metal cations revealed the presence of self-assembled triangular [**POM₃·cation₃**], square [**POM₄·cation₄**] or pentagonal [**POM₅·cation₅**] systems with different charge states. CCS values of these self-assemblies was estimated from the calibration of the TWIMS cell.

Using a theoretical approach, we modelled several standard POM structures with and without tetrabutylammonium counterion (TBA⁺) using density functional theory (DFT). The optimized structures were used to determine theoretical CCS using the trajectory method of the MOBCAL software, in which we incorporated molybdenum and tungsten atoms for which we optimized new Lennard Jones potential parameters. The correspondence of experimental and theoretical CCS of standard POM structures offers new possibilities for structural attribution of self-assembled hybrid POM by coordination in the presence of metal cations.

Keywords: Polyoxometalate, hybrid, organic-inorganic, self-assembly, ion mobility spectrometry, IMS-MS, drift tube, travelling wave, TWIMS, collision cross section, CCS, density functional theory, DFT, MOBCAL.

- Je suis un serviteur du feu secret, détenteur de la flamme d'Anor.
Le feu sombre ne vous servira à rien, flamme d'Udûn.
Repartez dans l'ombre.
VOUS NE PASSEREZ PAS !
[...]
- Fuyez, pauvres fous !

***Le Seigneur des anneaux : La Communauté de l'anneau. Dir. Peter Jackson.
Perf. Elijah Wood, Ian McKellen, Viggo Mortensen, Sean Astin.
New Line Cinema and WingNut Films, 2001. Film.***

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein du groupe spectrométrie de masse moléculaire et supramoléculaire de l'UMR 6014 COBRA sous la direction du Professeur Carlos Afonso et la codirection du Docteur Hélène Lavanant. Je tiens tout d'abord à remercier le Professeur Carlos Afonso, pour m'avoir ouvert les portes du laboratoire et pour m'avoir proposé ce projet de thèse. Merci pour votre accueil chaleureux, vos conseils ainsi que vos discussions scientifiques (et également pour vos blagues ou vos commentaires parfois limites limites), vous avez ma plus profonde reconnaissance. Un grand merci au Docteur Hélène Lavanant, pour l'encadrement dont vous avez fait preuve durant ses trois années, au temps que vous m'avez consacré et d'avoir partagé vos connaissances en spectrométrie de masse et en mobilité ionique. J'ai été ravi de travailler avec vous.

J'adresse mes sincères remerciements au Professeur Christine Enjalbal, (Université de Montpellier) et au Docteur Jean-Yves Salpin (Université d'Evry-val-d'Essonne) pour avoir accepté d'être rapporteurs de ces travaux de thèse. Je remercie également le Professeur Valérie Gabelica (Université de Bordeaux), le Docteur Fabien Chirot (Université de Lyon) et le Professeur Laurent Joubert (Université de Rouen Normandie) d'avoir accepté d'examiner ces travaux. Je souhaite également remercier les proches collaborateurs sur cette thèse. Merci au Docteur Guillaume Izzet (Sorbonne Université) pour vos conseils et votre apport de connaissances sur les POM, et merci au Docteur Vincent Tognetti (Université de Rouen Normandie), pour le temps et l'énergie consacré, vous m'avez énormément aidé sur l'aspect théorie de cette thèse, parole de demi-théoricien.

Naturellement, je remercie toute l'équipe Analyse et Modélisation du Laboratoire COBRA, Laurent, Isabelle, Laure, Gaël, Muriel, Lina, et Hassan, et en particulier les permanents du groupe Spectrométrie de Masse. Merci à vous Albert et Isabelle, pour votre disponibilité quotidienne et votre gentillesse. Merci à toi Corinne, même si ça commence à dater, j'ai été ravi d'être ton stagiaire M2, et ne t'inquiètes pas, je suis sûr qu'ils remettront le parking un jour ! Merci à toi Marie, tes cannelés et ton sourire me manqueront, mais j'ai la recette maintenant !

Je tiens à présent à remercier tous les anciens étudiants de l'équipe : merci à Nicolas et Mézianne, et Sebastián, j'espère que tu reviendras vite sur Rouen. Merci aux anciens collègues

de bureau, Kévin pour tes délires quotidiens et ta bonne humeur infaillible (et même si ta parade nuptiale me laissera des traumatismes à vie), Anna de la Luiza de la Mendes de la Siqueira, ta prononciation du mot *touyau* a marqué bien des esprits, Mathieu (je comprends un peu plus ton envie d'aller élever des chèvres dans le Larzac à présent), Mathilde, la sage et le sérieux réincarnée du bureau, et Abdellah, le clan Tebani peut être fier de vous Colonel !(et bonne année !).

Merci également aux doctorants ou post-doctorants actuels, Guillaume (*alias* Guigui ou Guigou pour les intimes), avec toi, l'industrie de la pastèque et des mêmes Pépé «Résiste»ra à tous les problèmes. Andrea, le premier du trio italien, merci pour tous les fous rires sur tes perturbations, prend bien soin des pigeons de Mont Saint Aignan surtout. Mattia, merci pour ton franc-parler et bon courage pour la suite, n'hésite pas à jouer des coudes pour avancer dans ta thèse. Valentina, merci pour ton sourire et ta bonne humeur, tu as ramené avec toi le soleil de Sicile dans le labo.

Merci en particulier aux membres du bureau R19. Merci à Ahmad, pour ta gentillesse, bon courage pour la suite, car oui quand on veut on peut ! Justine, merci pour ton sourire et ta bonne humeur quotidienne, et SURTOUT pour ton *self-control*, je me demande encore comment tu fais pour supporter la beaufitude qui règne dans l'atmosphère de ce bureau, n'hésite pas à sortir le fouet pour calmer Tic et Tac pour la suite. Johann (*alias* Tic), mmmh Johann, merci d'être toi-même tout simplement, tu es exceptionnel ne change pas ! J'ai été ravi de découvrir le biniou, la bombarde et les traditions bretonnes, parole de chouquin. Promis, je viendrais te rendre visite sur l'île de Sein quand tu y seras, vive la Bretagne ! Tic n'irait pas sans son compère Tac, merci à toi Julien pour tous les fous rires qu'on n'a pu avoir, ton talent certain pour faire grandir ton ver de terre, pour l'enrichissement de mon vocabulaire, massicot, chèvre à palan, écouvillon et pierre à morfiler n'ont plus de secrets pour moi. Nombreuses sont celles qui rates « ça » avec toi. Continuez la chasse sans moi les gars, je compte sur vous !

Merci également aux nouveaux que je n'ai malheureusement pas eu trop le temps de connaître : Valentin, c'est toi le prochain maintenant, accroche toi et continue sur cette lancée, tout le monde peut y arriver. Clément (persévère dans l'utilisation de mMass surtout), Estelle, Christopher et Mathieu.

Je remercie également la communauté libanaise, découverte aux travers de Riham, Mahouha (et toute ta petite famille), Lina, Batoul, Mariouma, Rima, Mahmoud et Absoun. Le houmous, le kafta et les baklawas ont changé ma vie à jamais.

Ces trois ans de thèse n'auraient pas été pareils sans toi Asma, cela m'a fait énormément de te connaître, je ne connais personne d'aussi gentille et généreuse, je te souhaite le meilleur à toi Ahmad et Mélina pour la suite.

Egalement un grand merci à mes amis, Adrien, plutôt devenu un frère avec le temps, Ludo, l'antiquaire officiel de la Haute Normandie et Samuel, motard invétéré, aux amis rencontrés à l'université, FX, Victor, Claire, Alexis... mais aussi à mes compagnons de JDR, tata Laure, tonton Mickael, Abdel, Xavier, David, Christophe, Hélène, Valentin... Elfes, demi-elfes, humains ou nains, le plus important dans tout ça, c'est que notre équipe de bras cassés arrive à sauver le monde à chaque fois !

Riham, de collègue à amie, tu es devenue bien plus à présent. Les mots ne suffisent pas pour exprimer ce que je ressens pour toi, mais tu t'en rends bien compte dans tous les moments que nous avons vécus ou que nous vivons. Partager ma vie avec toi est l'une des plus belles choses qu'il me soit arrivé, et malgré ton caractère, ta « mutation » ou nos disputes (ou j'ai tort la plupart du temps il faut l'avouer), tu as toujours été à mes côtés. Merci pour ton soutien et merci d'être à mes côtés, tu resteras toujours indispensable à ma vie. Et à tous mes détracteurs durant ces trois dernières années : OUI j'y suis arrivé !

Je remercie ma famille, mes parents Sylvie et Denis, c'est vous qui m'avez éduqué et qui avez fait ce que je suis devenu. Mémé, sur qui je peux toujours compter quoi qu'il arrive, mais aussi Tata Ghislaine, Tonton Joël, Tata Laure et Tonton Mickael (c'est à toi que je m'identifie le plus) sans oublier tous les cousins et cousines, et en particulier Anaïs, Laëtitia, Alexandre, Valentin, Audrey merci à tous d'avoir toujours été à mes côtés.

Enfin, merci également à l'autre côté de la famille, Halloul, Manouf, mais aussi Khaled, Kayaso ainsi que la branche Norvégienne, Rasha, Hassoun, Léana et Daniel. Nous formons à présent une grande famille tous ensemble.

Merci à tous !!!

Dédicace

*À mes parents,
À ma famille,
À mes amis,
À Riham,*

Table des matières

Remerciements	v
Dédicace	ix
Table des matières	xi
Abréviations	xvii
Liste des polyoxométallates étudiés	xix
Introduction générale	1
Introduction générale.....	3
Références	6
Etat de l'art	9
Chapitre 1 : Les polyoxométallates	11
I. Introduction	13
I.1. Historique des polyoxométallates.....	14
I.2. Structures des polyoxométallates	14
I.2.1. Structures classiques.....	14
I.2.2. Polyoxométallates à structures hybrides	15
I.3. Synthèse des polyoxométallates et des systèmes hybrides.....	16
I.4. Activités et applications	17
I.4.1. Activités catalytiques	17
I.4.2. Applications en chimie analytique	18
I.4.3. Applications biomédicales.....	18
I.4.4. Utilisation nano-technologique	19
I.4.5. Autres domaines d'applications	19
II. POM de l'étude	20
II.1. Structures classiques.....	20
II.2. Structures hybrides	21
II.3. Réaction d'auto-assemblage.....	25
Références	26
Chapitre 2 : Analyse de polyoxométallates par spectrométrie de masse et spectrométrie de mobilité ionique	29
I. Polyoxométallates et spectrométrie de masse	31
I.1. Principe de la spectrométrie de masse.....	31
I.2. Utilisation de la spectrométrie de masse pour l'analyse de polyoxométallates.....	33
I.3. Source d'ionisation <i>electrospray</i>	33
I.4. Analyseur hybride Q-TOF.....	35
I.4.1. Analyseur quadripolaire	36

I.4.2. Analyseur à temps de vol (TOF)	38
I.4.3. Analyseur hybride Q-TOF	39
II. Polyoxométallates et spectrométrie de mobilité ionique	40
II.1. Principe de la spectrométrie de mobilité ionique	40
II.2. Mouvement des ions en mobilité ionique	41
II.3. Types de mobilité ionique	43
II.3.1. Drift Tube Ion Mobility Spectrometry (DTIMS)	44
II.3.2. Traveling Wave Ion Mobility Spectrometry (TWIMS)	50
II.3.3. Analyse de polyoxométallates par couplage IMS-MS	59
Références	61
Chapitre 3 : Aspect computationnel	65
I. Optimisation de structures par théorie de la fonctionnelle de la densité	67
I.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité	69
I.1.1. Fonction d'onde et équation de Schrödinger	69
I.1.2. Approche de Kohn-Sham	71
I.1.3. Fonctionnelles d'échange corrélation et fonctions de base	73
I.1.4. Fonctions de base	74
I.1.5. Charges atomiques	75
II. Calcul de CCS théoriques	79
II.1. Méthodes de calculs du logiciel MOBCAL	80
II.1.1. Projection Approximation (PA)	80
II.1.2. Exact hard sphere scattering (EHSS)	80
II.1.3. Trajectory method (TM)	81
II.2. Paramètres de calculs modifiables dans MOBCAL	83
Références	86
Résultats et discussions	89
Partie 1 : Etude de polyoxométallates standards par spectrométrie de masse couplée à la spectrométrie de mobilité ionique et chimie computationnelle	91
Chapitre 4 : Analyse de polyoxométallates standards par spectrométrie de masse	95
I. Massifs isotopiques, masses moyennes et masses monoisotopiques	98
II. Analyse par spectrométrie de masse de polyoxométallates standards	103
II.1. Analyse du POM TBA ₂ Mo ₆ O ₁₉ par spectrométrie de masse	103
II.2. Analyse du POM TBA ₄ W ₁₀ O ₃₂ par spectrométrie de masse	104
II.3. Analyse du POM TBA ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ par spectrométrie de masse	106
II.4. Analyse du POM TBA ₃ PW ₁₂ O ₄₀ par spectrométrie de masse	107
II.5. Analyse du POM TBA ₆ P ₂ W ₁₈ O ₆₂ par spectrométrie de masse	107
II.6. Analyse du POM TBA ₉ P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ par spectrométrie de masse	108
III. Etude MS/MS des ions adduits tetrabutylammonium	111

III.1. Analyses MS/MS du POM TBA ₄ W ₁₀ O ₃₂	111
III.2. Analyses MS/MS du POM TBA ₃ PMO ₁₂ O ₄₀	113
III.3. Analyses MS/MS du POM TBA ₆ P ₂ W ₁₈ O ₆₂	113
III.4. Analyses MS/MS du POM TBA ₉ P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂	115
IV. Comparaison des trois appareillages utilisés.....	117
V. Récapitulatif des ions des six POM standards observés par spectrométrie de masse.....	118
Références.....	120
Chapitre 5 : Spectrométrie de mobilité ionique des polyoxométallates standards	121
I. Sections efficace de collision expérimentales de polyoxométallates standards dans l'azote	123
II. Sections efficace de collision expérimentales de polyoxométallates standards dans l'hélium.....	129
III. Comparaisons entre les ^{DT} CCS(He) et les ^{DT} CCS(N ₂).....	134
III.1. Comparaisons de nos ^{DT} CCS(He) avec les ^{DT} CCS(He) de la littérature.....	134
III.2. Comparaisons des ^{DT} CCS(He) avec nos ^{DT} CCS(N ₂).....	135
Références.....	136
Chapitre 6 : Détermination des sections efficace de collision théoriques des polyoxométallates standards.....	137
I. Choix des géométries de départ et des conditions d'optimisations.....	140
I.1. Détermination des géométries de départ de POM standards.....	140
I.2. Choix de la fonctionnelle.....	144
I.3. Choix de la base.....	148
I.4. Choix du type de charges atomiques partielles.....	150
I.5. Détermination des structures de plus basses énergie de [PMO ₁₂ O ₄₀ ,TBA] ²⁻ et [PW ₁₂ O ₄₀ ,TBA] ²⁻	153
II. Ajustement des paramètres atomiques du molybdène et du tungstène.....	155
III. Test des nouveaux paramètres atomiques du tungstène et du molybdène.....	158
Références.....	159
Chapitre 7 : Etalonnage de la cellule de mobilité ionique de type Travelling Wave.....	161
I. Mesure des temps de dérive, des largeurs de pic à mi-hauteur et des intensités sur la cellule TWIMS.....	164
II. Etalonnage de la cellule de mobilité ionique de type TWIMS à partir de CCS d'ions étalons dans l'azote.....	168
II.1. Droites d'étalonnages de la cellule TWIMS selon les différents étalons.....	168
II.2. Mesure de CCS et calculs d'erreurs relatives sur la cellule TWIMS dans l'azote..	171
III. Etalonnage de la cellule de mobilité ionique de type TWIMS à partir de CCS d'ions étalons dans l'hélium.....	175
III.1. Droites d'étalonnages de la cellule TWIMS selon différents étalons dans l'hélium	175
III.2. CCS et erreurs relatives sur la cellule TWIMS dans l'hélium.....	178

Références	184
Partie 2 : Etude de polyoxométallates hybrides et d'auto-assemblages de polyoxométallates hybrides par spectrométrie de masse couplée à la spectrométrie de mobilité ionique.....	185
Chapitre 8 : Etude de polyoxométallates hybrides par spectrométrie de mobilité ionique couplée à la spectrométrie de masse	189
I. Polyoxométallates hybrides sans site de coordination	192
I.1. POM hybrides sans site de coordination par spectrométrie de masse	193
I.2. POM hybrides sans site de coordination par IMS-MS	196
II. Polyoxométallates à un site de coordination	198
II.1. POM hybrides avec un site de coordination par spectrométrie de masse.....	199
II.2. POM hybrides avec un site de coordination par IM-MS	203
III. Polyoxométallates à deux sites de coordination	205
III.1. POM hybrides avec deux sites de coordination par spectrométrie de masse	206
III.2. POM hybrides avec deux sites de coordination par IM-MS.....	221
Chapitre 9 : Etude de polyoxométallates auto-assemblés par spectrométrie de mobilité ionique couplée à la spectrométrie de masse.....	213
I. Polyoxométallates à un site de coordination en présence de cations métalliques	215
I.1. Analyses par spectrométrie de masse	215
I.1.1. $K_{Sn}[pyr] + PdCl_2$ (0.5 équivalent).....	216
I.1.2. $K_{Sn}[tpy] + Co(NO_3)_2$ (0.5 équivalent).....	217
I.1.3. $D_{Sn}[pyr] + PdCl_2$ (0.5 équivalent).....	217
I.1.4. $D_{Sn}[tpy] + Co(NO_3)_2$ (0.5 équivalent).....	218
I.2. Analyse par TWIMS-MS	219
II. Polyoxométallates à deux sites de coordination en présence de cations métalliques.....	223
II.1. $K_{Si}[2pyr] + PdCl_2$ (1 équivalent) par MS	223
II.2. $K_{Si}[2pyr]$ (10 μ M) + $PdCl_2$ (1 équivalent) par TWIMS-MS	231
II.2.1. Séparation des auto-assemblages	231
II.2.2. Détermination de sections efficaces de collision expérimentales.....	232
II.3. Auto-assemblage $K_{Sn}[pyr_2]$ (10 μ M) + $PdCl_2$ (1 équivalent) par TWIMS-MS.....	236
II.3.1. Détermination de la stœchiométrie des auto-assemblages	236
II.3.2. Détermination des sections efficaces de collision expérimentales	237
Références	242
Chapitre 10 : Etude de polyoxométallates hybrides et auto-assemblés par chimie computationnelle	243
I. Modélisation des structures hybrides	245
II. Modélisation des auto-assemblages $K_{Si}[2pyr]+PdCl_2$ de différentes stœchiométries	246
II.1. Optimisation de la partie auto-assemblée	246
II.2. Création des structures auto-assemblées	249

III. Calculs des sections efficaces de collision théoriques des polyoxométallates hybrides et auto-assemblés et comparaisons aux ^{TW} CCS mesurées.....	252
Références	256
Conclusion générale et perspectives	257
Annexes	263
Liste des annexes.....	265
Annexe 1 : Présentation et principe de fonctionnement de technologies IMS supplémentaires.	267
I. Trapped Ion Mobility Spectrometry (TIMS).....	267
II. High-Field Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometry (FAIMS)	268
III. Autres technologies de spectrométrie de mobilité ionique.....	269
Références	271
Annexe 2 : Historique et présentation de couplages IMS-MS expérimentaux et commerciaux.	273
I. Couplages IMS-MS expérimentaux	273
II. Couplages IMS-MS commerciaux	276
Références	279
Annexe 3 : Droites des temps de dérive des ions POM standards en fonction de 1/V dans l'azote (30°C et 60°C) et dans l'hélium (fragmentor 350V et 600V).	281
Annexe 4 : Production scientifique associée à ce travail de thèse.....	305

Abréviations

ACN :	Acétonitrile
CCS :	Section efficace de collision (<i>cross collision section</i>)
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i>
CI	Ionisation chimique (<i>chemical ionization</i>)
CID	Dissociation induite par la collision (<i>collision-induced dissociation</i>)
CV	<i>Compensation voltage</i>
DEPIL	DEsorption Par Ion Lourds
DFT :	Théorie de la fonctionnelle de la densité (<i>density functional theory</i>)
DMA	<i>Differential mobility analysers</i>
DTIMS :	<i>Drift tube ion mobility spectrometry</i>
EI	Ionisation électronique (<i>Ionization electronic</i>)
ESI :	Source d'ionisation <i>electrospray</i> (<i>electrospray source ionization</i>)
FAIMS :	<i>Field asymmetric waveform ion mobility spectrometry</i>
FTICR	Résonance cyclonique ionique à transformée de Fourier (<i>Fourier-transform ion cyclotron resonance</i>)
FWHM :	Largeur de pic à mi-hauteur (<i>full width at half maximum</i>)
GC	Chromatographie gazeuse (<i>gas chromatography</i>)
GC-MS	Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (<i>gas chromatography – mass spectrometry</i>)
HDMS :	Spectrométrie de masse à haute résolution (<i>high definition mass spectrometry</i>)
He :	Hélium
IM-MS :	Spectrométrie de masse couplée à la mobilité ionique (<i>ion mobility – mass spectrometry</i>)
IMS :	Spectrométrie de mobilité ionique (<i>ion mobility spectrometry</i>)
LC-MS	Chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (<i>liquid chromatography – mass spectrometry</i>)
MALDI	Désorption-ionisation laser assistée par matrice (<i>Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation</i>)
MeOH :	Méthanol
MS :	Spectrométrie de masse (<i>mass spectrometry</i>)

OLIMS	<i>Open loop ion mobility spectrometry</i>
OMS	<i>Overtone mobility spectrometry</i>
POM :	Polyoxométallate
RF :	Radiofréquence
SMM	Molécules aimants (<i>single-molecule magnet</i>)
SRIG :	<i>Stacked ring ion guide</i>
SUPER	<i>Serpentine Ultralong Path with Extended Routing</i>
TIMS :	<i>Trapped ion mobility spectrometry</i>
TMIMS	<i>Transversal modulation ion mobility spectrometry</i>
TOF :	Temps de vol (<i>time-of-flight</i>)
TWIMS :	<i>Travelling wave ion mobility spectrometry</i>

Liste des polyoxométallates étudiés

Nom du POM	Type	Structure ou Dérivé	Formule brute	Masse moyenne (avec TBA ⁺) (u)	Masse moyenne (sans TBA ⁺) (u)	Nombre de site de coordination	Cation pour l'auto-assemblage
Dimolybdate	Etalon	-	TBA ₂ [Mo ₂ O ₇]	788.79	303.86	-	-
Hexamolybdate	Etalon	Lindqvist	TBA ₂ [Mo ₆ O ₁₉]	1364.51	879.58	-	-
Octamolybdate	Etalon	-	TBA ₄ [Mo ₈ O ₂₆]	2153.29	1183.43	-	-
Decatungstate	Etalon	-	TBA ₄ [W ₁₀ O ₃₂]	3320.26	2350.40	-	-
Dodecamolybdophosphate	Etalon	Keggin	TBA ₃ [PMo ₁₂ O ₄₀]	2549.52	1822.13	-	-
Dodecatungstophosphate	Etalon	Keggin	TBA ₃ [PW ₁₂ O ₄₀]	3604.44	2877.05	-	-
Octadecatungstodiphosphate	Etalon	Dawson	TBA ₆ [P ₂ W ₁₈ O ₆₂]	5817.85	4363.06	-	-
Dawson-type heteropolyanion α -1,2,3-P ₂ W ₁₅ Nb ₃ O ₆₂	Etalon	Dawson	TBA ₉ [P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂]	6272.44	4090.26	-	-
K _{Sn} [I]	Hybride	Keggin	TBA ₄ [PW ₁₁ O ₃₉ Sn(C ₆ H ₄ I)]	3968.78	2998.92	-	-
D _{Sn} [I]	Hybride	Keggin	TBA ₇ [P ₂ W ₁₇ O ₆₁ Sn(C ₆ H ₄ I)]	6182.18	4484.93	-	-
D _{Si} [2I]	hybride	Dawson	TBA ₆ [P ₂ W ₁₇ O ₆₂ Si ₂ (C ₆ H ₄ I) ₂]	6096.18	4641.39	-	-
K _{Sn} [pyr]	Hybride	Keggin	TBA ₄ [PW ₁₁ O ₃₉ Sn(C ₁₃ H ₈ N)]	3943.99	2974.13	1	Pd ²⁺
D _{Sn} [pyr]	Hybride	Dawson	TBA ₇ [P ₂ W ₁₇ O ₆₁ Sn(C ₁₃ H ₈ N)]	6157.39	4460.14	1	Pd ²⁺
K _{Sn} [tpy]	Hybride	Keggin	TBA ₄ [PW ₁₁ O ₃₉ Sn(C ₂₉ H ₁₈ N ₃)]	4174.25	3204.39	1	Co ²⁺
D _{Sn} [tpy]	Hybride	Dawson	TBA ₇ [P ₂ W ₁₇ O ₆₁ Sn(C ₂₉ H ₁₈ N ₃)]	6387.66	4690.41	1	Co ²⁺
K _{Si} [2pyr]	Hybride	Keggin	TBA ₃ [PW ₁₁ O ₄₀ Si ₂ (C ₁₃ H ₈ N) ₂]	3833.19	3105.80	2	Pd ²⁺
K _{Sn} [pyr ₂]	Hybride	Keggin	TBA ₄ [PW ₁₁ O ₃₉ Sn(C ₂₈ H ₁₅ N ₂)]	4145.21	3175.35	2	Pd ²⁺
D _{Sn} [pyr ₂]	Hybride	Dawson	TBA ₇ [P ₂ W ₁₇ O ₆₁ Sn(C ₂₈ H ₁₅ N ₂)]	6358.62	4661.36	2	Pd ²⁺
D _{Si} [2tpy]	Hybride	Dawson	TBA ₆ [P ₂ W ₁₇ O ₆₂ Si ₂ (C ₂₉ H ₁₈ N ₃) ₂]	6507.13	5052.34	2	Co ²⁺

Introduction générale

Introduction générale

Les polyoxométallates (POM) sont des anions polyatomiques formés à partir d'oxoanions de métaux de transition $\{MO_y\}$ tels que le tungstène ou le molybdène. Ces oxyanions de métaux de transition, structurés en édifices de la taille du nanomètre, possèdent une grande variété de structures et de charges¹.

L'assemblage des octaèdres $[MO_y]$ conduit à un petit nombre de structures, dont dérive la majorité des structures classiques de POM².

Ces structures POM standards peuvent notamment intégrer d'autres types de métaux des blocs d ou p afin de combler les lacunes électroniques momentanées. Il est alors possible de former des structures plus complexes appelées POM hybrides, et comportant la partie inorganique du POM, et une autre partie (généralement organique) dans leur structure.

Ces systèmes hybrides de POM constituent un domaine de la chimie en plein essor depuis quelques années et permettent d'ajouter de nouvelles propriétés aux structures de départ, telles que la capacité d'auto-assemblage en présence de cations métalliques^{3,4}.

Dans notre cas, l'équipe E-POM (IPCM, Sorbonne Université) a ainsi fonctionnalisé plusieurs séries de POM hybrides avec des fonctions pyridines ou terpyridines, de façon à pouvoir réaliser des auto-assemblages spontanés *via* la partie fonctionnalisée du POM en présence de cations métalliques, par formation de complexes de coordination. La caractérisation de ces structures de POM standards ou des systèmes hybrides s'avèrent être un véritable challenge.

La spectrométrie de mobilité ionique couplée à la spectrométrie de masse (IMS-MS) a récemment connu un essor important grâce au développement d'appareils commerciaux.

La spectrométrie de mobilité ionique (IMS) est une technique de séparation et d'identification des ions en phase gazeuse en fonction de leur mobilité dans un gaz tampon. Cette technique repose sur la séparation des ions en phase gazeuse au sein d'un tube de dérive rempli de gaz tampon en présence d'un champ électrique. Sous l'effet du champ électrique appliqué au tube de dérive, les molécules ionisées seront accélérées mais aussi ralenties par des collisions avec le gaz tampon, et ainsi séparées en fonction de leur charge et de leur section efficace de collision (CCS en Å²).

L'IMS est de plus en plus utilisée pour des applications analytiques, notamment grâce au couplage avec la spectrométrie de masse, permettant alors une séparation, selon le rapport m/z et le temps de dérive (t_D)⁵. Le temps de dérive permet d'accéder à la CCS directement ou bien en utilisant un étalonnage préalable avec des composés de CCS connues.

A ce jour, plusieurs bases de données dans la littérature répertorient les CCS dans l'hélium et l'azote de composés pouvant servir d'étalons⁶⁻⁸. Cependant, très peu d'étalons existe en ionisation *electrospray* (ESI) négative dans la littérature⁹⁻¹¹. Les standards POM se présentent donc comme de potentiels candidats, leurs structures étant compactes et hautement chargées négativement.

L'IMS-MS permet également de différencier des espèces de mêmes rapport m/z mais de conformations différentes, ou de résoudre les problèmes de superposition des ions de même rapport m/z provenant d'espèces multimériques¹².

Dans ce contexte, l'analyse et la caractérisation par IMS-MS sous ionisation *electrospray* de POM standards et de nouveaux POM hybrides fonctionnalisés avec des molécules organiques et des assemblages supramoléculaires de POM dans des mélanges relève un véritable enjeu^{4,13,14}.

En parallèle de cette étude expérimentale, la chimie computationnelle constitue une branche de la chimie où il est possible de déterminer les structures et les propriétés des molécules avec efficacité par l'utilisation de simulations informatiques. La chimie computationnelle a connu un réel essor grâce au développement de l'informatique. Grâce à la chimie computationnelle, différentes propriétés peuvent être déterminées théoriquement, telles que la géométrie des structures, les valeurs d'énergies relatives de différents isomères structuraux, la distribution des charges au sein d'une molécule, ou les sections efficaces de collision.

De nombreux logiciels sont disponibles pour répondre à ces problèmes, tels que les logiciels d'optimisation selon la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)¹⁵, permettant d'obtenir les structures de plus basses énergies de molécules en phase gazeuse. D'autres logiciels, tels que le logiciel MOBCAL^{16,17}, permettent la détermination de CCS théoriques. Ces logiciels ne sont cependant pas toujours conçus pour les structures POM, qui possèdent des métaux de transition atypiques. L'incorporation de nouveaux paramètres de description atomiques pour ce type d'atome est nécessaire.

Ce projet de thèse, proposé en collaboration avec l'équipe E-POM de l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire (IPCM, Sorbonne Université) a pour objectif de proposer une nouvelle gamme d'étalon pour la spectrométrie de mobilité ionique basée sur les POM standards, ainsi que la caractérisation d'auto-assemblages de POM hybrides par IMS-MS en présence de cations métalliques et la détermination de leurs sections efficaces de collision expérimentales et théoriques.

Le **chapitre I** de ce manuscrit de thèse porte sur l'étude bibliographique des structures de polyoxométallates classiques et hybrides. Le **chapitre II** décrit les dispositifs instrumentaux utilisés : spectrométrie de masse, spectrométrie de mobilité ionique, ainsi que le couplage de ces deux techniques. Le **chapitre III** décrit les techniques computationnelles utilisées. Ce chapitre contient une description de la méthode d'optimisation de structures par DFT, ainsi que du logiciel de calcul de CCS théoriques MOBCAL. Le **chapitre IV** présente les résultats de l'étude d'une série de six POM standards par spectrométrie de masse sous ionisation *electrospray* en mode négative et l'étude d'ions adduits par spectrométrie de masse en tandem. Dans le **chapitre V**, nous montrons les résultats de l'étude par IMS-MS de six POM standards et la détermination de leur CCS par IMS en tube de dérive dans l'hélium et l'azote. Le **chapitre VI** présente l'optimisation de structures de POM standards par DFT et la détermination de CCS théoriques par optimisation des paramètres atomiques du molybdène et du tungstène au sein du logiciel MOBCAL. Le **chapitre VII** montre l'étalonnage de la cellule IMS de type *Travelling Wave* (TWIMS) (Synapt G2 HDMS, Waters) et la détermination de CCS expérimentales des ions d'un hétéropolyoxométallate grâce aux droites d'étalonnages de différents étalons, dont les POM standards. Le **chapitre VIII** porte sur l'étude de POM hybrides par MS et IMS-MS et la détermination de CCS expérimentales sur la cellule TWIMS grâce aux étalonnages POM. Le **chapitre IX** porte sur l'étude de POM hybrides auto-assemblés en présence de cations métalliques par MS et IMS-MS et la détermination des CCS expérimentales sur la cellule TWIMS grâce aux étalonnages POM. Enfin, le **chapitre X** présente la modélisation et la détermination des CCS théoriques d'une série de POM hybrides et de complexes de coordination POM en présence de cations métalliques.

Références

- (1) Hill, C. L. Introduction: Polyoxometalates Multicomponent Molecular Vehicles To Probe Fundamental Issues and Practical Problems. *Chem. Rev.* **1998**, *98* (1), 1–2.
- (2) Pope, M. T.; Jeannin, Y.; Fournier, M. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates: With 40 Tables*; Inorganic chemistry concepts; Springer: Berlin, 1983.
- (3) Proust, A.; Matt, B.; Villanneau, R.; Guillemot, G.; Gouzerh, P.; Izzet, G. Functionalization and Post-Functionalization: A Step towards Polyoxometalate-Based Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (22), 7605.
- (4) Izzet, G.; Macdonell, A.; Rinfray, C.; Piot, M.; Renaudineau, S.; Derat, E.; Abécassis, B.; Afonso, C.; Proust, A. Metal-Directed Self-Assembly of a Polyoxometalate-Based Molecular Triangle: Using Powerful Analytical Tools to Probe the Chemical Structure of Complex Supramolecular Assemblies. *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21* (52), 19010–19015.
- (5) Trimpin, S.; Tan, B.; Bohrer, B. C.; O'Dell, D. K.; Merenbloom, S. I.; Pazos, M. X.; Clemmer, D. E.; Walker, J. M. Profiling of Phospholipids and Related Lipid Structures Using Multidimensional Ion Mobility Spectrometry-Mass Spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom.* **2009**, *287* (1–3), 58–69.
- (6) Base de donnée CCS -Clemmer Group
http://www.indiana.edu/~clemmer/Research/Cross%20Section%20Database/cs_database.php.
- (7) Base de donnée CCS -Bush Lab
<http://depts.washington.edu/bushlab/ccsdatabase/>>Collision Cross Section Database | Bush Lab.
- (8) Base de donnée CCS -McLean Group
<http://www.vanderbilt.edu/AnS/Chemistry/groups/mcleanlab/ccs.html>>McLean Group - CCS Database.
- (9) Hofmann, J.; Struwe, W. B.; Scarff, C. A.; Scrivens, J. H.; Harvey, D. J.; Pagel, K. Estimating Collision Cross Sections of Negatively Charged *N*- Glycans Using Traveling Wave Ion Mobility-Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **2014**, *86* (21), 10789–10795.
- (10) Forsythe, J. G.; Petrov, A. S.; Walker, C. A.; Allen, S. J.; Pellissier, J. S.; Bush, M. F.; Hud, N. V.; Fernández, F. M. Collision Cross Section Calibrants for Negative Ion Mode Traveling Wave Ion Mobility-Mass Spectrometry. *The Analyst* **2015**, *140* (20), 6853–6861.
- (11) Cherokee S. Hoaglund; Yansheng Liu; Andrew D. Ellington; Marty Pagel; David E. Clemmer. Gas-Phase DNA: Oligothymidine Ion Conformers. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9051–9052.
- (12) Kanu, A. B.; Dwivedi, P.; Tam, M.; Matz, L.; Hill, H. H. Ion Mobility-Mass Spectrometry. *J. Mass Spectrom.* **2008**, *43* (1), 1–22.

- (13) Surman, A. J.; Robbins, P. J.; Ujma, J.; Zheng, Q.; Barran, P.; Cronin, L. Sizing and Discovery of Nanosized Polyoxometalate Clusters by Mass Spectrometry. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**.
- (14) Xuan, W.; Surman, A. J.; Miras, H. N.; Long, D.-L.; Cronin, L. Controlling the Ring Curvature, Solution Assembly, and Reactivity of Gigantic Molybdenum Blue Wheels. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (40), 14114–14120.
- (15) M. J. Frisch; G. W. Trucks; H. B. Schlegel; G. E. Scuseria; M. A. Robb; J. R. Cheeseman; G. Scalmani; V. Barone; B. Mennucci; G. A. Petersson; et al. *Gaussian 09, Revision D.01*; Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2013.
- (16) Mesleh, M. F.; Hunter, J. M.; Shvartsburg, A. A.; Schatz, G. C.; Jarrold, M. F. Structural Information from Ion Mobility Measurements: Effects of the Long-Range Potential. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (40), 16082–16086.
- (17) Shvartsburg, A. A.; Jarrold, M. F. An Exact Hard-Spheres Scattering Model for the Mobilities of Polyatomic Ions. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *261* (1–2), 86–91.

Etat de l'art

Chapitre 1 : Les polyoxométallates

Chapitre 1. Les polyoxométallates

I. Introduction

Les polyoxométallates (abrégiés en POM) forment une classe remarquable d'oxydes métalliques inorganiques et anioniques structurés en édifices de la taille du nanomètre, avec une grande variété de structure et de charges¹.

Les POM sont constitués par l'assemblage de polyèdres d'oxydes métalliques $\{MO_y\}$, (ou M est un métal de transition du groupe 5 ou 6 à un haut degré d'oxydation, tel que Mo^{VI} ou W^{VI}) reliés entre eux par des atomes d'oxygènes communs afin de former des structures tridimensionnelles très compactes. Il existe deux grandes familles de POM actuellement reconnues, pouvant être représentées par les formules générales suivantes :

- $[M_mO_y]^{p-}$ pour les isopolyanions, composés d'un seul type de métal et d'oxyde ;
- $[X_xM_mO_y]^{q-}$ pour les hétéropolyanions, composés d'un type de métal et d'oxyde, et d'un hétéroélément X (phosphate, silicate, etc.).

En règle générale, les POM sont chargés négativement et leur formation résulte d'un processus de condensation, par création de pont oxo et hydroxo entre les cations métalliques avec élimination d'eau² :



Il existe cependant de nombreuses exceptions aux règles énoncées précédemment, comme l'existence de POM neutres ou cationiques par exemple³, ou encore la présence de plusieurs types de métaux au sein d'une structure de POM⁴.

La manière dont les polyèdres d'oxydes métalliques s'arrangent en solution est fortement dépendante du pH, mais également de nombreux autres paramètres expérimentaux tels que la force ionique, la concentration, la stœchiométrie ou la température. L'arrangement des polyèdres conduira ainsi à de nombreux types de structures.

I.1. Historique des polyoxométallates

Historiquement, Berzelius fut le premier à reporter un POM dans la littérature en 1826 ⁵. Il s'agissait d'un anion dodécamolybdophosphate $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ en sel d'ammonium. Ce composé fut notamment utilisé pour la détermination gravimétrique et volumétrique du phosphore par Svanberg et Struve en 1848 ⁶.

Ce n'est cependant qu'en 1933 que sa structure sera déterminée par diffraction des rayons X, grâce aux travaux de Keggin sur un anion phosphotungstate similaire à celui du phosphomolybdate⁷. Suite à cette découverte, des centaines, voire des milliers d'autres structures de POM ont été découvertes. Leurs différentes structures propriétés offrent un vaste champ d'applications dans des domaines très variés détaillés dans les parties suivantes.

I.2. Structures des polyoxométallates

I.2.1. Structures classiques

Bien qu'il existe de nombreuses structures possibles issues de l'assemblage d'octaèdres $[\text{MO}_y]$, la plupart des structures possibles pour les composés POM dérivent généralement d'un petit nombre de structures atypiques⁸.

Il est ainsi possible de citer parmi ces structures atypiques les isopolyanions de Lindqvist, de formule générale $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{n-}$, le décavanadate $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ ou le décatungstate $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ (figure I.1).

Parmi les hétéropolyanions, les assemblages $[\text{MO}_6]$ autour de l'hétéroélément X conduisent à trois structures prédominantes : la structure de Keggin $[\text{X}^{n+}\text{M}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-n)-}$, la structure de Wells-Dawson $[\text{X}^{n+}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{(16-2n)-}$ et la structure d'Anderson $[\text{X}^{n+}\text{M}_6\text{O}_{24}]^{(12-n)-}$, avec X l'hétéroélément (Si, P...) et M le métal de degré d'oxydation +VI (V^{VI} , Mo^{VI} , W^{VI} ...) (figure I.1).

La liste des POM en sels de tétrabutylammonium ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}^+$, TBA^+) étudiés durant cette thèse est fournie dans ce chapitre, partie II.1.

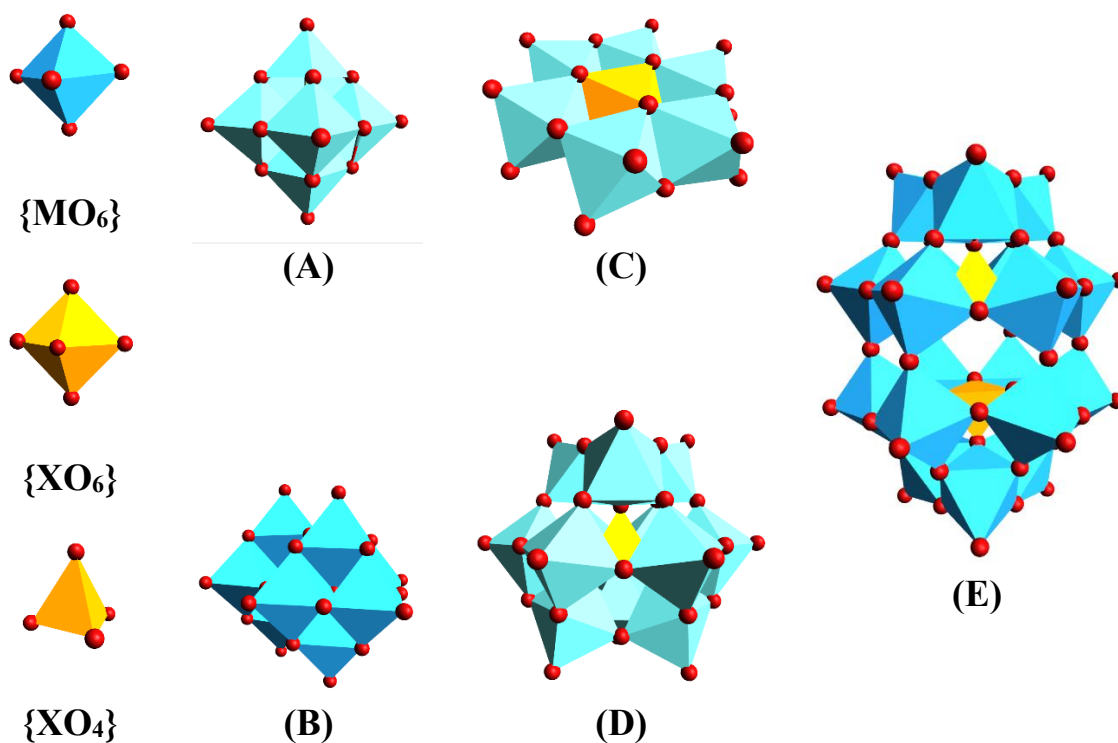


Figure I.1 : Représentation polyédrique d'isopolyoxométallates et d'hétéropolyoxométallates. Structure (A) Lindqvist $[M_6O_{19}]$ (B) Décavanadate $[V_{10}O_{32}]$ (C) Anderson $[XM_6O_{24}]$ (D) Keggin $[XM_{12}O_{40}]$ (E) Wells-Dawson $[X_2M_{18}O_{62}]$; X : hétéroélément, M : métal, O : oxygène.

I.2.2. Polyoxométallates à structures hybrides

Il est possible de former à partir des structures standards de POM des structures plus complexes appelées POM hybrides. En effet, les POM standards peuvent facilement intégrer d'autres types de métaux du bloc d, des éléments du bloc p ou encore des lanthanides ou actinides afin de combler les lacunes électroniques. On appelle alors POM hybrides un POM comportant une partie inorganique et une autre partie (généralement organique) dans sa structure. La figure I.2 montre deux exemples de POM hybrides organiques-inorganiques (**Ksi[pyr]** et **Dsi[pyr]**) mis au point par l'équipe E-POM (UPMC, Paris 6, France).

De plus, les systèmes hybrides constituent un domaine de la chimie en plein essor depuis quelques années⁹. Les POM n'y échappent pas, et l'intérêt de former des systèmes hybrides incluant une partie inorganique et une partie organique a montré un réel intérêt, notamment pour l'ajout de nouvelles propriétés aux structures de départ. Ces systèmes hybrides sont ainsi capables d'apporter de nouvelles fonctionnalités aux POM, tel que pour le dépôt de surface¹⁰, la reconnaissance cellulaire¹¹ ou l'apport de propriétés optiques¹² par exemple.

Dans la cadre de cette thèse, nous avons étudiés des systèmes hybrides organiques et inorganiques, dont la description est fournie dans ce chapitre, partie II.2.

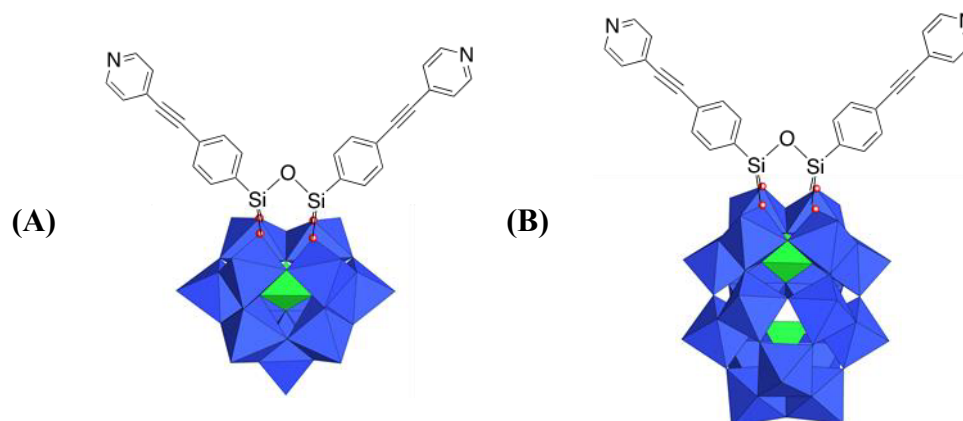


Figure I.2 : Exemple de deux structures de POM hybrides organiques-inorganiques (A) $K_{Si}[pyr]$, structure de Keggin avec 2 ramifications pyridines (B) $D_{Si}[pyr]$, structure de Dawson avec 2 ramifications pyridines.

I.3. Synthèse des polyoxométallates et des systèmes hybrides

De nombreux paramètres régissent la manière dont les polyèdres d'oxydes métalliques vont s'arranger pour former des POM. Parmi ceux-ci, le pH est un paramètre important, les oxydes métalliques de type molybdate ou tungstate ayant tendance à s'arranger en solution acide, tandis que les vanadates seront synthétisés à un pH élevé⁸.

La synthèse des POM est simple et ne nécessite souvent que très peu d'étapes. On parle même la plupart du temps de synthèse *one-pot*, c'est-à-dire une synthèse pouvant être réalisée successivement ou simultanément dans un seul mélange réactionnel.

Le milieu réactionnel va donc être important, la synthèse en milieu aqueux étant habituelle, bien qu'elle puisse avoir lieu en milieu organique¹³.

Les paramètres les plus importants seront également la concentration et le type de l'oxyde métallique et/ou de l'hétéroatome, la force ionique, la présence de ligands supplémentaires, l'agent réducteur et les conditions expérimentales (figure I.3).

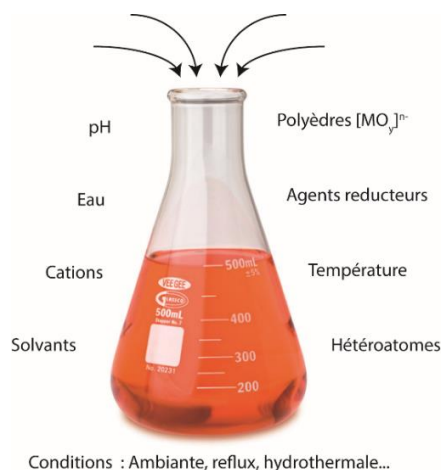


Figure I.3 : Illustration des différents paramètres pouvant généralement intervenir dans une synthèse *one-pot*.

Pour les systèmes hybrides, il existe deux voies de synthèses classiques (figure I.4)⁹ :

- la fonctionnalisation directe, où l'on va directement greffer la fonction organique sur le POM ;
- la post-fonctionnalisation, où le POM hybride est assemblé étapes par étapes jusqu'à obtention de la structure finale.

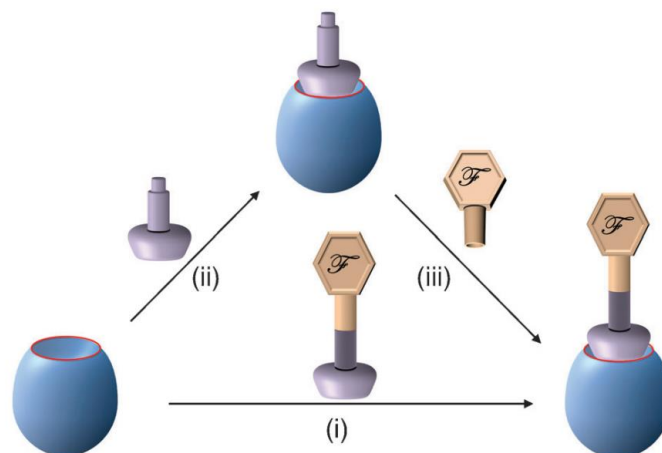


Figure I.4 : Représentation schématique des deux voies de synthèses pour la conception d'hybrides organiques-inorganiques covalents à base de POM. Voie (i) : fonctionnalisation directe, Voie (ii, iii) : post-fonctionnalisation. Le POM lacunaire est représentée en bleu, l'ancrage en lilas et la partie fonctionnelle ajoutée (F) en beige⁹.

I.4. Activités et applications

Bien que découvert depuis longtemps, des études formelles sur les POM n'ont commencé qu'à partir des années soixante-dix. Les POM couvrent de nombreux domaines d'applications dont nous montrerons quelques exemples non exhaustifs dans cette partie.

I.4.1. Activités catalytiques

Les POM présentent de nombreuses applications en catalyse. Nous avons sélectionné ici une liste non-exhaustive d'applications catalytiques des POM.

Okuhara *et al.* ont par exemple utilisé un POM de Keggin ($H_3PW_{12}O_{40}$) et un dérivé greffé sur silice en tant que catalyseur acide et oxydant pour l'isomérisation de *n*-alcane.

De plus, Joseph Zakzeski *et al.* ont répertorié et montré l'emploi de polyoxométallates en tant que catalyseurs de délignification (la lignine étant l'un des constituant fondamental du bois)¹⁴.

Cela pouvant avoir, par exemple, une utilité dans le remplacement des procédés de blanchiment à base de chlore.¹⁵

Ivan V. Kozhevnikov a également listé de nombreux processus catalytiques faisant intervenir les POM (hydratation d'oléfines, estérification, polymérisation, réactions de Friedel-Crafts, réactions d'oxydations et bien d'autres...)¹⁶.

Enfin, s'il ne fallait en citer qu'une, la *review* de Craig L. Hill liste la plupart des travaux de la littérature sur les applications catalytiques des POM¹⁷.

I.4.2. Applications en chimie analytique

Les POM sont également utilisés en chimie analytique. Haghghi *et al.* proposent ainsi dans leurs travaux un système de détection du peroxyde d'hydrogène et de l'iodate *via* une électrode en nanotube de carbone recouverte d'un film de liquide ionique / polyoxométallates¹⁸.

Yavari *et al.* ont quant à eux synthétisé un nouveau cation POM (titane(IV) molybdophosphate ; TMP) ayant une forte affinité avec les ions Cs⁺, Sr²⁺, UO²²⁺, Ba²⁺, Pb²⁺, Tl⁺, Zn²⁺, Rb²⁺ et Zr⁴⁺, et pouvant séparer des mélanges binaires d'ions métalliques¹⁹.

Andriy Vishnikin propose pour sa part une méthode permettant de détecter les ions phosphates et arséniate à l'aide de polyoxométallates et d'un milieu micellaire²⁰.

I.4.3. Applications biomédicales

En complément de la chimie analytique et de la catalyse, les POM ont également été étudiés pour de potentielles applications biomédicales.

Les avantages principaux que les POM ont dans ce domaine sont d'une part, que la quasi-totalité des propriétés ayant un impact sur la reconnaissance et la réactivité des POM avec des molécules cibles peuvent être modifiées (polarité, potentiels redox, répartition des charges de surface, forme ou acidité). D'autre part il est maintenant facile de remplacer un ou plusieurs cations du squelette principal par des éléments des blocs *d* ou *p*, cela de manière à greffer de façon covalente des groupes organiques compatibles avec les conditions physiologiques (solubilité dans l'eau et pH neutre notamment). La substitution des cations et le greffage de parties organiques augmentent de plus le nombre de POM potentiellement disponibles²¹.

Par ailleurs, les POM ont la particularité de pouvoir être actifs à la fois à la surface des cellules mais également dans le cytoplasme, comme ont pu le démontrer Cibert *et al.* dès 1982²².

De nombreux travaux sur les activités anti-tumorales et antivirales des POM ont été réalisés. Raynaud *et al.* ont ainsi noté que les composés hétéro-polytungstosilicate inhibaient *in vitro* le virus de la leucémie murine²³. Ces mêmes composés POM ont également montré une bonne

activité inhibitrice avec une faible cytotoxicité, contre d'autres souches virales, tels que la polio, la rubéole²⁴, la rage²⁵ ou la leucémie de Rauscher.

Des essais ont également eu lieu contre le VIH, et Rozenbaum *et al.* ont administré un POM polytungstosilicate à quatre patients atteints du sida en 1985²⁶. Bien qu'ayant observé une réduction des marqueurs de substitution du VIH, la forte hépatotoxicité des POM n'a cependant pas permis de poursuivre cette étude.

I.4.4. Utilisation nano-technologique

De par leur énorme diversité, les POM offrent d'incroyables possibilités de propriétés et de structures différentes. Certains POM possèdent ainsi des propriétés magnétiques (tels que pour les polyoxovanadates)²⁷. D'autres POM peuvent se comporter comme des molécules aimants (en anglais *single-molecule magnet*, SMM), comme a pu le montrer l'équipe de Leroy Cronin (University of Glasgow, UK) en 2008²⁸. Les SMM présentent un magnétisme qui résulte des couplages entre atomes au sein de la molécule, contrairement aux aimants classiques dans lesquels l'aimantation résulte d'un effet coopératif entre les atomes du matériau. Grâce à ces propriétés, l'une des utilisations possibles de ces aimants moléculaires de POM pourraient notamment être de constituer le revêtement des couches magnétiques supérieures des disques durs.

En 2014, la même équipe proposa une alternative aux mémoires flashs actuelles, de type semi-conducteurs, par l'utilisation d'un POM dérivé d'une structure de Dawson en tant que dispositif de stockage²⁹.

Par ailleurs, le stockage et le transfert d'électrons dans les batteries ou les condensateurs se fait selon des réactions d'oxydoréductions et la séparation de charges électriques opposées. Dans ce contexte, les POM qui sont des molécules chargées avec des degrés d'oxydation seraient d'excellents candidats pour le stockage d'énergie. Des systèmes combinant des POM comme sites de stockage d'électrons avec des fibres de carbone nano-structurées comme conducteurs électriques ont donc été imaginés pour la conception de systèmes de stockage d'énergie de grande capacité³⁰.

I.4.5. Autres domaines d'applications

Les POM peuvent également être employés dans d'autres domaines d'applications très variés, tels qu'en optique par exemple, ou Wang *et al.* ont mis au point un film d'agarose auquel ils ont incorporé un POM $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$ possédant des propriétés photochromiques sous

rayonnement UV³¹. El moll *et al.* ont également étudié les propriétés photochromiques de plusieurs POM hybrides organiques-inorganiques constitués de molybdène sous rayonnement UV également¹².

Une autre application possible des POM serait le traitement des déchets nucléaires. Bessonov *et al.* ont ainsi proposé une méthode de synthèse avec comme perspectives d'incorporer des éléments terre-rare dans des matrices inertes de tungstène, afin d'assurer un stockage sûr et à long terme de ces éléments³².

II. POM de l'étude

Au cours de cette thèse, nous avons utilisé des POM classiques ou hybrides, répertoriées dans les sous-parties suivantes.

II.1. Structures classiques

Nous avons d'abord étudié plusieurs structures de POM classiques en spectrométrie de masse et spectrométrie de mobilité ionique. Ce sont principalement des sels d'isopolyoxométallates ou d'hétéropolyoxométallates composés de molybdène ou de tungstène, avec pour contre ions le tétrabutylammonium (TBA⁺).

Afin d'offrir une lecture plus compréhensible de ces composés, le tableau I.1 récapitule leurs noms, structures, formules brutes et la masse monoisotopique du POM sans contre-ion.

Tableau I.1 : Récapitulatif des isopolyoxométallates et hétéropolyoxométallates classiques étudiés par MS et IMS.

Composé	Structure	Formule brute	Masse monoisotopique (u)	Masse moyenne (g/mol)	Référence
Dimolybdate	-	TBA ₂ [Mo ₂ O ₇]	792.34	788.79	Day <i>et al.</i> ³³
Hexamolybdate	Lindqvist	TBA ₂ [Mo ₆ O ₁₉]	1375.91	1364.51	Allcock <i>et al.</i> ³⁴
Octamolybdate	-	TBA ₄ [Mo ₈ O ₂₆]	2168.25	2153.29	Fuchs <i>et al.</i> ³⁵
Decatungstate	-	TBA ₄ [W ₁₀ O ₃₂]	3320.49	3320.26	Fuchs <i>et al.</i> ³⁶
Dodecamolybdophosphate	Keggin	TBA ₃ [PMo ₁₂ O ₄₀]	2572.49	2549.52	Berzelius ⁵
Dodecatungstophosphate	Keggin	TBA ₃ [PW ₁₂ O ₄₀]	3605.04	3604.44	Keggin ⁷
Octadecatungstodiphosphate Dawson-type	Dawson	TBA ₆ [P ₂ W ₁₈ O ₆₂]	5818.46	5817.85	Dawson <i>et al.</i> ³⁷
heteropolyanion α -1,2,3-P ₂ W ₁₅ Nb ₃ O ₆₂	Dawson	TBA ₉ [P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂]	6272.18	6272.44	Edlund <i>et al.</i> ³⁸

Les figures I.5 (A) à (G) illustrent de manière *ball and stick* les différentes structures étudiées.

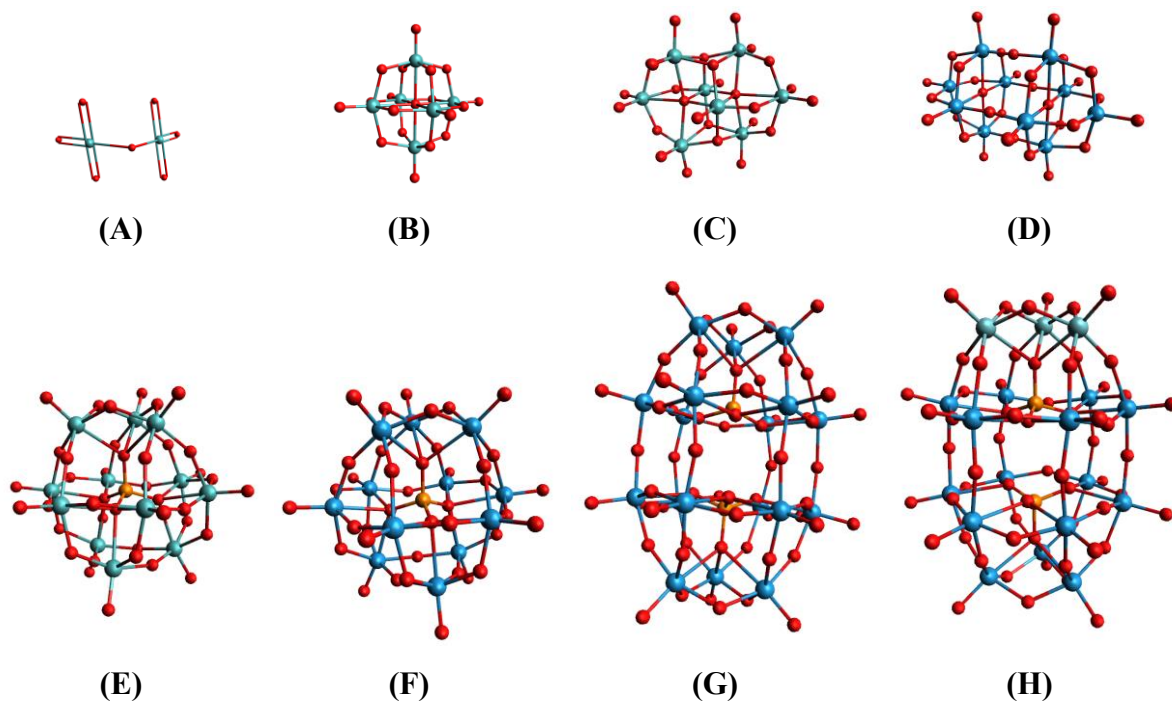


Figure I.5 : Représentation *ball and stick* des isopolyoxométallates et hétéropolyoxométallates étudiés durant la thèse. (A) $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$ (B) $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ (C) $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ (D) $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ (E) $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ (F) $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ (G) $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ (H) $[\text{P}_2\text{Nb}_3\text{W}_{15}\text{O}_{62}]^{9-}$.

II.2. Structures hybrides

En complément de ces POM classiques, des structures hybrides organiques-inorganiques ont été analysées en collaboration avec l'équipe E-POM (UPMC, Paris, France).

Le tableau I.2 et la figure I.6 récapitulent les POM hybrides étudiés durant cette thèse. Ces POM hybrides possèdent tous une configuration de base identique. Il s'agit de POM phosphotungstate de type Keggin $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ou Dawson $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ ayant été hydrolysée en conditions basiques de façon sélective afin de former des espèces mono-lacunaires, c'est-à-dire des espèces auxquelles un groupement $\{\text{MO}_6\}$ a été retiré³⁹. Cette hydrolyse conduit ainsi à des espèces mono-vacantes de type $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ et $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$.

Les atomes d'oxygènes bordant la lacune du POM mono-vacant sont fortement nucléophiles, et il est donc possible de les faire réagir avec des espèces électrophiles, tels que les métaux de transition.

Matt *et al.* ont ainsi montré en 2012 la synthèse du POM hybride $\text{K}_n[\text{I}]$, de formule brute $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{SnC}_6\text{H}_4\text{I}$, et résultant de la réaction entre la structure mono-vacante $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ et l'espèce 1-iodo-4-(trichlorotin)benzène (95%)⁴⁰.

La synthèse des autres POM hybrides parents étudiés ici repose sur des principes similaires, l'atome d'étain Sn pouvant être remplacé par un pont Si-O-Si dans la structure mono-vacante, ou la structure de Keggin pouvant être remplacée par une structure de Dawson.

Il est ensuite possible de faire réagir la partie organique nouvellement greffée sur le POM avec d'autres réactifs permettant de lui donner les propriétés voulues.

Dans notre cas, les POM fournis par l'équipe E-POM ont été fonctionnalisés avec des fonctions pyridines ou terpyridines. Ces POM hybrides ont été conçus par l'équipe E-POM de façon à pouvoir réaliser des auto-assemblages spontanés entre la partie fonctionnalisée du POM (fonctions pyridines) en présence de cations métalliques, par formation de complexes de coordination.

Afin d'étudier ces POM hybrides, nous les avons donc divisés en plusieurs séries selon leur nombre de site de coordination.

Les trois premiers POM hybrides étudiés (**K_{Sn}[I]**, **D_{Sn}[I]** et **D_{Si}[2I]**) sont les POM parents (avant greffage de la fonction organique réactive), et donc sans site de coordination. Il s'agit de dérivé mono-lacunaire de Keggin [PW₁₁O₃₉]⁷⁻ ou de Dawson [P₂W₁₇O₆₁]¹⁰⁻ auxquels ont été incorporés un atome d'étain Sn ou un pont Si-O-Si et où une partie organique C₆H₄I est attachée.

La deuxième série de POM hybrides (**K_{Sn}[pyr]**, **D_{Sn}[pyr]**, **K_{Sn}[tpy]** et **D_{Sn}[tpy]**) possèdent un site de coordination *via* des fonctions pyridines ou terpyridines. Il s'agit de dérivé mono-lacunaire de Keggin [PW₁₁O₃₉]⁷⁻ ou de Dawson [P₂W₁₇O₆₁]¹⁰⁻ auxquels ont été incorporés un atome d'étain Sn relié à une partie organique C₁₃H₈N ou C₂₉H₁₈N₃ est attachée.

La troisième et dernière série de POM hybrides (**K_{Si}[2pyr]**, **K_{Sn}[pyr₂]**, **D_{Sn}[pyr₂]** et **D_{Si}[2tpy]**), possèdent deux sites de coordination *via* des fonctions pyridines ou terpyridines. Il s'agit de dérivé mono-lacunaire de Keggin [PW₁₁O₃₉]⁷⁻ ou de Dawson [P₂W₁₇O₆₁]¹⁰⁻ auxquels ont été incorporés un atome d'étain Sn ou un pont Si-O-Si relié à une partie organique C₁₃H₈N, C₂₈H₁₅N₂ ou C₂₉H₁₈N₃.

Tableau I.2 : Présentation des différents POM hybrides étudiés durant la thèse ainsi que le cation utilisé pour les réactions d'auto-assemblages.

POM hybride	Formule brute	Masse moyenne (POM seul) (g/mol)	Nombre de site de coordination	Cation pour l'auto-assemblage
K _{Sn} [I]	TBA ₄ [PW ₁₁ O ₃₉ Sn(C ₆ H ₄ I)]	2998.92	0	Ø (parent)
D _{Sn} [I]	TBA ₇ [P ₂ W ₁₇ O ₆₁ Sn(C ₆ H ₄ I)]	4484.93	0	Ø (parent)
D _{Si} [2I]	TBA ₆ [P ₂ W ₁₇ O ₆₂ Si ₂ (C ₆ H ₄ I) ₂]	4641.39	0	Ø (parent)
K _{Sn} [pyr]	TBA ₄ [PW ₁₁ O ₃₉ Sn(C ₁₃ H ₈ N)]	2974.13	1	Pd ²⁺
D _{Sn} [pyr]	TBA ₇ [P ₂ W ₁₇ O ₆₁ Sn(C ₁₃ H ₈ N)]	4460.14	1	Pd ²⁺
K _{Sn} [tpy]	TBA ₄ [PW ₁₁ O ₃₉ Sn(C ₂₉ H ₁₈ N ₃)]	3204.39	1	Co ²⁺
D _{Sn} [tpy]	TBA ₇ [P ₂ W ₁₇ O ₆₁ Sn(C ₂₉ H ₁₈ N ₃)]	4690.41	1	Co ²⁺
K _{Si} [2pyr]	TBA ₃ [PW ₁₁ O ₄₀ Si ₂ (C ₁₃ H ₈ N) ₂]	3105.80	2	Pd ²⁺
K _{Sn} [pyr ₂]	TBA ₄ [PW ₁₁ O ₃₉ Sn(C ₂₈ H ₁₅ N ₂)]	3175.35	2	Pd ²⁺
D _{Sn} [pyr ₂]	TBA ₇ [P ₂ W ₁₇ O ₆₁ Sn(C ₂₈ H ₁₅ N ₂)]	4661.36	2	Pd ²⁺
D _{Si} [2tpy]	TBA ₆ [P ₂ W ₁₇ O ₆₂ Si ₂ (C ₂₉ H ₁₈ N ₃) ₂]	5052.34	2	Co ²⁺

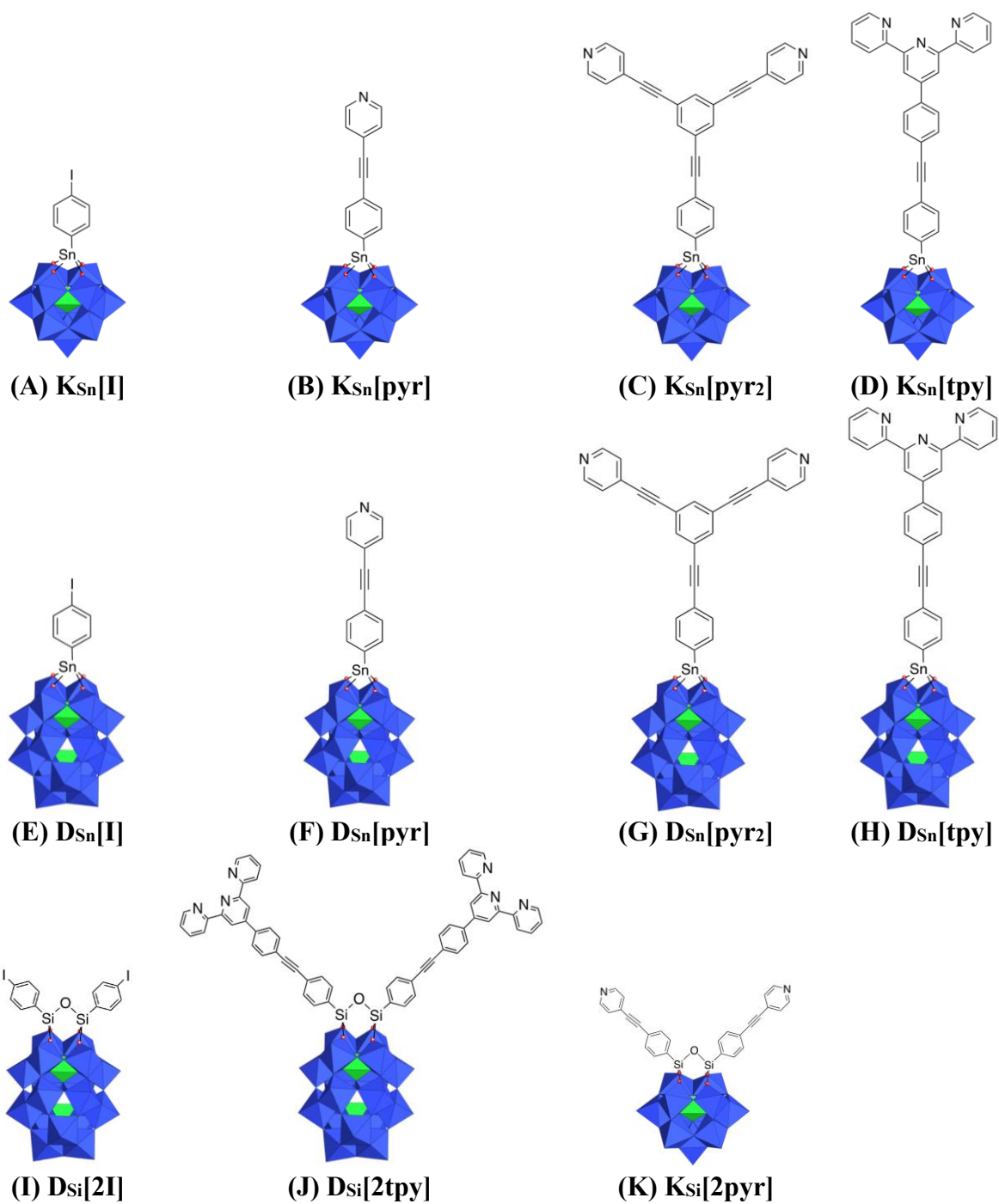


Figure I.6 : Représentation des structures de POM hybrides étudiés durant la thèse. (A) $K_{Sn}[I]$ (B) $K_{Sn}[pyr]$ (C) $K_{Sn}[pyr_2]$ (D) $K_{Sn}[tpy]$ (E) $D_{Sn}[I]$ (F) $D_{Sn}[pyr]$ (G) $D_{Sn}[pyr_2]$ (H) $D_{Sn}[tpy]$ (I) $D_{Si}[2I]$ (J) $D_{Si}[2tpy]$ (K) $K_{Si}[2pyr]$.

II.3. Réaction d'auto-assemblage

La série de POM hybrides fonctionnalisés possède la particularité de former des auto-assemblages en solution en présence de cations métalliques. En effet, une publication récente de l'équipe E-POM (UPMC, Paris, France), en collaboration avec le Pr. Carlos Afonso (Normandie Université, Rouen, France) a montré qu'en présence de **PdCl₂**, le composé **D_{Si}[pyr]** présente la particularité de s'auto-assembler en solution (figure I.7)⁴¹.

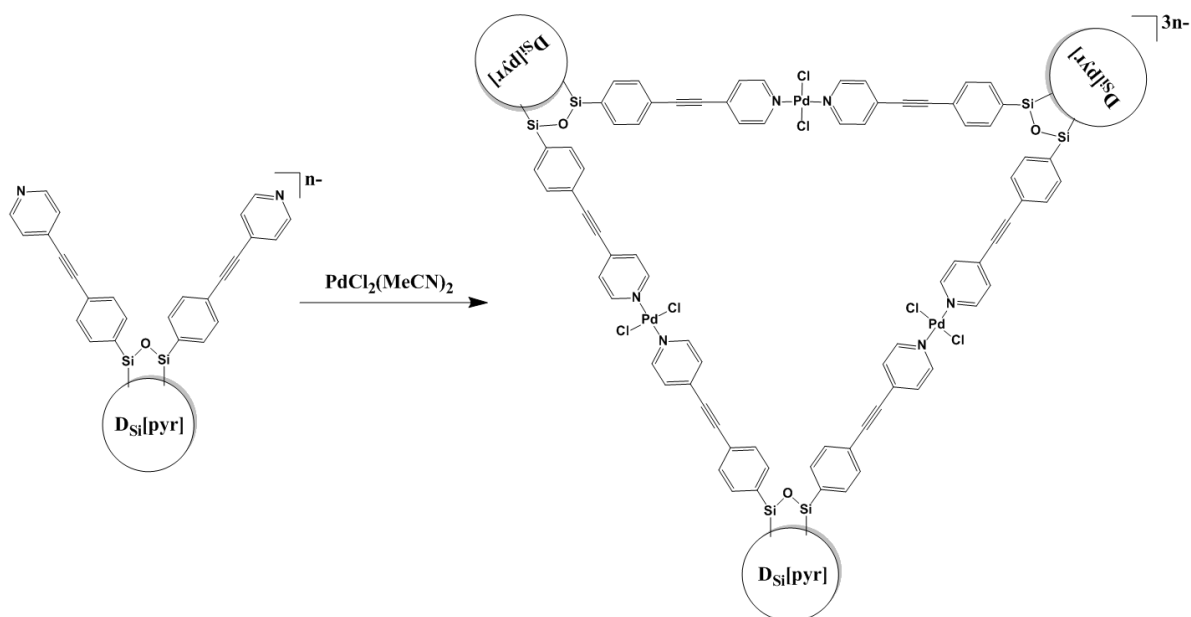


Figure I.7 : Réaction d'auto-assemblage de l'ion **D_{Si}[pyr]** en présence de **PdCl₂**.

Izzet *et al.* ont ainsi démontré la présence d'auto-assemblage triangulaires grâce à la spectrométrie de masse couplée à la mobilité ionique (IMS-MS)⁴¹. C'est donc dans ce contexte et en se basant sur les résultats obtenus sur le POM hybride de Dawson que l'étude d'autres POM hybrides a été réalisée dans le cadre de cette thèse, afin de mettre en évidence et de caractériser des réactions d'auto-assemblages de POM hybrides par IMS-MS.

Références

- (1) Hill, C. L. Introduction: Polyoxometalates Multicomponent Molecular Vehicles To Probe Fundamental Issues and Practical Problems. *Chem. Rev.* **1998**, *98* (1), 1–2.
- (2) Jolivet, J.-P. *De la solution à l'oxyde: Chimie aqueuse des cations métalliques - Synthèse de nanostructures*; 2016.
- (3) Mialane, P.; Dolbecq, A.; Lisnard, L.; Mallard, A.; Marrot, J.; Sécheresse, F. [E-PMo₁₂O₃₆(OH)₄{La(H₂O)₄}₄]⁵⁺: The First e-PMo₁₂O₄₀ Keggin Ion and Its Association with the Two-Electron-Reduced α -PMo₁₂O₄₀ Isomer. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41* (13), 2398.
- (4) Yu, H.-H.; Cui, X.-B.; Cui, J.-W.; Kong, L.; Duan, W.-J.; Xu, J.-Q.; Wang, T.-G. Hydrothermal Synthesis and Structural Characterization of the First Mixed Molybdenum–Tungsten Capped-Keggin Polyoxometal Complex: {[Co(Dien)]₄[(As^VO₄)Mo^V₈W^{VI}₄O₃₃(μ -OH)₃]}·2H₂O. *Dalton Trans* **2008**, No. 2, 195–197.
- (5) Berzelius J.J. Beitrag Zur Näheren Kenntnis Des Molybdäns. *Ann. Phys.* **1826**, *6*, 369–392.
- (6) Svanberg, L.; Struve, H. LXIII. On the Atomic Weight of Molybdenum and Some of Its Compounds. *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **1848**, *33* (224), 409–434.
- (7) J. F. Keggin. The Structure and Formula of 12-Phosphotungstic Acid. *Proc. R. Soc. A* **1934**, *144*, 851.
- (8) Pope, M. T.; Jeannin, Y.; Fournier, M. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates: With 40 Tables*; Inorganic chemistry concepts; Springer: Berlin, 1983.
- (9) Proust, A.; Matt, B.; Villanneau, R.; Guillemot, G.; Gouzerh, P.; Izzet, G. Functionalization and Post-Functionalization: A Step towards Polyoxometalate-Based Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (22), 7605.
- (10) Lu, M.; Nolte, W. M.; He, T.; Corley, D. A.; Tour, J. M. Direct Covalent Grafting of Polyoxometalates onto Si Surfaces. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (3), 442–446.
- (11) Song, Y.-F.; McMillan, N.; Long, D.-L.; Kane, S.; Malm, J.; Riehle, M. O.; Pradeep, C. P.; Gadegaard, N.; Cronin, L. Micropatterned Surfaces with Covalently Grafted Unsymmetrical Polyoxometalate-Hybrid Clusters Lead to Selective Cell Adhesion. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (4), 1340–1341.
- (12) El Moll, H.; Dolbecq, A.; Mbomekalle, I. M.; Marrot, J.; Deniard, P.; Dessapt, R.; Mialane, P. Tuning the Photochromic Properties of Molybdenum Bisphosphonate Polyoxometalates. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (4), 2291–2302.
- (13) Hutin, M.; Rosnes, M. H.; Long, D.-L.; Cronin, L. Polyoxometalates: Synthesis and Structure – From Building Blocks to Emergent Materials. In *Comprehensive Inorganic Chemistry II*; Elsevier, 2013; pp 241–269.
- (14) Zakzeski, J.; Bruijninx, P. C. A.; Jongerius, A. L.; Weckhuysen, B. M. The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (6), 3552–3599.

- (15) *Pulp and Paper: Chemistry and Chemical Technology*, 3d ed.; Casey, J. P., Ed.; Wiley: New York, 1980.
- (16) Kozhevnikov, I. V. Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions. *Chem. Rev.* **1998**, *98* (1), 171–198.
- (17) Hill, C. L. Progress and Challenges in Polyoxometalate-Based Catalysis and Catalytic Materials Chemistry. *J. Mol. Catal. Chem.* **2007**, *262* (1–2), 2–6.
- (18) Haghghi, B.; Hamidi, H.; Gorton, L. Formation of a Robust and Stable Film Comprising Ionic Liquid and Polyoxometalate on Glassy Carbon Electrode Modified with Multiwalled Carbon Nanotubes: Toward Sensitive and Fast Detection of Hydrogen Peroxide and Iodate. *Electrochimica Acta* **2010**, *55* (16), 4750–4757.
- (19) Yavari, R.; Ahmadi, S.; Huang, Y.; Khanchi, A.; Bagheri, G.; He, J. Synthesis, Characterization and Analytical Application of a New Inorganic Cation Exchanger—Titanium(IV) Molybdophosphate. *Talanta* **2009**, *77* (3), 1179–1184.
- (20) Vishnikin, A. B. Novel Indirect Spectrophotometric Methods for Determination of Phosphate and Arsenate Using Polyoxometalates and Micellar Medium. *J. Mol. Liq.* **2005**, *118* (1–3), 51–55.
- (21) Rhule, J. T.; Hill, C. L.; Judd, D. A.; Schinazi, R. F. Polyoxometalates in Medicine. *Chem. Rev.* **1998**, *98* (1), 327–358.
- (22) Cibert, C.; Jasmin, C. Determination of the Intracellular Localization of a Polyoxotungstate (HPA-23) by Raman Laser and X Fluorescence Spectroscopies. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1982**, *108* (4), 1424–1433.
- (23) Raynaud, M.; Chermann, J. C.; Plata, F.; Jasmin, C.; Mathé, G. [Inhibitors of the murine leukemia sarcoma group viruses. Silicotungstates]. *Comptes Rendus Hebd. Seances Acad. Sci. Ser. Sci. Nat.* **1971**, *272* (2), 347–348.
- (24) Bonissol, C.; Kona, P.; Chermann, J. C.; Jasmin, C.; Raynaud, M. [Antiviral action of condensed mineral polyanions. In vitro inhibition of rubella virus]. *Comptes Rendus Hebd. Seances Acad. Sci. Ser. Sci. Nat.* **1972**, *274* (22), 3030–3033.
- (25) Tsiang, H.; Atanasiu, P.; Chermann, J. C.; Jasmin, C. Inhibition of Rabies Virus in Vitro by the Ammonium-5-Tungsto-2-Antimoniate. *J. Gen. Virol.* **1978**, *40* (3), 665–668.
- (26) Rozenbaum, W.; Dormont, D.; Spire, B.; Vilmer, E.; Gentilini, M.; Griscelli, C.; Montagnier, L.; Barre-Sinoussi, F.; Chermann, J. . ANTIMONIOTUNGSTATE (HPA 23) TREATMENT OF THREE PATIENTS WITH AIDS AND ONE WITH PRODROME. *The Lancet* **1985**, *325* (8426), 450–451.
- (27) Lehmann, J.; Gaita-Ariño, A.; Coronado, E.; Loss, D. Spin Qubits with Electrically Gated Polyoxometalate Molecules. *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2* (5), 312–317.
- (28) Ritchie, C.; Ferguson, A.; Nojiri, H.; Miras, H. N.; Song, Y.; Long, D.; Burkholder, E.; Murrie, M.; Kögerler, P.; Brechin, E. K.; et al. Polyoxometalate-Mediated Self-Assembly of Single-Molecule Magnets: $\{[XW_9O_{34}]_2[Mn^{III}_4Mn^{II}_2O_4(H_2O)_4]\}^{12-}$. *Angew. Chem.* **2008**, *120* (30), 5691–5694.
- (29) Busche, C.; Vilà-Nadal, L.; Yan, J.; Miras, H. N.; Long, D.-L.; Georgiev, V. P.; Asenov, A.; Pedersen, R. H.; Gadegaard, N.; Mirza, M. M.; et al. Design and Fabrication of

- Memory Devices Based on Nanoscale Polyoxometalate Clusters. *Nature* **2014**, 515 (7528), 545–549.
- (30) Kawasaki, N.; Wang, H.; Nakanishi, R.; Hamanaka, S.; Kitaura, R.; Shinohara, H.; Yokoyama, T.; Yoshikawa, H.; Awaga, K. Nanohybridization of Polyoxometalate Clusters and Single-Wall Carbon Nanotubes: Applications in Molecular Cluster Batteries. *Angew. Chem.* **2011**, 123 (15), 3533–3536.
- (31) Wang, Z.; Zhang, R.; Ma, Y.; Peng, A.; Fu, H.; Yao, J. Chemically Responsive Luminescent Switching in Transparent Flexible Self-Supporting $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$ -Agarose Nanocomposite Thin Films. *J Mater Chem* **2010**, 20 (2), 271–277.
- (32) Bessonov, A. .; Fedosseev, A. .; Krupa, J.-C.; Shirokova, I. .; Budantseva, N. . Rare Earth Tungsten Bronzes: A New Method of Synthesis. Perspectives for Their Application as Inert Matrices for Transmutation of Long-Life Actinide Elements. *J. Solid State Chem.* **2002**, 169 (2), 182–188.
- (33) Day, V. W.; Fredrich, M. F.; Klemperer, W. G.; Shum, W. Synthesis and Characterization of the Dimolybdate Ion, $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99 (18), 6146–6148.
- (34) Allcock, H. R.; Bissell, E. C.; Shawl, E. T. Crystal and Molecular Structure of a New Hexamolybdate-Cyclophosphazene Complex. *Inorg. Chem.* **1973**, 12 (12), 2963–2968.
- (35) Fuchs, J.; Hartl, H. Anion Structure of Tetrabutylammonium Octamolybdate $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15 (6), 375–376.
- (36) FUCHS, V. J.; HARTL, H.; SCHILLER, W.; GERLACH, U. Die Kristallstruktur des Tributylammoniumdekawolframats $[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{NH}]_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$. 11.
- (37) Dawson, B. The Structure of the 9(18)-Heteropoly Anion in Potassium 9(18)-Tungstophosphate, $\text{K}_6(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}) \cdot 14\text{H}_2\text{O}$. *Acta Crystallogr.* **1953**, 6 (2), 113–126.
- (38) Edlund, D. J.; Saxton, R. J.; Lyon, D. K.; Finke, R. G. Trisubstituted Heteropolytungstates as Soluble Metal Oxide Analogues. 4. The Synthesis and Characterization of Organic Solvent-Soluble $(\text{Bu}_4\text{N})_{12}\text{H}_4\text{P}_4\text{W}_3\text{O}_{123}$ and $(\text{Bu}_4\text{N})_9\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62}$ and Solution Spectroscopic and Other Evidence for the Supported Organometallic Derivatives $(\text{Bu}_4\text{N})_7[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Rh} \cdot \text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62}]$ and $(\text{Bu}_4\text{N})_7[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru} \cdot \text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62}]$. *Organometallics* **1988**, 7 (8), 1692–1704.
- (39) Parent, L. Synthèse et caractérisation de nanoparticules métalliques hybrides à base de polyoxométallates: applications à l'électro-catalyse, Université Paris-Saclay, 2016.
- (40) Matt, B.; Moussa, J.; Chamoreau, L.-M.; Afonso, C.; Proust, A.; Amouri, H.; Izzet, G. Elegant Approach to the Synthesis of a Unique Heteroleptic Cyclometalated Iridium(III)-Polyoxometalate Conjugate. *Organometallics* **2012**, 31 (1), 35–38.
- (41) Izzet, G.; Macdonell, A.; Rinfrey, C.; Piot, M.; Renaudineau, S.; Derat, E.; Abécassis, B.; Afonso, C.; Proust, A. Metal-Directed Self-Assembly of a Polyoxometalate-Based Molecular Triangle: Using Powerful Analytical Tools to Probe the Chemical Structure of Complex Supramolecular Assemblies. *Chem. - Eur. J.* **2015**, 21 (52), 19010–19015.

*Chapitre 2 : Analyse de polyoxométallates par spectrométrie de
masse et spectrométrie de mobilité ionique*

Chapitre 2. Analyse de polyoxométallates par spectrométrie de masse et spectrométrie de mobilité ionique

I. Polyoxométallates et spectrométrie de masse

I.1. Principe de la spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse (MS) est une technique d'analyse consistant à ioniser des molécules d'intérêt afin de les séparer selon leur rapport masse sur charge m/z .

La spectrométrie de masse puise réellement sa source dans l'étude et la compréhension de la nature de la matière. Cela a débuté en 1886, lorsque Eugen Goldstein a observé pour la première fois des flux d'ions positifs créés à l'intérieur d'un tube à décharge équipé d'une cathode, qu'il nommera « rayons canaux » (*Kanalstrahlen* en allemand)¹. En 1898, Wilhelm Wien démontre que ces « rayons canaux » peuvent être déviés en utilisant des champs électriques et magnétiques forts², et Joseph John Thomson mesure pour la première fois le rapport masse sur charge m/z des électrons³.

La spectrométrie de masse relève donc dans ses premières années de la séparation d'isotopes, comme a pu le faire Thomson en 1913, en séparant les isotopes ^{20}Ne et ^{22}Ne du Néon sur une plaque photographique (figure II.1)³.

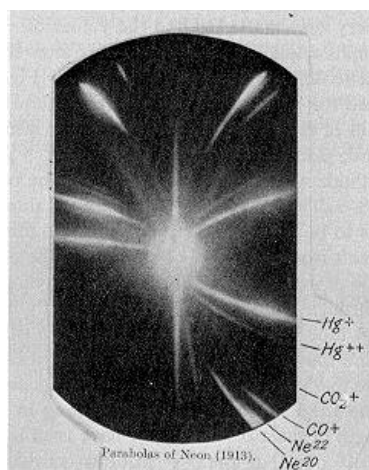


Figure II.1. Mise en évidence des isotopes du Néon sur une plaque photographique. Extrait de "Rays of positive electricity, and their application to chemical analyses"⁴.

En 1942, Lawrence développera le calutron (figure II.2) dans le cadre du projet Manhattan⁵, afin de séparer les isotopes ^{235}U et ^{238}U de l'uranium permettant ainsi le développement de la bombe atomique.

Ce gigantesque « spectromètre de masse » à secteur magnétique permet alors de récupérer les deux espèces isotopiques de l'uranium dans 2 réservoirs distincts.

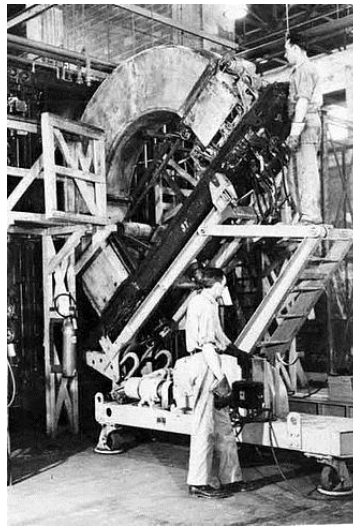


Figure II.2. Photographie d'un calutron de première génération (Source <https://fr.wikipedia.org/wiki/Calutron>).

De nos jours, les spectromètres modernes sont généralement constitués de trois parties principales (figure II.3) :

- une source d'ionisation, qui aura pour rôle d'ioniser les analytes afin de produire des ions en phase gazeuse. Il est possible de placer une chromatographie liquide (LC) ou gazeuse (GC) en amont afin de réaliser des couplages LC-MS ou GC-MS permettant d'augmenter significativement la capacité de séparation^{6,7}. Les sources d'ionisations actuelles permettent aussi bien la production d'ions positifs ou négatifs selon différents types d'ionisations : ionisation électronique (EI)⁸, ionisation chimique (CI)⁹, désorption-ionisation laser assistée par matrice (MALDI)¹⁰ ou *electrospray* (ESI)^{11,12} ;
- un ou plusieurs analyseur(s), qui auront pour rôle de séparer ou d'isoler les ions selon leur rapport masse sur charge m/z . Les analyseurs sont généralement classés selon leur capacité de résolution, les plus courants étant le quadripôle (basse résolution)¹³, le temps de vol (TOF) (haute résolution)¹⁴, les analyseurs à résonance cyclotronique ionique à transformée de Fourier (FTICR) (ultra-haute résolution)¹⁵ et l'*Orbitrap* (ultra-haute résolution)¹⁶ ;
- un système de détection et de traitement du signal, qui dénumbrera les ions et les transformera en signal électrique. Le signal obtenu sera alors traité informatiquement de façon à obtenir un spectre de masse, où l'abscisse correspondra au rapport masse sur charge m/z et l'ordonnée à l'intensité du signal, généralement normalisée en abondance relative.



Figure II.3. Schéma basique d'un spectromètre de masse.

I.2. Utilisation de la spectrométrie de masse pour l'analyse de polyoxométallates

Avant les années 2000, la caractérisation des composés POM était principalement réalisée par résonance magnétique nucléaire (RMN), cristallographie aux rayons X ou par des méthodes spectroscopiques (UV/visible et Infrarouge). Ces techniques de caractérisation sont encore employées de nos jours, mais la spectrométrie de masse s'est cependant associée à ces différentes techniques afin de donner une information supplémentaire.

Les premières analyses de polyoxométallates par spectrométrie de masse ont eu lieu au début des années 90. Judeinstein *et al.* (Université Paris-Sud, Orsay, France) ont ainsi caractérisé en 1991 un POM hybride organique de type Keggin par analyse DEPIL-TOF¹⁷. Le DEPIL (DEsorption Par Ion Lourds) étant une source de désorption peu connue utilisant le ²⁵²Cf¹⁸.

Mayer *et al.* (Université Pierre et Marie Curie, Paris, France) ont complété l'étude des POM par spectrométrie de masse dans les années 2000 en caractérisant plusieurs POM hybrides organosilylés par MALDI-TOF¹⁹.

Avec le développement de nouvelles sources d'ionisation et l'amélioration des analyseurs, la spectrométrie de masse est aujourd'hui devenue une technique de caractérisation incontournable pour les composés POM.

Dans la suite de cette partie, nous présentons le fonctionnement de la source d'ionisation *electrospray* qui a été utilisée durant cette thèse, ainsi que les deux types d'analyseurs (quadrupole et TOF) qui ont été utilisés afin de caractériser les POM et les systèmes hybrides auto-assemblés.

I.3. Source d'ionisation *electrospray*

L'*electrospray* a été décrit pour la première fois dans la littérature par Yamashina et Fenn en 1984^{11,12}, ce dernier ayant reçu le prix Nobel de chimie pour son travail sur l'*electrospray* en 2002. La source d'ionisation *electrospray* est une technique permettant d'obtenir des ions en phase gazeuse. Cette technique est considérée comme une méthode d'ionisation douce, tout

comme le MALDI, et contrairement à d'autres sources d'ionisation telles que l'ionisation électronique. La source *electrospray* permet ainsi d'obtenir des espèces ionisées sans fragmentation.

Lors de l'ionisation *electrospray*, le solvant contenant les analytes d'intérêts est d'abord élué au sein d'un capillaire auquel est appliqué une différence de potentiel forte (généralement 3000V). Si la différence de potentiel est suffisamment forte, la solution éluée fait saillie à la pointe du capillaire pour former un cône dynamique, appelé « cône de Taylor ». Il y a alors formation d'un jet fin de gouttelettes chargées.

Les gouttelettes chargées vont ensuite s'évaporer jusqu'à devenir instables et atteindre la limite de Rayleigh. La tension superficielle qui maintient la gouttelette est alors moins forte que la répulsion des charges électrostatiques au sein de celle-ci, et la gouttelette « explose » lors d'une fission de Coulomb, formant une gouttelette plus petite et plus stable. Ce processus se répète plusieurs fois jusqu'à la complète désolvatation de l'analyte (figure II.4).

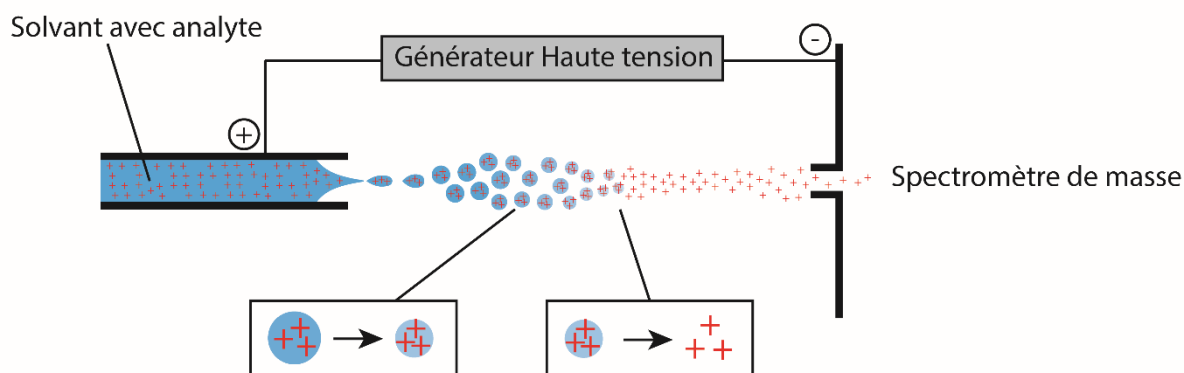


Figure II.4. Représentation schématique de l'ionisation *electrospray*.

Plusieurs stratégies peuvent également être employées afin de faciliter la formation et l'évaporation des gouttelettes de solvant :

- la nature du solvant. On préférera employer des solvants ou des mélanges de solvants ayant des points d'ébullition faibles, tels que l'eau, le méthanol ou l'acétonitrile ;
- l'augmentation de la conductivité de la solution par ajout d'un additif, tel que l'acide acétique ;
- l'ajout d'un gaz inerte chauffé (dioxyde de carbone ou azote lors de l'électronébulisation ;
- le chauffage du capillaire et du bloc source.

En ionisation *electrospray*, la variation des potentiels électriques appliqués dans la source provoquera des fragmentations plus ou moins importantes des espèces ionisées. La source *electrospray* possède comme avantage d'être une méthode d'ionisation douce qui permet d'obtenir l'espèce moléculaire intacte en majorité. Autre caractéristique, on obtient majoritairement des ions multichargés en *electrospray*, tout comme l'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI), et au contraire d'autres types d'ionisation (MALDI, CI), où les ions monochargés seront prédominants.

Les ions produits par *electrospray* seront de la forme $[M + H]^+$ ou $[M - H]^-$ (par ajout ou retrait de protons H^+) pour les ions monochargés et de la forme $[M + nH]^{n+}$ pour les ions multichargés ou encore $[M + Na]^+$ ou $[M + K]^+$ pour des adduits avec des ions sodium ou potassium.

Ce n'est qu'à partir de 2004 que l'on reporte les premières analyses de POM par spectrométrie de masse sous ionisation *electrospray*. Dablemont *et al.* ont ainsi montré en 2004 la synthèse d'un POM de Keggin fonctionnalisé $[PW_{11}O_{39}(ReNC_6H_5)]^{4-}$ et sa caractérisation par spectrométrie de masse²⁰, tandis que Mayer *et al.* ont présenté la synthèse d'un POM dérivé organosilylé de Dawson $[\alpha_2-P_2W_{17}O_{61}(RSi)_2O]^{6-}$ et son étude par spectrométrie de masse²¹.

Un peu plus tard en 2009, Miras *et al.* ont utilisé deux sources d'ionisation (*electrospray* et *cryospray*, qui a le même principe que l'*electrospray*, mais où les gouttelettes de brouillard sont refroidies) afin d'analyser un auto-assemblage hautement labile de clusters de POM inorganiques par spectrométrie de masse²².

I.4. Analyseur hybride Q-TOF

Les appareils qui ont été utilisés durant la thèse sont constitués soit d'un analyseur simple à haute résolution dit à temps de vol (*time of flight*, TOF), soit d'un analyseur hybride couplant un analyseur quadripolaire avec un analyseur TOF, appelé Q-TOF. Ces appareils hybrides permettent une analyse par spectrométrie de masse en tandem (MS/MS) grâce au quadripôle, tandis que l'analyseur TOF apporte sa sensibilité et sa résolution. Ce couplage permet également d'éviter les problèmes de surcharge en ion de l'analyseur TOF grâce à une sélection en amont *via* le quadripôle. Nous présentons dans cette partie le principe de fonctionnement des deux analyseurs quadripôle et TOF ainsi que le couplage de ces deux analyseurs aboutissant à l'hybride Q-TOF.

I.4.1. Analyseur quadripolaire

Le quadripôle est un analyseur constitué de quatre électrodes parallèles, de sections hyperboliques ou cylindriques (figure II.5).

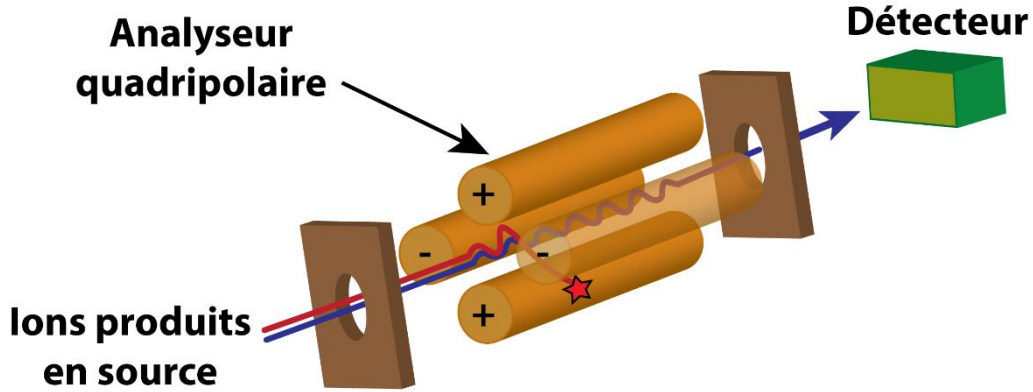


Figure II.5 : Schéma et principe de fonctionnement de l'analyseur quadripolaire.

Les électrodes sont opposées deux par deux et distantes d'une valeur égale à $2r_0$ entre elles. L'une des paires d'électrodes est soumise à un même potentiel Φ_0 tandis que les deux électrodes adjacentes sont soumises au même potentiel mais opposé $-\Phi_0$. Le potentiel appliqué aux électrodes provient de la combinaison d'une tension continue (U) et d'une tension alternative (V) de haute fréquence ω (figure II.6), tel que $\Phi_0 = U - V \cos \omega t$ et $-\Phi_0 = -(U - V \cos \omega t)$, créant ainsi un champ électrique quadripolaire au sein de l'analyseur (figure II.6). Les potentiels appliqués sur chaque électrode s'inversent alternativement, de façon à passer d'une polarité négative à positive et inversement successivement.

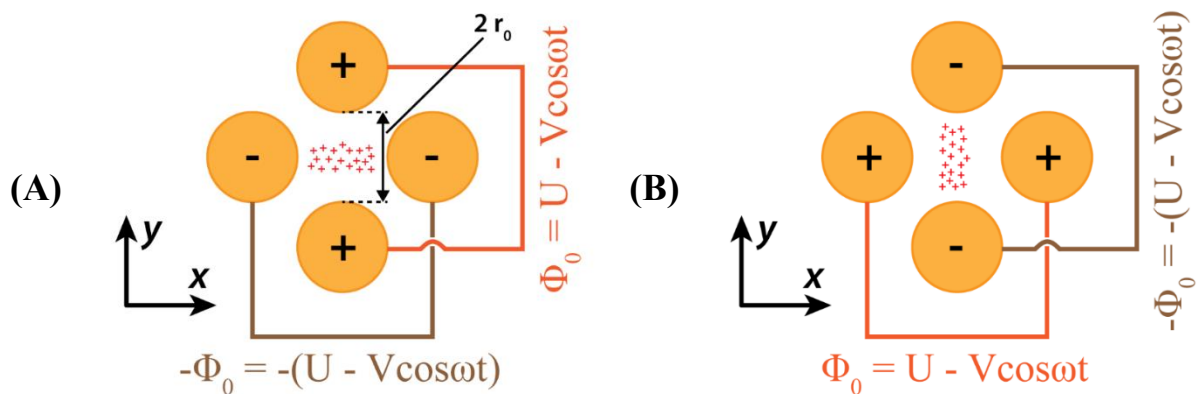


Figure II.6 : Représentation dans le plan xy d'un analyseur quadripolaire (A) Tensions à $t=0$, les ions chargés positivement sont attirés vers les bornes négatives du quadripôle (B) Tensions à la fréquence suivante. L'inversion des tensions attire les ions vers les deux nouvelles bornes négatives venant de se créer.

Un ion positif qui pénètre dans le quadripôle possède une vitesse initiale et sera guidé dans la bonne direction grâce à la différence du potentiel (U) entre l'entrée et la sortie du quadripôle, fixant ainsi sa trajectoire selon l'axe z. Son mouvement selon les axes x et y est lui défini par l'équation de Mathieu :

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

Avec u pour l'axe x ou y , $\xi = \omega t/2$, $a_u = 8zeU/mr_0$, $q_u = 4zeV/mr_0^2\omega^2$, r_0 le rayon du cercle entre les 4 électrodes et ω la fréquence angulaire telle que $\omega = 2\pi f$ où f est la fréquence du champ alternatif.

Ce principe a été décrit en 1953 par Paul et Steinwedel¹³. Un ion positif de rapport m/z entrant dans le quadripôle sera ainsi attiré vers l'électrode négative, puis vers la « nouvelle » électrode négative créée lors du changement de polarité et ainsi de suite. Il aura ainsi une trajectoire oscillante entre les électrodes jusqu'au détecteur.

Il est possible d'utiliser la solution de l'équation de Mathieu et de définir en fonction des tensions (U) et (V) des zones de stabilité pour l'ion telles que ses coordonnées x et y restent strictement inférieures $2r_0$ et qu'il ne percute pas les électrodes selon son rapport m/z (figure II.7).

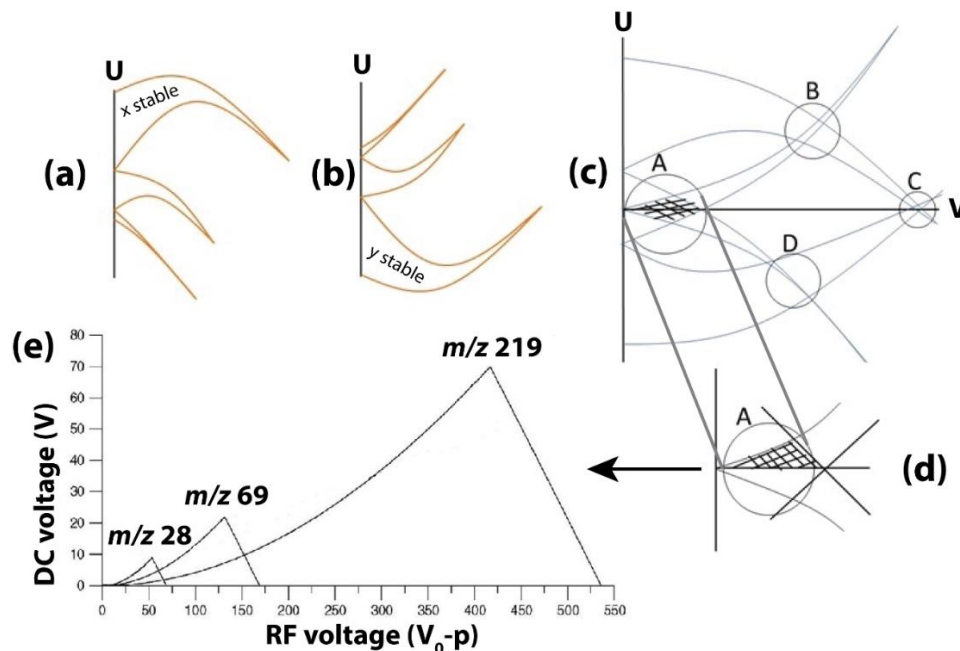


Figure II.7 : (a) et (b) zone de stabilité pour un ion de m/z donné dans la direction x et y (c) Superposition des zones de stabilité dans le plan x et y et mise en évidence des 4 zones de stabilité communes aux axes x et y (d) zoom de la zone de stabilité commune supérieure A aux axes x et y (la zone inférieure étant identique à l'inverse) (e) zone de stabilité pour trois ions de différents rapports m/z 28, 69 et 219 (la zone inférieure étant identique à l'inverse).

I.4.2. Analyseur à temps de vol (TOF)

Le deuxième analyseur rencontré sur les appareils utilisés est un analyseur haute résolution dit à temps de vol (en anglais *time-of-flight*, TOF). William Stephens a introduit en 1946 le concept du spectromètre à temps de vol¹⁴, que l'on peut schématiser par un tube placée sous vide, où les ions sont accélérés jusqu'à un système de détection. (figure II.8). Dans ce type d'analyseur, les ions sont accélérés sous l'action d'un champ électrique, et sous l'effet de cette accélération de tension U , l'énergie potentielle électrostatique de l'ion est directement convertie en énergie cinétique (II.2).

$$qU = \frac{1}{2}mv^2 \quad \text{Équation (II.2)}$$

Où q correspond à la charge de la particule, U la tension (en volt), m le poids moléculaire de l'ion et v la vitesse de l'ion.

Le spectromètre de masse étant sous une pression réduite, la vitesse de la particule reste constante durant son séjour dans le TOF et peut être mesurée en connaissant son temps et sa distance de parcours (II.3).

$$qU = \frac{1}{2}m\left(\frac{d}{t}\right)^2 \quad \text{Équation (II.3)}$$

Où d correspond à la distance parcourue par l'ion et t au temps de parcours de l'ion.

Le rapport m/z peut s'exprimer en fonction du temps de vol t , les autres termes de l'équation pouvant être regroupés sous forme de constante (II.4).

$$t = \frac{d}{\sqrt{2U}} \sqrt{\frac{m}{q}} \quad \text{Équation (II.4)}$$

En se basant sur ce principe et à charge égale, un analyte ayant un poids moléculaire élevé mettra donc plus de temps à atteindre le détecteur qu'un analyte de faible poids moléculaire.

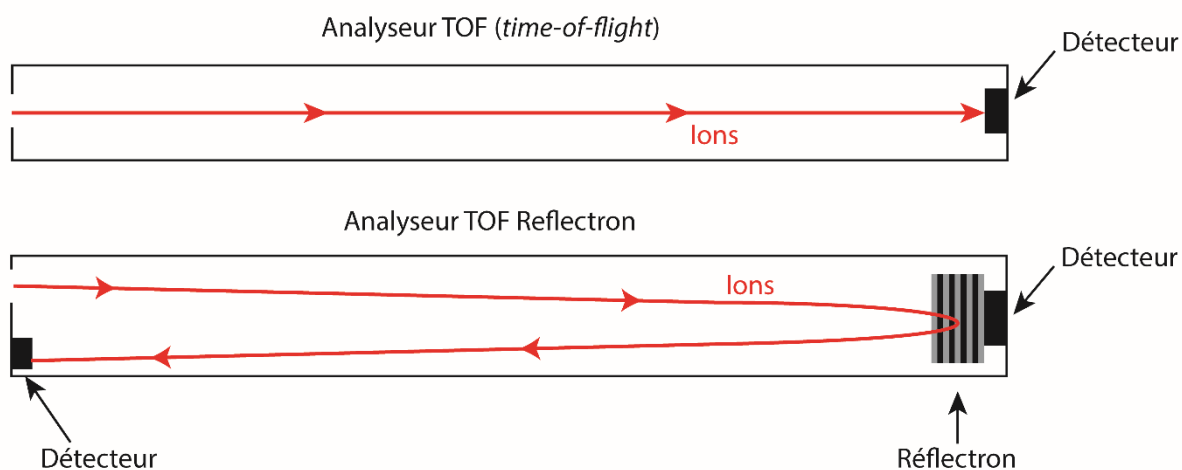


Figure II.8 : Trajet des ions dans un analyseur TOF. Haut : TOF linéaire. Bas : TOF muni d'un réflectron.

En 1973, Boris Aleksandrovich Mamyryin inventa le réflectron²³. Le réflectron (Figure II.8) consiste en un empilement d'électrodes et fonctionne comme une sorte de miroir, dans lequel les ions qui arrivent sont renvoyés dans la direction opposée. C'est pour cela qu'il est également appelé miroir électrostatique.

Le réflectron permet de refocaliser les ions d'énergies cinétiques différentes et de compenser la dispersion en énergie cinétique des ions. En effet, lors de l'accélération initiale, les ions sont théoriquement accélérés jusqu'à la même énergie cinétique. Cependant en pratique, de légères différences ont lieu, et deux ions identiques mais d'énergie cinétique différente n'auront pas la même vitesse. Le réflectron permet de pallier cela en faisant pénétrer les ions les plus énergétiques plus profondément dans le réflectron, provoquant ainsi une perte de temps et un regroupement dans l'espace des ions de même rapport m/z lors de la ré-accelération en sortie de réflectron et ce jusqu'au détecteur.

Grâce au réflectron, il est aussi possible d'augmenter la distance de vol tout en diminuant la taille de l'analyseur. De nos jours, les TOF présentent plusieurs réflectrons disposés de façon à ce que les ions aient des trajectoires en W (une trajectoire en W nécessitera trois réflectrons). Les TOF sont ainsi devenus des appareils à haute résolution allant jusqu'à 60000 grâce à la réduction de la dispersion des ions.

I.4.3. Analyseur hybride Q-TOF

L'analyseur hybride Q-TOF, mêlant les deux analyseurs quadripolaire et TOF, fut décrit pour la première fois par Morris *et al.* en 1996²⁴. C'est la société Micromass (Manchester, UK) qui élaborait le premier prototype de ce dispositif (figure II.9).

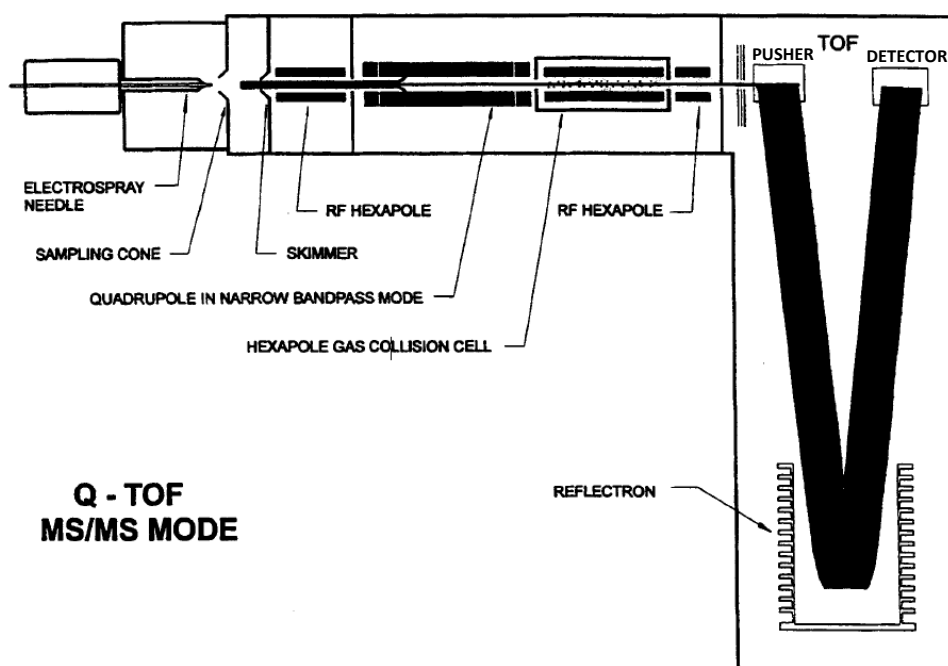


Figure II.9 : Représentation schématique de l'analyseur hybride Q-TOF (Extrait de Morris *et al.* 24).

Le principe de fonctionnement de cet analyseur hybride diffère très peu des deux analyseurs séparés présentés précédemment. Le quadripôle aura toujours une fonction de guide d'ion ou de sélection d'ion, tandis que la partie TOF permettra la mesure des masses précises. Aux extrémités de ces deux analyseurs se trouvent généralement des lentilles ou des *ion funnels* (systèmes permettant de refocaliser les ions entre différentes parties du spectromètre de masse). Il est également important de signaler la géométrie orthogonale de cet analyseur hybride. En effet, le quadripôle et le TOF sont placés de façon orthogonale l'un et l'autre. Un système de *pusher* (figure II.9) à l'entrée du TOF permet aux ions venant de traverser le quadripôle d'être envoyés de manière pulsée au travers du TOF jusqu'au détecteur.

II. Polyoxométallates et spectrométrie de mobilité ionique

II.1. Principe de la spectrométrie de mobilité ionique

La spectrométrie de mobilité ionique (IMS) est une technique d'analyse permettant de séparer et d'identifier des ions en phase gazeuse en fonction de leur mobilité dans un gaz tampon. La mobilité ionique a de nombreuses applications militaires ou sécuritaires, et est par exemple couramment employée pour la détection de drogue ou d'explosifs dans les aéroports²⁵. La mobilité ionique est également de plus en plus utilisée pour des applications analytiques, et

notamment grâce au couplage avec la spectrométrie de masse, permettant alors une séparation en trois dimensions, selon le rapport m/z , le temps de dérive (t_D) et l'intensité²⁶.

Le principe de l'IMS repose sur la séparation des ions en phase gazeuse au sein d'un tube de dérive. Le tube de dérive est rempli d'un gaz tampon (souvent He ou N₂) avec une pression assez faible, généralement entre 1 et 20 mbar. Sous l'effet du champ électrique appliqué au tube de dérive, les molécules ionisées seront accélérées mais aussi ralenties par des collisions avec le gaz tampon.

La vitesse de dérive de l'ion est donc directement reliée à sa section efficace de collision (CCS), qui va dépendre de la taille et de la conformation qu'adopte l'ion en phase gazeuse, mais également de son état de charge. Plus un ion sera volumineux, et plus il aura de collisions avec le gaz, ce qui réduira d'autant plus sa vitesse de dérive dans le tube.

En IMS, nous mesurons les temps de dérive (t_D) des ions, correspondant au temps nécessaire pour qu'ils traversent la cellule de mobilité ionique.

A un état de charge identique, un ion compact arrivera plus rapidement jusqu'au détecteur qu'un ion moins compact. Pour une molécule de section efficace de collision donnée, une molécule ionisée à un état de charge élevé arrivera plus rapidement que la même molécule avec un état de charge plus faible (figure II.10).

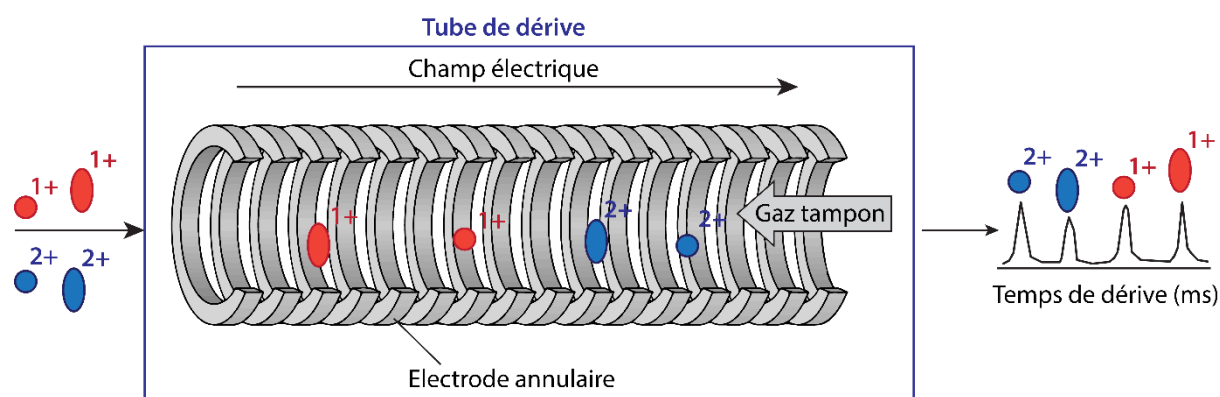


Figure II.10 : Principe de séparation des ions dans un tube de dérive selon la taille et l'état de charge.

II.2. Mouvement des ions en mobilité ionique

Le mouvement des ions dans la cellule de mobilité ionique est gouverné par l'influence du champ électrique ainsi que par la diffusion naturelle des ions.

Connaissant la longueur du tube de dérive, on peut définir le temps de dérive (t_D) d'un ion comme suit (II.5) :

$$v_D = \frac{L}{t_D} \quad \text{Équation (II.5)}$$

Avec v_D la vitesse de dérive de l'ion, L la longueur du tube de dérive et (t_D) le temps de dérive de l'ion.

Lorsqu'un champ électrique uniforme est appliqué au tube de dérive, la vitesse moyenne d'un ion à l'intérieur du tube de dérive, aussi appelée vitesse de dérive v_D est proportionnelle à l'intensité du champ électrique E (II.6).

$$v_D = K \times E \quad \text{Équation (II.6)}$$

Le coefficient de proportionnalité K est le coefficient de mobilité. C'est une grandeur dépendant de la température (T) et de la densité particulaire en gaz tampon (N) (donc de la pression (p)). Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus au travers de plusieurs analyses, le coefficient K est normalisé dans des conditions standards de pression et de température (II.7).

$$K_0 = K \times \frac{p \times T_0}{T \times p_0} \quad \text{Équation (II.7)}$$

Avec T_0 et p_0 température et pression dans les conditions standards (respectivement 273.2 K et 1013 mbar).

Le coefficient de mobilité K peut être déterminé par la mesure du temps de dérive (t_D) d'un ion traversant un champ électrique uniforme (II.8).

$$K = \frac{L^2}{t_D \times V} \quad \text{Équation (II.8)}$$

Avec V la tension appliquée au tube de dérive.

Le coefficient de mobilité K peut également être relié à la valeur du coefficient de diffusion D de l'ion décrivant son mouvement brownien dans le gaz. Selon Mason et McDaniel, il n'y a pas de gradient de température dans une cellule de mobilité ionique, et les répulsions coulombiennes sont négligeables²⁷. C'est donc uniquement les interactions avec le gaz tampon qui sera responsable de la diffusion des ions dans le tube de dérive. Les ions se dispersent naturellement en formant un gradient de concentration (∇_n), jusqu'à l'obtention d'une distribution uniforme dans le tube. Ce gradient de concentration participe à la migration des ions à partir des régions de fortes concentrations vers les régions de faibles concentrations, créant ainsi un courant d'ions uniforme. Il est alors possible d'exprimer la vitesse de diffusion v des ions selon la loi de Fick :

$$v = -\frac{D}{n} \times \nabla_n \quad \text{Équation (II.9)}$$

Où v est la vitesse de diffusion des ions, D le coefficient de diffusion, et n le nombre d'ions par unité de volume.

La relation entre K , coefficient de mobilité et D , coefficient de diffusion peut alors être donnée par l'équation de Nernst-Townsend^{27,28} :

$$K = \frac{z \times e \times D}{k_B \times T} \quad \text{Équation (II.10)}$$

Avec z l'état de charge de l'ion, e la charge de l'électron (1.6022×10^{-19} C) et k_B la constante de Boltzmann (1.381×10^{-23} m².kg.s⁻².K⁻¹).

Le coefficient de mobilité K peut également être relié à la section efficace de collision (CCS ou Ω) de l'ion *via* la relation de Revercomb et Mason²⁹ :

$$K = \frac{3}{16} \times \frac{z \times e}{N} \times \left(\frac{1}{\mu}\right)^{1/2} \times \left(\frac{2\pi}{k_B T}\right)^{1/2} \times \frac{1}{\Omega} \quad \text{Équation (II.11)}$$

Où N est la densité du gaz tampon (Équation (II.12)), et μ est la masse réduite de l'ion de masse m et de la molécule de gaz de masse M (Équation (II.13)). Ainsi, la séparation des ions en mobilité ionique sera fonction de la charge de l'ion et de sa section efficace de collision.

$$N = \frac{P}{k_B * T} \quad \text{Équation (II.12)}$$

$$\mu = \frac{m * M}{m + M} \quad \text{Équation (II.13)}$$

II.3. Types de mobilité ionique

De nombreux types de spectrométries de mobilité ionique ont été développées jusqu'à maintenant afin de séparer les ions en phase gazeuse³⁰. Les deux principales différences entre ces technologies proviennent d'une part de la nature du champ électrique (uniforme, haut champ asymétrique ou oscillant) et d'autre part de la nature de la séparation, qui peut se faire en fonction du temps ou du champ électrique.

Les quatre types de spectrométrie de mobilité ionique les plus couramment utilisées sont les suivantes :

- *Drift Tube Ion Mobility Spectrometry* (DTIMS);
- *Traveling Wave Ion Mobility Spectrometry* (TWIMS);
- *Trapped Ion Mobility Spectrometry* (TIMS);
- *High-Field Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometry* (FAIMS).

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé la spectrométrie de mobilité ionique de type DTIMS et TWIMS, qui sont présentées dans les paragraphes suivants. Cependant, les technologies TIMS (*Trapped Ion Mobility Spectrometry*) et FAIMS (*High-Field Asymmetric Ion Mobility Spectrometry*), ainsi que d'autres technologies plus atypiques (*Open Loop IMS* (OLIMS), *Differential Mobility Analysers* (DMA), *Transversal Modulation IMS* (TMIMS) ou *Overtone Mobility Spectrometry* (OMS)) sont également présentées en annexe 1 à titre informatif.

Il est important de noter que la plupart des dispositifs IMS ne sont pas des instruments indépendants. L'IMS de type *Traveling Wave* (TWIMS) par exemple, est toujours couplée à la spectrométrie de masse.

II.3.1. Drift Tube Ion Mobility Spectrometry (DTIMS)

II.3.1.a. Principe

La spectrométrie de mobilité ionique à temps de dérive (DTIMS) consiste à injecter des ions au sein d'un tube de dérive composé d'électrodes annulaires, et à les faire migrer sous l'effet d'un champ électrique homogène et en présence de molécules de gaz neutre (généralement He, N₂ ou Ar) (figure II.11).

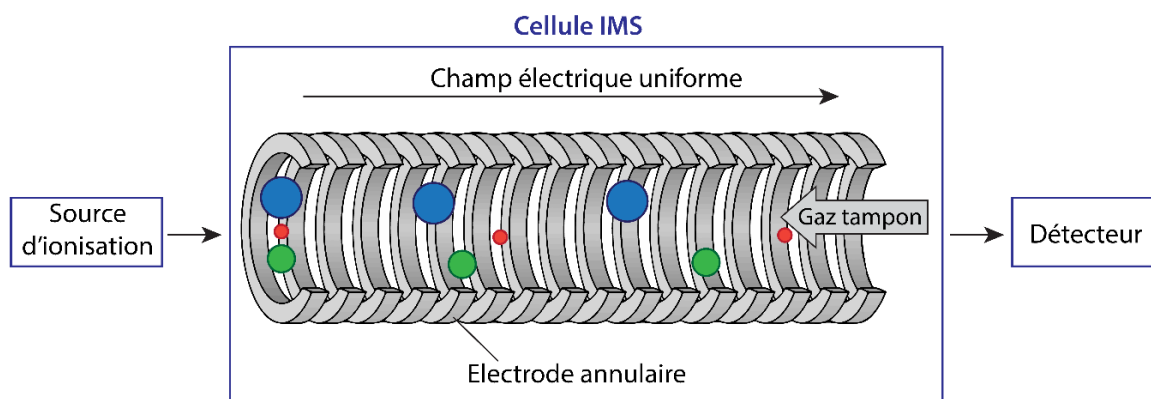


Figure II.11 : Principe de séparation des ions dans une cellule de type *Drift Tube Ion Mobility Spectrometry*.

Afin de pouvoir mesurer précisément les temps de dérive, les ions sont injectés par paquets grâce à une porte/obturateur électronique, se basant sur le même principe que les lampes triodes émettrices d'électrons et fonctionnant comme une grille de contrôle.

Une fois dans le tube de dérive, les ions sont alors soumis à un champ électrique homogène pouvant aller de quelques volts par centimètre à plusieurs centaines de volts par centimètre. La technologie DTIMS est la seule technique de spectrométrie de mobilité ionique permettant la détermination directe des CCS à partir du temps de dérive.

Cependant, l'un des principaux problèmes de la technologie DTIMS est sa faible sensibilité.³¹ En effet, en raison d'un faible rapport cyclique, 99% des ions produits en source seront entraînés en dehors de la région d'ionisation par le gaz avant d'entrer dans le tube de dérive, et seulement 1% du paquet d'ions produit en source entrera dans le tube de dérive. Afin de pallier à ce problème de sensibilité, d'autres types d'IMS ont été développées.

II.3.1.b. Détermination des sections efficaces de collision expérimentales

A ce jour, seule l'analyse DTIMS permet de déterminer directement la valeur de CCS à partir du temps de dérive.

En effet, le DTIMS utilisant une cellule de mobilité ionique à champ électrique uniforme, il est possible d'exprimer le temps de dérive de l'ion en fonction de sa mobilité par combinaison des équations (II.5) et (II.6) précédentes (II.14).

$$t_D = \frac{L^2}{K \times V} \quad \text{Équation (II.14)}$$

Avec t_D le temps de dérive de l'ion, L longueur du tube de dérive, K mobilité de l'ion et V la tension appliquée.

La mesure du temps de dérive à différentes tensions permet ainsi de tracer la droite $t_D = f\left(\frac{1}{V}\right)$. L'ordonnée de cette droite affine ne passe pas l'ordonnée à l'origine du fait que le temps d'arrivée (t_A) de l'ion jusqu'au détecteur (temps mesuré) ne correspond pas exactement au temps de dérive (t_D) de celui-ci dans le tube de dérive (il faut en effet rajouter les temps de vol pré- et post-mobilité de l'ion au (t_D) pour obtenir le (t_A)). Connaissant la longueur du tube de dérive, il est tout de même possible de déterminer la valeur de mobilité K de l'ion étudié.

Une fois le K obtenu, il est finalement possible de déterminer la section efficace de collision Ω de l'ion grâce à la formule suivante (provenant de l'équation (II.11) précédente) :

$$\Omega = \frac{3}{16} \times \frac{z \times e}{N_0 \times \sqrt{\mu}} \times \left(\frac{2\pi}{k_B T}\right)^{1/2} \times \frac{1}{K_0} \quad \text{Équation (II.15)}$$

où μ est la masse réduite de l'ion de masse notée m et de la molécule de gaz (dont la masse est notée M).

II.3.1.c. Spectromètre Tofwerk ESI-IMS-TOF

L'un des appareils dotés de la technologie DTIMS qui a été utilisé durant la thèse est le spectromètre hybride DTIMS-TOF (Tofwerk, Thun, Suisse), qui a permis de déterminer les ^{DT}CCS dans l'azote de potentiels étalons POM.

L'IMS-TOF de chez Tofwerk se compose d'une source *electrospray*, d'une zone de desolvatation suivi d'un tube de dérive de type DTIMS et d'un analyseur temps de vol (figure II.12).

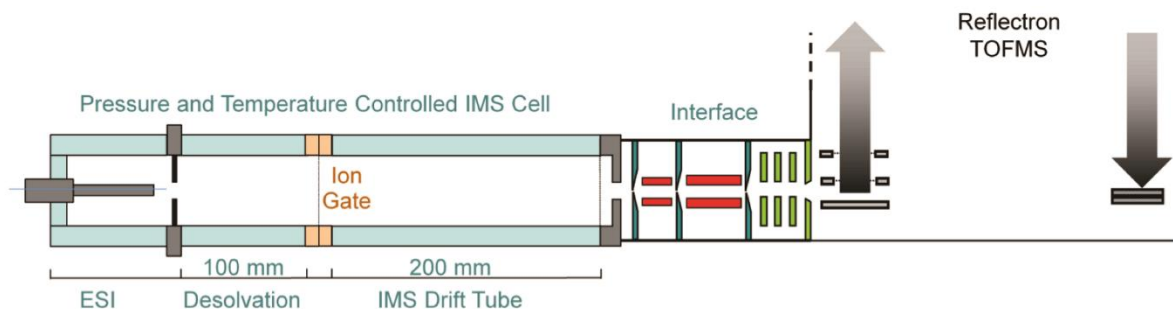


Figure II.12 : Schéma du DTIMS-TOF de Tofwerk³².

La partie IMS est composée plus en détail de deux tubes en verre monolithiques et résistifs (0.45 GΩ/cm) de 100 mm (tube de desolvatation) et 200 mm (tube de dérive), séparés par une grille d'ions (*ion gate*) isolée en céramique. La tension appliquée sur l'*ion gate* (+/- 30 V) toutes les 300 μs permet ainsi un envoi pulsé des ions à l'intérieur de la cellule DTIMS, qui est remplie d'azote à une pression élevée pouvant aller de 800 à 1400 mbar. Le matériau utilisé pour le tube de dérive permet quant à lui l'application de forts champs électriques (plusieurs centaines de V.cm⁻¹), et il est également possible de travailler à différentes températures grâce à des enveloppes chauffantes l'entourant³³.

La partie MS se compose quant à elle d'une interface composée de deux *ion funnels* à différents niveaux de pression successifs, afin de ne pas perturber la pression du TOF par le gaz tampon de la cellule DTIMS. Les ions sont ensuite refocalisés à l'entrée du TOF par un système de lentilles empilées à une pression de 10⁻⁵ mbar puis analysés par un analyseur TOF muni d'un réflectron (5x10⁻⁷ mbar) d'une longueur de vol d'environ 1.3 m. Les ions sont ensuite détectés par deux plaques de micro-canaux en fin de parcours³³.

L'un des avantages majeurs de ce spectromètre est la résolution de la cellule IMS. En effet, il est possible d'atteindre une résolution supérieure à 200, meilleure que la plupart des autres appareils commerciaux actuellement. Groessl *et al.* ont ainsi pu séparer grâce à cet appareil les isomères *cis* et *trans* d'un acide gras C18:1 (acide oléique et élaïdique)³⁴.

De plus, l'utilisation de faibles champs électriques en DTIMS permet de déterminer précisément et efficacement les sections efficaces de collisions *via* la méthode décrite précédemment²⁹.

Dans notre cas, toutes les analyses DTIMS-MS de POM standards effectuées sur l'appareil Tofwerk ESI-IMS-TOF ont été réalisées sous ionisation *electrospray* avec un tube de désolvatation de 10 cm et un tube de dérive de 20.555 cm, comme déjà décrit dans la littérature.³⁵ La température du tube de désolvatation et du tube de dérive ont été réglées à 30.0°C et 30.7°C respectivement. Une deuxième série d'analyse sur les mêmes composés a été réalisée avec une température du tube de dérive de 59.9°C. L'azote a été utilisé comme gaz tampon avec une pression de 1000 mbar. Les analyses de mobilité ionique ont été réalisées à cinq valeurs de champs électriques différents entre 300 et 450 V.cm⁻¹ (champ électrique réduit E/N d'environ 1-2 Td). Les échantillons ont été introduits directement dans la source ESI à 1 µl.min⁻¹ et ont été analysés sur une gamme de masse *m/z* de 50 à 1700 u en mode d'ionisation négatif avec un temps de mesure de 2 à 5 minutes pour chaque intensité de champ électrique. Le spectromètre de masse a été étalonné en interne.

Les données brutes IMS-TOF ont été post-traitées à l'aide du logiciel Tofware 2.5.6 (Tofwerk, Suisse). Les valeurs de mobilité ionique *K* sont déterminées à partir de la régression linéaire du temps de dérive en fonction de l'inverse de la tension de dérive à cinq tensions différentes (potentiels de 8 à 12 kV). Les mobilités réduites *K*₀ et les sections efficaces de collision, notées ^{DT}CCS(N₂), peuvent alors être calculées directement à partir des pentes du temps de dérive en fonction de l'inverse de la tension de dérive en utilisant l'équation de Mason-Schamp²⁹.

II.3.1.d. Spectromètre Agilent 6560 ESI-IMS-Q-TOF

Le deuxième appareil de type DTIMS utilisé est un spectromètre hybride Agilent 6560 ESI-IMS-Q-TOF (Agilent, Santa Clara, USA), qui nous a permis de déterminer les ^{DT}CCS dans l'hélium de potentiels étalons POM. Cet appareil, initialement conçu pour fonctionner dans l'azote comme gaz tampon, a été modifié par l'équipe de Valérie Gabelica (IECB, Bordeaux, France) pour fonctionner dans l'hélium et utilise tout comme l'appareil de Tofwerk, la technologie DTIMS.

L'Agilent 6560 se compose d'une source d'ionisation de type *electrospray*, de plusieurs *ions funnels* avant et après la cellule IMS permettant la transmission et l'injection pulsée de paquets d'ions, d'une cellule DTIMS d'environ 80 cm remplie d'hélium, d'un quadripôle, d'une cellule de collision et d'un analyseur TOF muni d'un réflectron (figure II.13).

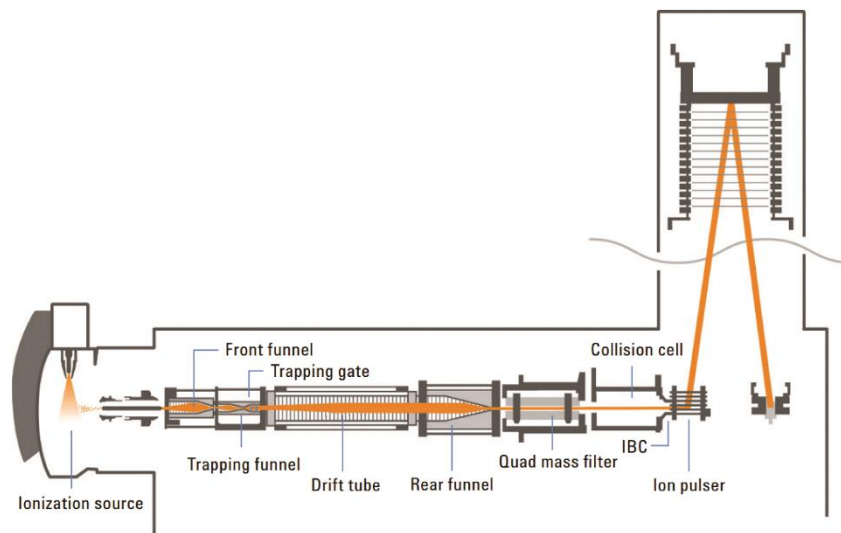


Figure II.13 : Schéma du DTIMS-qTOF 6560 d'Agilent³⁶.

Les ions produits par la source *electrospray* sont directement injectés dans un premier *ion funnel* (constitué d'un empilement d'électrodes annulaires en forme d'entonnoir) de manière orthogonale (*front funnel*). L'application de radiofréquences va propulser les ions dans un deuxième *ion funnel* (*trapping funnel*) situé juste derrière. Les ions s'accumulent alors à l'entrée de la porte de piégeage (*trapping gate*) et se regroupent sous forme de paquets d'ions.

Le paquet d'ion est ensuite libéré lorsque la tension appliquée à la *trapping gate* est coupée (généralement toutes les 60 à 100 ms) par intermittence, permettant ainsi l'envoi de paquets d'ions pulsés dans la cellule IMS. Les ions sont alors séparés en fonction de leur taille et de leur charge comme vu précédemment et sont ensuite refocalisés à la sortie du tube de dérive par le *rear funnel*, augmentant la résolution et la sensibilité, avant d'entrer dans le quadripôle. Il est alors possible de sélectionner ou de fragmenter des ions d'intérêts avant qu'ils ne soient analysés en TOF.

Parmi les différents avantages de l'appareil Agilent 6560, il est possible de citer :

- une source d'ionisation de type « *Jet Stream* », qui est annoncée avec une sensibilité cinq fois supérieure à des modèles standard d'*electrospray*³⁶ ;

- une perte de sensibilité réduite grâce au dispositif de l'*ion funnel*, initialement mis au point par le groupe de Richard D. Smith (PNNL, Richland, USA), la perte d'ions très élevée en DTIMS (de l'ordre de 99%) a donc été grandement diminuée³⁷ ;
- une résolution de la cellule DTIMS dans l'azote supérieure à 60³⁶ ;
- une mesure directe et précise de la CCS grâce à l'utilisation de faibles champs électriques en DTIMS²⁹.

Nous attirons par ailleurs l'attention sur la partie entre la source d'ionisation et l'entrée du tube de dérive, qui possède en sortie de capillaire une pièce métallique à laquelle est appliquée une tension électrique, nommée *fragmentor* (figure II.14). Il est possible de faire varier la tension de ce paramètre afin d'optimiser la transmission ou bien réduire les fragmentations des ions, de la même manière que l'on ferait varier la tension de cône dans une source *electrospray* classique.

La figure II.14 montre un profil de tension typique appliqué sur les différentes parties faisant liaison entre la source d'ionisation et le tube de dérive³⁸.

Lors de l'analyse de nos étalons POM, nous avons notamment fait varier la tension de *fragmentor* à deux valeurs différentes : 350 et 600 V. Modifier la valeur du *fragmentor* aura pour but de maximiser la transmission des ions $[M+H]^+$ ou bien de minimiser la dissociation induite par la collision en source (*in source*-CID)³⁹.

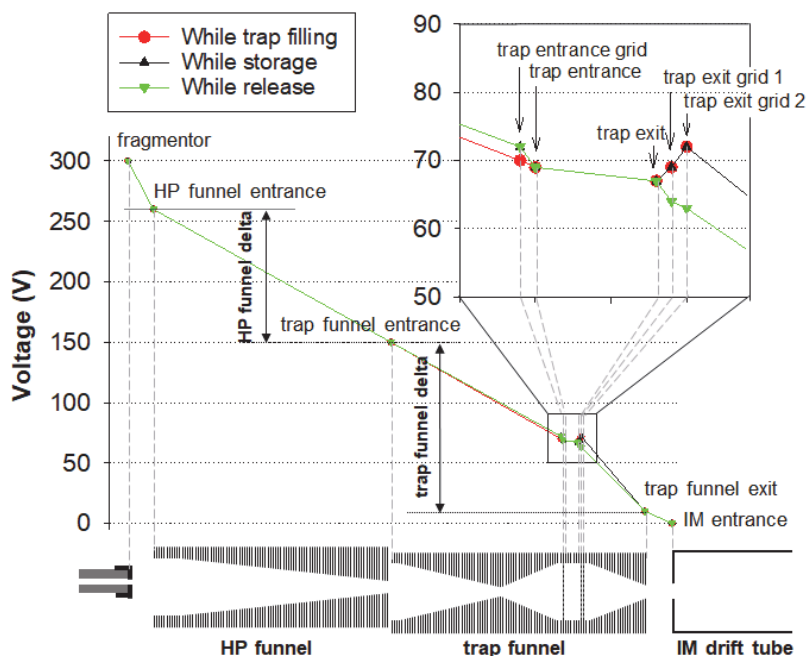


Figure II.14 : Profil des tensions continues avant l'entrée du tube de dérive de mobilité ionique. La valeur de *fragmentor* de nos expériences a été fixée à 350 V ou 600 V. Schéma extrait de Gabelica *et al.*³⁸.

Dans notre cas, les expériences DTIMS-MS réalisées sur l'instrument Agilent 6560 ESI-IMS-Q-TOF ont été effectuées sous ionisation *electrospray* en mode d'ionisation négatif. L'hélium a été utilisé comme gaz de dérive à une pression de 3.893 Torr et une température moyenne de 23.25°C. Des mesures du temps de dérive ont été effectuées à cinq valeurs de champs de dérive différents (de 5 à 10 V.cm⁻¹, ce qui correspond à un champ électrique réduit E/N d'environ 4.0 à 8.0 Td).

La longueur du tube de dérive est de 78.10 cm. Les échantillons POM (10 µM) ont été introduits directement dans la source ESI à 3 µl.min⁻¹ et ont été analysés sur une gamme de masse *m/z* de 300 à 3100 u en avec un temps de mesure d'une minute pour chaque intensité de champ électrique. Le spectromètre de masse a été étalonné avec le mélange Tunemix.

Les spectres de mobilité ionique extraits pour chaque ion ont ensuite été modélisés par des courbes gaussiennes avec le logiciel OriginPro 8.5 afin d'obtenir des temps de dérive expérimentaux d'une précision maximale. Les valeurs de mobilité ionique *K* sont déterminées à partir de la pente de la droite affine issue de la régression linéaire du temps de dérive en fonction de l'inverse de la tension de dérive à cinq valeurs de champ électrique différentes (de 5 à 10 V.cm⁻¹). Les mobilités réduites *K*₀ et les sections efficaces de collision, notées ^{DT}CCS(He), peuvent alors être calculées directement, en utilisant la valeur de la densité particulaire *N* (calculée à partir de la pression et de la température) et l'équation de Mason-Schamp²⁹.

II.3.2. Traveling Wave Ion Mobility Spectrometry (TWIMS)

II.3.2.a. Principe

La spectrométrie de mobilité ionique de type *Travelling Wave* (TWIMS) est une autre technique IMS utilisant cette fois un champ électrique non-uniforme. Une cellule de mobilité de type TWIMS est composée d'un guide d'ion, formé par une série d'électrodes annulaires soumises à une radiofréquence (RF) et appelée *stacked ring ion guide* (SRIG)^{40,41}.

L'application de la RF permet d'augmenter l'efficacité de la transmission des ions par confinement radial au sein du SRIG⁴¹. Elle est appliquée en opposition de phase, de façon à ce que les électrodes soient alternativement chargées positivement et négativement (figure II.15). Cette différence de potentiel alternatif entre les électrodes conduit à la formation d'un puit de potentiel au centre du SRIG, augmentant de manière exponentielle à proximité des électrodes et repoussant ainsi les ions au centre du guide d'ions.

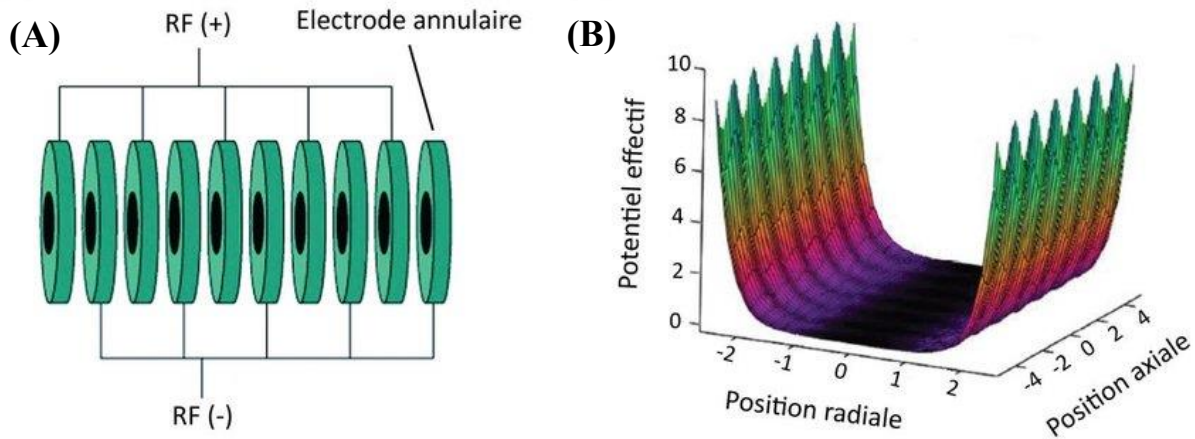


Figure II.15 : Principe du SRIG (*stacked ring ion guide*) dans une cellule IMS de type TWIMS. (A) Schéma du SRIG (B) Puit de potentiel⁴¹.

Le SRIG peut servir de simple guide d'ions, ou être rempli de gaz tampon. Dans ce cas, les ions entreront en collision avec les molécules de gaz et leur temps de séjour dans le SRIG augmentera de plusieurs dizaines de millisecondes.

Afin de propulser les ions à travers le SRIG lorsqu'il est rempli de gaz, un motif répétitif d'impulsions de tension est utilisé. Successivement, une impulsion est superposée à la tension RF de chaque électrode d'une extrémité à l'autre de l'appareil, créant ainsi une onde progressive le long du guide d'ion. Cela aura pour conséquence de propulser les ions, les ions étant ainsi accélérés par la vague d'impulsion et freinés par leurs collisions avec le gaz tampon.

Comme dans le tube de dérive, les ions les plus volumineux subiront davantage de collision avec le gaz tampon, se traduisant par un temps de séjour plus élevé dans la cellule (figure II.16).

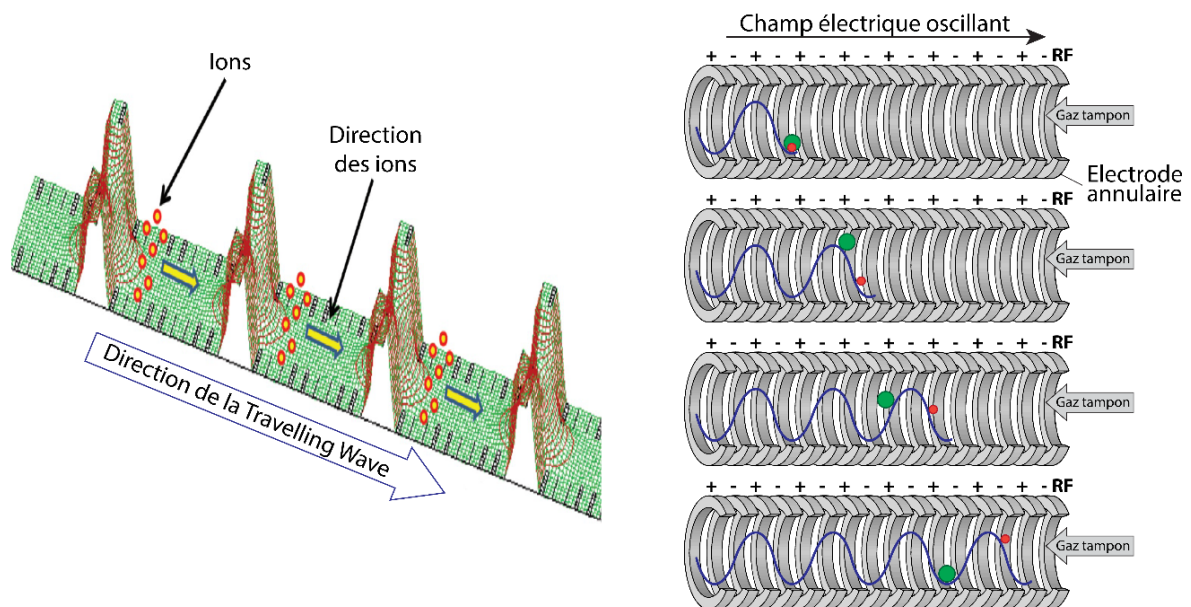


Figure II.16 : Principe de fonctionnement d'une cellule TWIMS. (A) Schéma d'une cellule TWIMS. (B) Mouvement des ions dans une cellule TWIMS.

Afin d'améliorer la capacité de séparation en TWIMS, il est possible de modifier les paramètres de vitesse et de hauteur de vague, c'est-à-dire d'amplitude de la différence de potentiel, ainsi que le débit et la nature du gaz tampon^{41,42}.

En effet, une vitesse de vague (en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) élevée conduira à un phénomène de *roll-over* plus important (phénomène, où les ions sont dépassés par la vague d'impulsions de tension appliquée sur les anneaux du SRIG) et donc à des temps de dérive plus grands. *A contrario*, lorsque la vitesse de vague est faible, les temps de dérive sont faibles et les ions peuvent être moins bien séparés.

De même, la hauteur de vague qui correspond à l'amplitude de la tension (en Volt) est également un paramètre important. Une hauteur de vague trop faible va entraîner de nombreux effets *roll-over*, les ions étant peu influencés par le champ électrique. Au contraire, une hauteur de vague élevée diminuera les temps de dérive des ions et le nombre de *roll-over*.

Par ailleurs, le débit du gaz tampon permet de contrôler la pression du gaz dans la cellule IMS. Un débit de gaz élevé conduira à des collisions beaucoup plus fréquentes entre les molécules de gaz et les ions, et donc à des temps de dérive plus élevés. Un débit de gaz trop faible quant à lui ne fournira pas assez de collisions ions/molécule de gaz nécessaire pour séparer les ions. En plus du débit, la nature du gaz tampon peut également avoir un effet sur la séparation des ions en phase gazeuse, selon la taille et la polarisabilité du gaz utilisé⁴².

II.3.2.b. Détermination de CCS expérimentales

La cellule de mobilité ionique de type TWIMS possède un champ électrique qui n'est ni uniforme, ni constant. Il est donc impossible de déterminer une CCS *via* la mesure du temps de dérive comme dans le cas du DTIMS³¹.

En pratique, il est donc plus facile d'étalonner la cellule TWIMS avec des étalons de référence dont les ^{DT}CCS ont été déterminés en DTIMS, afin de pouvoir déterminer de nouvelles ^{TW}CCS issues de l'étalonnage réalisé. Cependant, il est nécessaire de conserver les mêmes conditions d'analyses entre les étalons et les analytes dont l'on veut déterminer la CCS sur le TWIMS (principalement hauteur et vitesse de vague, débit et nature du gaz tampon)³¹. Il faudra de plus, veiller à se situer dans la même fenêtre de temps de dérive pour les étalons et les analytes.

De plus, l'équipe de John Mc Lean a également montré que la CCS d'un ion dépend de la nature du composé étudié⁴³. Il sera donc préférable de réaliser l'étalonnage de la cellule TWIM avec des composés de nature similaire à l'analyte étudié.

Smith *et al.* ont ainsi décrit une méthode permettant de calculer la CCS d'un ion sur une cellule TWIMS à partir du temps de dérive t_D . Pour cela, ils prennent en compte les différents

paramètres de la cellule TWIMS sous forme de constantes A et B , à la place des termes utilisés pour un champ électrique linéaire³¹.

L'équation (II.15) utilisée pour la détermination de CCS en DTIMS devient alors :

$$\Omega = \frac{3}{16} \times \frac{z \times e}{N_0 \times \sqrt{\mu}} \times \left(\frac{2\pi}{k_B T} \right)^{1/2} \times \frac{1}{K_0} \times A t_D^B \quad \text{Équation (II.16)}$$

Avec A facteur de correction pour les paramètres du champ électrique (décrits par E et L en DTIMS) et B le facteur compensant la non-uniformité du champ électrique en TWIMS.

Cet étalonnage utilise une grandeur Ω' qui est une grandeur indépendante de la charge et de la masse, par division de l'équation (II.14) par la charge absolue et la racine carré de la masse réduite :

$$\Omega' = \Omega \frac{\sqrt{\mu}}{z} \quad \text{Équation (II.17)}$$

$$\Omega' = \frac{3}{16} \times \frac{e}{N_0} \times \left(\frac{2\pi}{k_B T} \right)^{1/2} \times \frac{1}{K_0} \times A t_D^B \quad \text{Équation (II.18)}$$

On peut voir qu'à partir de l'équation (II.18), de nombreux paramètres comprenant la constante A , peuvent être regroupés au sein d'une seule constante A' :

$$\Omega' = A' t_D^B \quad \text{Équation (II.19)}$$

Avec A' facteur correctif pour les paramètres de température, pression et champ électrique et B facteur compensant la non-uniformité du champ électrique en TWIMS. Par combinaison des équations (II.16) à (II.19), la CCS Ω peut alors être exprimée selon l'équation :

$$\Omega = \frac{z}{\sqrt{\mu}} A' t_D^B \quad \text{Équation (II.20)}$$

Analyser et déterminer la CCS d'un ion inconnu sur la cellule TWIMS nécessite donc plusieurs étapes répertoriées ci-dessous.

1. Analyser le composé inconnu et mesurer le temps de dérive t_D de l'ion d'intérêt.
2. Analyser les composés étalons de CCS connues (généralement déterminées en DTIMS) sur le TWIMS et mesurer les temps de dérive t_D avec les mêmes conditions expérimentales de mobilité ionique qu'à l'étape 1.
3. Calculer la CCS réduite Ω' de chaque ion étalon grâce à l'équation (II.17) précédente.

4. Tracer la courbe $\Omega' = f(t_D)$. Dans notre cas, nous avons préféré tracer le logarithme de cette courbe, sous la forme $\ln(\Omega') = f(\ln(t_D))$ afin d'obtenir une droite d'étalonnage linéaire.

Par régression linéaire, on obtient alors une équation de droite pour la courbe d'étalonnage de la forme $\ln(\Omega') = \ln(A') + B\ln(t_D)$ selon l'équation (II.19).

5. Connaissant le t_D de l'ion inconnu, il est alors possible de déterminer sa CCS réduite Ω' via l'équation de droite de la courbe d'étalonnage précédente.

En TWIMS, le type de CCS estimé dépend du choix des CCS utilisées pour l'étalonnage. En effet, l'utilisation de $^{DT}CCS_{N_2}$ conduira à la détermination de ^{TW}CCS pour l'azote, mais l'utilisation de $^{DT}CCS_{He}$ est aussi possible et conduira à l'estimation de ^{TW}CCS pour l'hélium malgré le fait que la cellule TWIMS est utilisée avec de l'azote.

Pour expliciter cela, nous avons utilisé une notation proposée par Surman *et al*⁴⁴ pour les ^{TW}CCS estimés par TWIMS. Par exemple $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow He)}$ correspondent à des CCS déterminées dans la cellule TWIMS dans l'azote, avec des valeurs de CCS dans l'hélium pour les étalons. Autre exemple, nous noterons $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow N_2)}$ pour des CCS déterminées dans la cellule TWIMS dans l'azote, avec des valeurs de CCS dans l'azote pour les étalons.

De nombreux étalons, dont les CCS dans l'hélium et l'azote ont été déterminés par DTIMS sont à ce jour proposés dans la littérature et répertoriés dans plusieurs bases de données. La base de données de Clemmer propose ainsi les ^{DT}CCS dans l'hélium de peptides mono- et di-chargés issus de digestats trypsiques, d'homopolymères de peptides et de protéines multichargées (ubiquitine, cytochrome C, lysozyme, apomyoglobine)⁴⁵.

Matthew F. Bush propose quant à lui une base de donnée contenant les ^{DT}CCS dans l'hélium et l'azote de la polyalanine ainsi que de différentes protéines natives en mode d'ionisation positif⁴⁶.

La base de donnée du groupe de McLean propose pour sa part les ^{DT}CCS (He) sous ionisation MALDI de plusieurs adduits monochargés positivement (peptides, carbohydrates, oligonucléotides, lipides et produits naturels)^{47,48}.

En mode d'ionisation négative, très peu d'étalons existent à ce jour. Hofmann *et al.* ont cependant déterminés les ^{DT}CCS dans l'hélium et l'azote de N-glycanes (polysaccharides de dextrane)⁴⁹ et Forsythe *et al.* les ^{DT}CCS dans l'hélium et l'azote d'ions monochargés issus de la polyalanine et de l'acide polymalique⁵⁰.

Cependant, mis à part les valeurs de ^{DT}CCS dans l'hélium d'ions multichargés de l'oligothymidine⁵¹, aucune banque de données ne propose d'étalons multichargés

négativement. C'est pourquoi les polyoxométallates se présentent comme de potentiels candidats, leurs structures étant compactes et hautement chargées.

II.3.2.c. SYNAPT G2 HDMS et technologie TRIWAVE

En 2006, le Synapt G1 fut le premier spectromètre hybride de type IMS-MS commercial à être produit par la société Waters, et utilisant la spectrométrie de mobilité ionique de type TWIMS. En 2009 il laisse place à une nouvelle génération, le Synapt G2 qui subit plusieurs modifications. Le Synapt G2 étant l'appareil ayant été utilisé en « routine » durant cette thèse, nous allons détailler ce modèle en particulier dans cette partie.

Le Synapt G2 reste d'une configuration similaire au Synapt G1, il est constitué de quatre parties permettant : l'ionisation, la transmission de ions, la séparation en IMS et la mesure du rapport m/z (figure II.17).

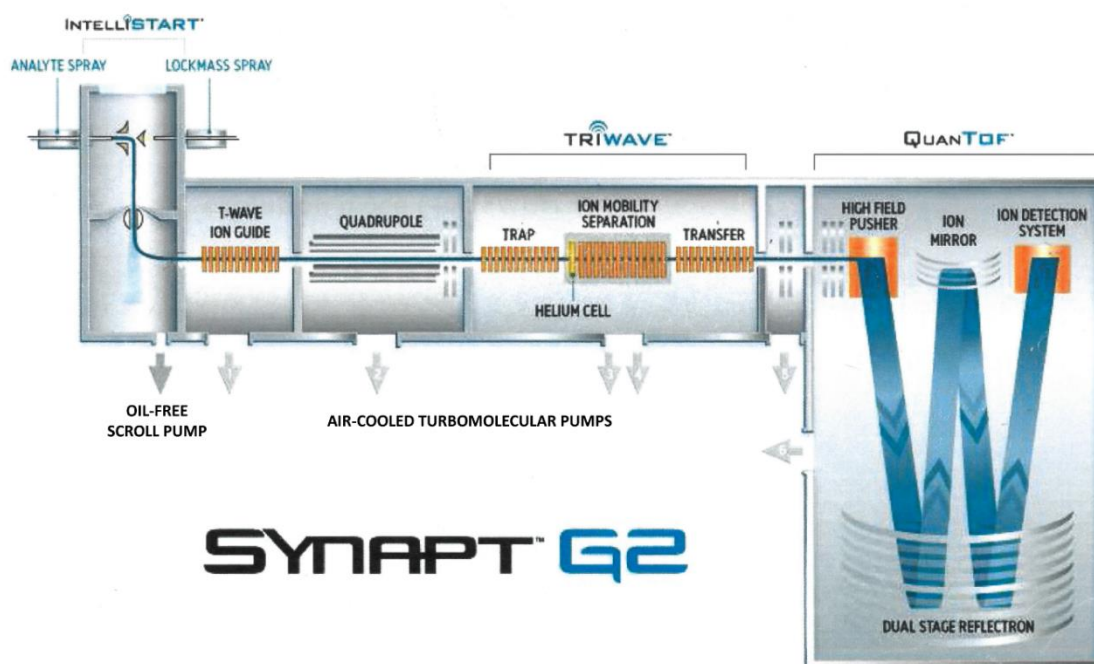


Figure II.17 : Schéma du Synapt G2 HDMS.

Partie Ionisation

Le Synapt G2 peut être équipé de différentes sources d'ionisation telles que des sources ESI, APCI, APPI, MALDI... Dans notre cas, nous avons utilisé une source *electrospray* particulière avec une géométrie en forme de Z (*Z-Spray*). Cette géométrie a été pensée afin d'augmenter la sensibilité, en favorisant la désolvatation des ions et leur séparation des molécules neutres présentes en solution. Afin d'obtenir la trajectoire en Z, un premier cône d'extraction (*skimmer*) est placé perpendiculairement à l'axe du capillaire. Grâce à ce *skimmer*, les ions seront déviés

tandis que les molécules neutres et le solvant poursuivront leur chemin en ligne droite. Un deuxième cône d'extraction est placé après le *skimmer* afin d'améliorer la séparation.

Afin de réaliser des mesures de masses précises, la source *electrospray* possède également un deuxième nébuliseur permettant d'introduire un composé de référence (*lockmass*). Lors de l'analyse, un cache va se placer périodiquement devant chaque capillaire afin d'enregistrer à tour de rôle le signal provenant des deux nébuliseurs. Une correction des rapports m/z pourra ensuite être appliquée sur le spectre de masse expérimental à partir du rapport m/z du composé de référence.

Partie transmission et sélection

Les ions traversent ensuite un premier guide d'ion appelé *T-Wave* avant d'arriver dans un quadripôle. Ils pourront alors être sélectionnés avant l'entrée de la cellule de mobilité ionique, notamment dans le cas d'expériences MS/MS.

Partie mobilité ionique

La cellule de mobilité ionique qui compose le Synapt G2 comporte trois parties et est appelée *Tri-Wave* (figure II.18). Elle est composée de quatre guides d'ions SRIG, à savoir :

- Une cellule de piégeage (*trap cell*) constituée de 33 paires d'électrodes et d'une longueur de 10 cm ;
- Une cellule d'hélium (*helium cell*), qui a été rajoutée par rapport au Synapt G1 ;
- Une cellule TWIMS constituée de 79 électrodes et d'une longueur de 25.4 cm (contre 61 électrodes et 18.5 cm pour le Synapt G1) ;
- Une cellule de transfert (*transfer cell*) composée de 33 paires d'électrodes et de 10 cm de long.

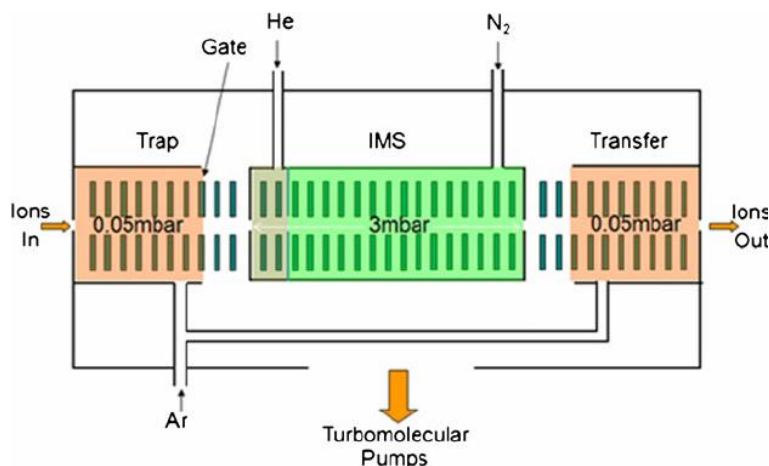


Figure II.18 : Principe de fonctionnement d'une cellule Triwave (Waters)⁵².

L'acquisition de données sur le Synapt G2 peut se faire en MS simple ou en couplage IMS-MS. Dans les deux cas, les ions traverseront la cellule de mobilité ionique.

Cependant en MS simple, la cellule IMS se comporte comme un simple guide d'ion et les différentes cellules opèrent à des pressions très faibles de façon à ne pas perturber la traversée des ions. Des vagues de potentiels avec des vitesses et des amplitudes très faibles sont appliquées uniquement pour assurer le bon transfert des ions.

En couplage IMS-MS, la cellule de piégeage est remplie d'argon (0.05 mbar). Une radiofréquence permet de focaliser les ions au milieu de la cellule, tandis qu'une tension pulsée est appliquée sur la dernière électrode du SRIG, permettant d'accumuler puis de libérer les ions sous forme de paquets dans la cellule d'hélium.

La cellule d'hélium a pour rôle principal de maintenir une bonne transmission des ions en les refroidissant de manière à limiter leur fragmentation. Une fois refroidis, les ions passent alors dans la cellule TWIMS.

Une fois dans la cellule TWIMS, les ions sont toujours soumis à une radiofréquence pour être focalisés au centre de la cellule. Des vagues de potentiels successives sont appliquées avec une vitesse et une amplitude définies par l'utilisateur sur 4 paires d'électrodes toutes les quatre électrodes, ce qui permet d'appliquer 90% du potentiel choisi au centre de la vague (le potentiel appliqué étant décroissant de l'électrode jusqu'au centre du guide d'ion).

La cellule TWIMS est remplie d'azote. Grâce à la cellule d'hélium incorporé dans le modèle G2, la pression d'azote a pu être augmentée jusqu'à 3 mbar (contre 1 mbar dans le modèle G1). En plus de limiter la fragmentation, la cellule d'hélium permet donc d'offrir une meilleure résolution de la cellule TWIMS allant jusqu'à 40.

Une fois séparés, les ions pénètrent dans la cellule de transfert remplie d'argon (0.05 mbar) tout comme la cellule de piégeage. Une *T-Wave* est également appliquée afin de maintenir la séparation avant leur injection dans l'analyseur TOF.

On pourra également noter que les cellules de piégeage et de transfert peuvent également être utilisées comme des cellules de collisions pour fragmenter les ions. L'augmentation du potentiel d'accélération des ions dans ces deux cellules augmentera l'énergie de collision entre les ions et les molécules d'argon, ce qui provoquera la dissociation de l'ion.

Partie analyseur

Enfin, l'analyseur TOF va permettre la mesure de masses précises des analytes (*cf.* Principe en partie II.3.2.a). Deux modes (V et W) sont disponibles pour le Synapt G2. En mode W, les ions

vont effectuer trois réflexions électrostatiques et parcourir deux fois plus de distance qu'en mode V, offrant une résolution d'environ 40 000 (contre une réflexion en mode V avec une résolution de 20 000).

Une fois analysés par TWIMS-MS, la détermination de CCS expérimentales pourra se faire par étalonnage de la cellule TWIMS, grâce à la méthode de Smith *et al.* décrite précédemment³¹.

II.3.2.d. Conditions expérimentales utilisées sur le Synapt G2

Nous avons réalisé des expériences TWIMS-MS sur l'appareil Synapt G2 HDMS (Waters Corp, Manchester, Royaume-Uni) sous ionisation *electrospray* en mode d'ionisation négatif. Les solutions de POM standards ou de POM hybrides ont été injectées en continu à un débit de 3 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ à l'aide d'un pousse-seringue. Les spectres de masse ESI ont été acquis sur une gamme m/z 50-5000 avec une tension de capillaire de 2.0 kV et une tension de cône de 10 V. La température de la source a été fixée à 90 °C. La désolvatation dans la source *electrospray* est favorisée par l'ajout d'un gaz de désolvatation (azote) à une température de 250 °C et un débit de 500 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$. Tous les paramètres de désolvatation et de mobilité ionique des ions de transmission ont été réglés afin de limiter la fragmentation ionique en phase gazeuse.

La cellule IMS de type *travelling wave* a été utilisée avec de l'azote comme gaz tampon. Les débits de gaz ont été fixés à 20 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ dans le guide d'ions *stacked ring*, à 180 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ dans la cellule d'hélium et à 70 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ dans la cellule de mobilité ionique. Les tensions des cellules de collisions *trap* et *transfer* ont été fixées à 4 et 0 V respectivement. Les paramètres de vague IMS sont les suivants : vitesse de la vague en source et en *trap* à 300 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ avec une hauteur de vague de 0.2 V et 5.0 V respectivement, et vitesse de la vague IMS et en *transfer* à 350 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ avec une hauteur de vague de 15.0 V et 5.0 V respectivement.

Les pressions au sein de la cellule IMS sont maintenues fixes entre les différentes analyses. Les pressions ont été maintenues en moyenne à 0.0210 mbar dans la cellule *trap*, 1.41 bar dans la cellule d'hélium, 3.00 mbar dans la cellule IMS et 0.0227 mbar dans la cellule de *transfer*.

Le traitement des données a été réalisé avec les logiciels MassLynx V.4.1 et DriftScope V.2.2.2 (Waters, Manchester). Tous les spectres TWIMS des ions POM ont été ajustés aux courbes gaussiennes avec OriginPro 8.5 (OriginLab) pour obtenir des temps de dérive expérimentaux avec une précision maximale.

II.3.3. Analyse de polyoxométallates par couplage IMS-MS

L'IMS-MS étant une technique commercialisée récemment, très peu d'études sur les polyoxométallates utilisant cette technique ont été reportées dans la littérature.

Cependant, Thiel *et al.* ont observé en 2011 l'auto-assemblage d'un POM d'Anderson hybride organique/inorganique, $[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}((\text{OCH}_2)_3\text{CR})_2]^{3-}$ par IM-MS avec ionisation *electrospray*⁵³.

Robbins *et al.* ont par ailleurs montré en 2013 que l'utilisation de l'IM-MS permettait de cartographier des clusters Keplerate de POM ainsi que leurs assemblages supramoléculaires⁵⁴.

En 2015, notre équipe, en collaboration avec l'IPCM (Paris 6, France), a montré par ESI-IM-MS qu'un POM hybride **D_{si}[pyr]**, structure monolacunaire dérivée de Dawson greffées avec deux ramifications pyridines, pouvaient former un complexe de coordination en présence de PdCl₂ en solution et former des auto-assemblages de stœchiométries **[(D_{si}[pyr])₃·(PdCl₂)₃]**. De premières valeurs de CCS dans l'hélium ont été estimées pour cette auto-assemblages en utilisant le cytochrome *c* et l'oligonucléotide dT₁₀ comme étalons de la cellule TWIM d'un Synapt G2⁵⁵.

Enfin plus récemment en 2016, l'équipe du Pr. Cronin (Glasgow, UK) a mesuré par DTIMS-MS les CCS dans l'hélium d'une gamme de composés POM (tableau II.1), afin de les utiliser comme étalons de leur appareil (Synapt G2-S) et mesurer les CCS expérimentales de trois clusters de polyoxométallates nanométriques⁴⁴.

Ainsi, l'analyse de POM par IMS-MS étant très peu décrite dans la littérature, ces composés anioniques multichargés se présentent comme d'excellents candidats en tant qu'étalons en spectrométrie de mobilité ionique. Par ailleurs, l'analyse de POM hybrides et d'auto-assemblages pourra également être mise en évidence grâce à cette technique. Nous présentons dans le chapitre suivant les différents spectromètres couplés que nous avons utilisés afin d'étudier les POM standards ainsi que les POM hybrides et auto-assemblés.

Tableau II.1 : Récapitulatif des $^{DT}CCS(He)$ mesurée par Surman et *al.*⁴⁴.

Composé	Structure	Ion observé	m/z	$^{DT}CCS(He)$ (\AA^2)
(TBA) ₃ [PW ₁₂ O ₄₀]	Keggin	[PW ₁₂ O ₄₀] ³⁻	959	150
		[(TBA)PW ₁₂ O ₄₀] ²⁻	1560	207
		[(TBA) ₃ (PW ₁₂ O ₄₀) ₂] ³⁻	2161	368
		[(TBA) ₅ (PW ₁₂ O ₄₀) ₃] ⁴⁻	2461	524
(TBA) ₆ [P ₂ W ₁₈ O ₆₂]	Dawson	[H ₁ (P ₂ W ₁₈ O ₆₂)] ⁵⁻	872	209
		[(TBA) ₂ (P ₂ W ₁₈ O ₆₂)] ⁴⁻	1212	314
		[H ₂ (TBA) ₁ (P ₂ W ₁₈ O ₆₂)] ³⁻	1536	245
		[H ₁ (TBA) ₂ (P ₂ W ₁₈ O ₆₂)] ³⁻	1616	310
		[(TBA) ₃ (P ₂ W ₁₈ O ₆₂)] ³⁻	1697	357
		[(TBA) ₄ (P ₂ W ₁₈ O ₆₂)] ²⁻	2666	412
(TBA) ₃ [MnMo ₆ O ₂₄ (C ₄ H ₈ N) ₂]	Anderson	[(TBA) ₃ (MnMo ₆ O ₂₄ (C ₄ H ₈ N) ₂) ₂] ³⁻	1012	326
		[H ₁ (TBA) ₁ (MnMo ₆ O ₂₄ (C ₄ H ₈ N) ₂)] ⁻	1398	213
		[H ₁ (TBA) ₃ (MnMo ₆ O ₂₄ (C ₄ H ₈ N) ₂) ₂] ²⁻	1519	353
		[(TBA) ₄ (MnMo ₆ O ₂₄ (C ₄ H ₈ N) ₂) ₂] ²⁻	1640	333
		[(TBA) ₁₂ (MnMo ₆ O ₂₄ (C ₄ H ₈ N) ₂) ₅] ³⁻	2894	740
		[(TBA) ₂₂ (MnMo ₆ O ₂₄ (C ₄ H ₈ N) ₂) ₉] ⁵⁻	3145	1181
		[(TBA) ₂₇ (MnMo ₆ O ₂₄ (C ₄ H ₈ N) ₂) ₁₁] ⁶⁻	3208	1371
		[(TBA) ₅ (MnMo ₆ O ₂₄ (C ₄ H ₈ N) ₂) ₂] ⁻	3522	274
(TBA) ₃ [MnMo ₆ O ₂₄ (C ₂₀ H ₃₈ NO) ₂]	Anderson	[(MnMo ₆ O ₂₄ (C ₂₀ H ₃₈ NO) ₂)] ³⁻	544	253
		[(TBA)(MnMo ₆ O ₂₄ (C ₂₀ H ₃₈ NO)(C ₄ H ₈ N))] ²⁻	817	242
		[(TBA)(MnMo ₆ O ₂₄ (C ₂₀ H ₃₈ NO) ₂)] ²⁻	937	247

Références

- (1) Goldstein, E. Ueber Eine Noch Nicht Untersuchte Strahlungsform an Der Kathode Inducirter Entladungen. *Ann. Phys.* **1886**, 300 (1), 38–48.
- (2) Wien, W. Untersuchungen über die electriche Entladung in verdünnten Gasen. *Ann. Phys.* **1898**, 301 (6), 440–452.
- (3) Thomson, J. J. Bakerian Lecture: Rays of Positive Electricity. *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **1913**, 89 (607), 1–20.
- (4) Thomson, J. J. (Joseph J. *Rays of Positive Electricity, and Their Application to Chemical Analyses*; London, Longmans, 1921.
- (5) Yergey, A. L.; Yergey, A. K. Preparative Scale Mass Spectrometry: A Brief History of the Calutron. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1997**, 8 (9), 943–953.
- (6) Gohlke, R. S. Time-of-Flight Mass Spectrometry and Gas-Liquid Partition Chromatography. *Anal. Chem.* **1959**, 31 (4), 535–541.
- (7) Niessen, W. M. A. *Liquid Chromatography--Mass Spectrometry*, 3rd ed.; Chromatographic science series; CRC/Taylor & Francis: Boca Raton, 2006.
- (8) *Electron Impact Ionization.*; Springer: Place of publication not identified, 2013.
- (9) Field, F. H. Chemical Ionization Mass Spectrometry. **1968**, 8.
- (10) Hillenkamp, F. Mass Spectrometry of Biopolymers. **1991**, 11.
- (11) Yamashita, M.; Fenn, J. B. Negative Ion Production with the Electrospray Ion Source. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88 (20), 4671–4675.
- (12) Yamashita, M.; Fenn, J. B. Electrospray Ion Source. Another Variation on the Free-Jet Theme. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88 (20), 4451–4459.
- (13) Paul, W.; Steinwedel, H. Notizen: Ein Neues Massenspektrometer Ohne Magnetfeld. *Z. Für Naturforschung A* **1953**, 8 (7).
- (14) Wolff, M. M.; Stephens, W. E. A Pulsed Mass Spectrometer with Time Dispersion. *Rev. Sci. Instrum.* **1953**, 24 (8), 616–617.
- (15) Lawrence, E. O.; Livingston, M. S. The Production of High Speed Protons Without the Use of High Voltages. *Phys. Rev.* **1931**, 38 (4), 834–834.
- (16) Makarov, A. Electrostatic Axially Harmonic Orbital Trapping: A High-Performance Technique of Mass Analysis. *Anal. Chem.* **2000**, 72 (6), 1156–1162.
- (17) Judeinstein, P. Synthesis and Multispectroscopic Characterization of Organically Modified Polyoxometalates. *J CHEM SOC DALTON TRANS* **1991**, 7.

- (18) Le Beyec, Y.; Negra, S. D.; Deprun, C.; Vigny, P.; Ginot, Y. M. Mass Determination of Molecules of Biological Interest by Fast Heavy Ions Induced Desorption Mass Spectrometry. *Rev. Phys. Appliquée* **1980**, *15* (12), 1631–1637.
- (19) Mayer, C. R.; Fournier, I.; Thouvenot, R. Bis- and Tetrakis(Organosilyl) Decatungstosilicate, $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{RSi})_2\text{O}]_4^-$ and $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{RSiO})_4]_4^-$: Synthesis and Structural Determination by Multinuclear NMR Spectroscopy and Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry. *Chem. - Eur. J.* **2000**, *6* (1), 105–110.
- (20) Dablemont, C.; Proust, A.; Thouvenot, R.; Afonso, C.; Fournier, F.; Tabet, J.-C. Functionalization of Polyoxometalates: From Lindqvist to Keggin Derivatives. 1. Synthesis, Solution Studies, and Spectroscopic and ESI Mass Spectrometry Characterization of the Rhenium Phenylimido Tungstophosphate $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{ReNC}_6\text{H}_5\}]_4^-$. *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (11), 3514–3520.
- (21) Mayer, C. R.; Roch-Marchal, C.; Lavanant, H.; Thouvenot, R.; Sellier, N.; Blais, J.-C.; Sécheresse, F. New Organosilyl Derivatives of the Dawson Polyoxometalate $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{RSi})_2\text{O}]_6^-$: Synthesis and Mass Spectrometric Investigation. *Chem. - Eur. J.* **2004**, *10* (21), 5517–5523.
- (22) Miras, H. N.; Wilson, E. F.; Cronin, L. Unravelling the Complexities of Inorganic and Supramolecular Self-Assembly in Solution with Electrospray and Cryospray Mass Spectrometry. *Chem. Commun.* **2009**, No. 11, 1297.
- (23) Mamyrin, B. A.; Karataev, V. I.; Shmikk, D. V.; Zagulin, V. A. The Mass-Reflectron, a New Nonmagnetic Time-of-Flight Mass Spectrometer with High Resolution. *SOy. Phys. JETP* **1973**, *37*, 46–49.
- (24) Morris, H. R.; Paxton, T.; Dell, A.; Langhorne, J.; Berg, M.; Bordoli, R. S.; Hoyes, J.; Bateman, R. H. High Sensitivity Collisionally-Activated Decomposition Tandem Mass Spectrometry on a Novel Quadrupole/Orthogonal-Acceleration Time-of-Flight Mass Spectrometer. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1996**, *10* (8), 889–896.
- (25) Eiceman, G. A.; Stone, J. A. Peer Reviewed: Ion Mobility Spectrometers in National Defense. *Anal. Chem.* **2004**, *76* (21), 390 A-397 A.
- (26) Trimpin, S.; Tan, B.; Bohrer, B. C.; O'Dell, D. K.; Merenbloom, S. I.; Pazos, M. X.; Clemmer, D. E.; Walker, J. M. Profiling of Phospholipids and Related Lipid Structures Using Multidimensional Ion Mobility Spectrometry-Mass Spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom.* **2009**, *287* (1–3), 58–69.
- (27) Mason E.A.; McDaniel E.W. *Transport Properties of Ions in Gases.*; 1988.
- (28) TOWNSEND, J. S. The Conductivity Produced in Gases by the Motion of Negatively-Charged Ions. *Nature* **1900**, *62*, 340.
- (29) Revercomb, H. E.; Mason, E. A. Theory of Plasma Chromatography/Gaseous Electrophoresis. Review. *Anal. Chem.* **1975**, *47* (7), 970–983.

- (30) Cumeras, R.; Figueras, E.; Davis, C. E.; Baumbach, J. I.; Gràcia, I. Review on Ion Mobility Spectrometry. Part 1: Current Instrumentation. *The Analyst* **2015**, *140* (5), 1376–1390.
- (31) Smith, D.; Knapman, T.; Campuzano, I.; Malham, R.; Berryman, J.; Radford, S.; Ashcroft, A. Deciphering Drift Time Measurements from Travelling Wave Ion Mobility Spectrometry-Mass Spectrometry Studies. *Eur. J. Mass Spectrom.* **2009**, *15* (5), 113.
- (32) Brochure de Présentation IMS-TOF ToFwerk. ToFwerk 2016.
- (33) Crawford, C. L.; Graf, S.; Gonin, M.; Fuhrer, K.; Zhang, X.; Hill, H. H. The Novel Use of Gas Chromatography-Ion Mobility-Time of Flight Mass Spectrometry with Secondary Electrospray Ionization for Complex Mixture Analysis. *Int. J. Ion Mobil. Spectrom.* **2011**, *14* (1), 23–30.
- (34) Groessl, M.; Graf, S.; Knochenmuss, R. High Resolution Ion Mobility-Mass Spectrometry for Separation and Identification of Isomeric Lipids. *The Analyst* **2015**, *140* (20), 6904–6911.
- (35) Kwasnik, M.; Fuhrer, K.; Gonin, M.; Barbeau, K.; Fernández, F. M. Performance, Resolving Power, and Radial Ion Distributions of a Prototype Nanoelectrospray Ionization Resistive Glass Atmospheric Pressure Ion Mobility Spectrometer. *Anal. Chem.* **2007**, *79* (20), 7782–7791.
- (36) Brochure de Présentation Agilent 6560 Ion Mobility Q-TOF. Agilent 2013.
- (37) Schaffer, S. A.; Tang, K.; Anderson, G. A.; Prior, D. C.; Udseth, H. R.; Smith, R. D. A Novel Ion Funnel for Focusing Ions at Elevated Pressure Using Electrospray Ionization Mass Spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1997**, *11* (16), 1813–1817.
- (38) Gabelica, V.; Livet, S.; Rosu, F. Optimizing Native Ion Mobility Q-TOF in Helium and Nitrogen for Very Fragile Noncovalent Structures. 25.
- (39) Agilent. Agilent 6400 Series Triple Quadrupole LC/MS/MS Users Workshop, 2012.
- (40) Guan, S.; Marshall, A. G. Stacked-Ring Electrostatic Ion Guide. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1996**, *7* (1), 101–106.
- (41) Giles, K.; Pringle, S. D.; Worthington, K. R.; Little, D.; Wildgoose, J. L.; Bateman, R. H. Applications of a Travelling Wave-Based Radio-Frequency-Only Stacked Ring Ion Guide. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2004**, *18* (20), 2401–2414.
- (42) Jones, J.; Riches, E.; McCullagh, M.; Williams, J. P.; Marsden-Edwards, E. White Paper on Additional Ion Mobility Gases. Waters Corporation, Wilmslow, UK 2015.
- (43) May, J. C.; Goodwin, C. R.; Lareau, N. M.; Leaptrot, K. L.; Morris, C. B.; Kurulugama, R. T.; Mordehai, A.; Klein, C.; Barry, W.; Darland, E.; et al. Conformational Ordering of Biomolecules in the Gas Phase: Nitrogen Collision Cross Sections Measured on a Prototype High Resolution Drift Tube Ion Mobility-Mass Spectrometer. *Anal. Chem.* **2014**, *86* (4), 2107–2116.

- (44) Surman, A. J.; Robbins, P. J.; Ujma, J.; Zheng, Q.; Barran, P.; Cronin, L. Sizing and Discovery of Nanosized Polyoxometalate Clusters by Mass Spectrometry. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**.
- (45) Base de donnée CCS -Clemmer Group
http://www.indiana.edu/~clemmer/Research/Cross%20Section%20Database/cs_database.php.
- (46) Base de donnée CCS -Bush Lab
<http://depts.washington.edu/bushlab/ccsdatabase/>>Collision Cross Section Database | Bush Lab.
- (47) Base de donnée CCS -McLean Group
<http://www.vanderbilt.edu/AnS/Chemistry/groups/mcleanlab/ccs.html>>McLean Group - CCS Database.
- (48) Fenn, L. S.; Kliman, M.; Mahsut, A.; Zhao, S. R.; McLean, J. A. Characterizing Ion Mobility-Mass Spectrometry Conformation Space for the Analysis of Complex Biological Samples. *Anal. Bioanal. Chem.* **2009**, *394* (1), 235–244.
- (49) Hofmann, J.; Struwe, W. B.; Scarff, C. A.; Scrivens, J. H.; Harvey, D. J.; Pagel, K. Estimating Collision Cross Sections of Negatively Charged *N*- Glycans Using Traveling Wave Ion Mobility-Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **2014**, *86* (21), 10789–10795.
- (50) Forsythe, J. G.; Petrov, A. S.; Walker, C. A.; Allen, S. J.; Pellissier, J. S.; Bush, M. F.; Hud, N. V.; Fernández, F. M. Collision Cross Section Calibrants for Negative Ion Mode Traveling Wave Ion Mobility-Mass Spectrometry. *The Analyst* **2015**, *140* (20), 6853–6861.
- (51) Cherokee S. Hoaglund; Yansheng Liu; Andrew D. Ellington; Marty Pagel; David E. Clemmer. Gas-Phase DNA: Oligothymidine Ion Conformers. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9051–9052.
- (52) Ponthus, J.; Riches, E. Evaluating the Multiple Benefits Offered by Ion Mobility-Mass Spectrometry in Oil and Petroleum Analysis. *Int. J. Ion Mobil. Spectrom.* **2013**, *16* (2), 95–103.
- (53) Thiel, J.; Yang, D.; Rosnes, M. H.; Liu, X.; Yvon, C.; Kelly, S. E.; Song, Y.-F.; Long, D.-L.; Cronin, L. Observing the Hierarchical Self-Assembly and Architectural Bistability of Hybrid Molecular Metal Oxides Using Ion-Mobility Mass Spectrometry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (38), 8871–8875.
- (54) Robbins, P. J.; Surman, A. J.; Thiel, J.; Long, D.-L.; Cronin, L. Use of Ion-Mobility Mass Spectrometry (IMS-MS) to Map Polyoxometalate Keplerate Clusters and Their Supramolecular Assemblies. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (19), 1909.
- (55) Izzet, G.; Macdonell, A.; Rinfray, C.; Piot, M.; Renaudineau, S.; Derat, E.; Abécassis, B.; Afonso, C.; Proust, A. Metal-Directed Self-Assembly of a Polyoxometalate-Based Molecular Triangle: Using Powerful Analytical Tools to Probe the Chemical Structure of Complex Supramolecular Assemblies. *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21* (52), 19010–19015.

Chapitre 3 : Aspect computationnel

Chapitre 3. Aspect computationnel

I. Optimisation de structures par théorie de la fonctionnelle de la densité

Les méthodes vues jusqu'à maintenant permettent la détermination de CCS expérimentales. Il est cependant important de pouvoir relier les valeurs obtenues expérimentalement à des valeurs de CCS de modèles théoriques.

Grâce à la chimie computationnelle, qui est une branche de la chimie utilisant des simulations informatiques, il est possible de déterminer les structures et les propriétés des molécules avec efficacité, et ainsi de compléter les informations obtenues *via* la partie expérimentale.

Dans le cas des POM par exemple, les propriétés pour lesquelles la chimie computationnelle peut nous offrir une réponse sont les structures que les POM adoptent en phase gazeuse, ainsi que les énergies absolues et relatives des différents isomères rencontrés, la distribution des charges au sein de la molécule, et les sections efficaces de collision.

Il existe plusieurs méthodes permettant de calculer et de prévoir les différentes propriétés énumérées ci-dessus. Par exemple, certaines méthodes de calcul de CCS (qui seront décrites plus tard) sont des méthodes simples et plus ou moins précises, tandis que d'autres méthodes nécessitent beaucoup plus de temps de calcul.

En règle générale, on peut associer l'augmentation de la précision du calcul d'une propriété avec un temps de calcul plus élevé, jusqu'à un certain point, appelé point de Pauling, à partir duquel l'effort fourni pour résoudre le problème devient trop important par rapport à la diminution d'erreur obtenue (figure III.1)¹.

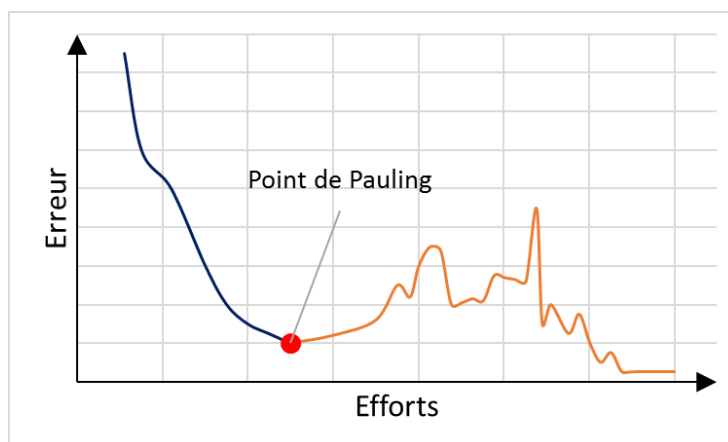


Figure III.1 : Courbe représentant le point de Pauling (erreur en fonction de l'effort) en chimie computationnelle.

Dans le cas de la modélisation moléculaire, il existe des méthodes reposant sur la mécanique moléculaire et les champs de force pour calculer l'énergie d'une structure. Ces méthodes de mécanique moléculaire permettent d'obtenir rapidement des informations sur le système étudié, mais ne prennent pas en compte la structure électronique. Pour cela, des méthodes *ab initio* qui consistent en un traitement entièrement quantique de la fonction d'onde électronique sont plus adaptées (figure III.2).

Afin d'étudier les structures POM théoriquement, nous avons opté dans notre cas pour l'utilisation d'une méthode *ab initio*, mettant en œuvre la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette méthode de calcul quantique permet d'étudier la structure électronique d'un système, en principe de manière exacte.

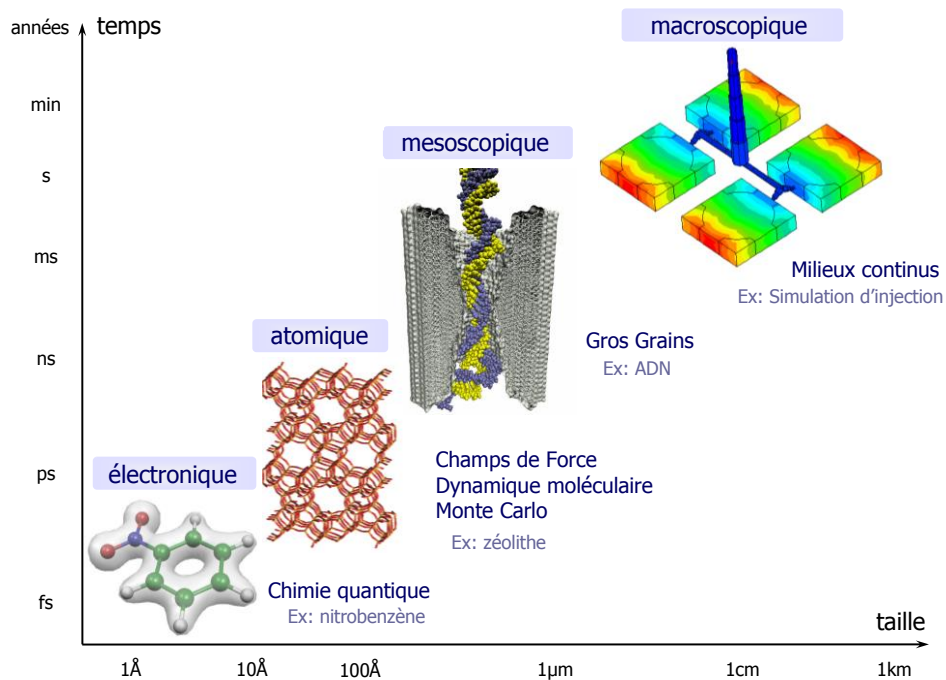


Figure III.2 : Types de méthodes de chimie computationnelle possibles et limite de la taille du système et du temps de simulation (Extrait du cours de Master 2 du Dr Vincent Tognetti, Université de Rouen).

Dans notre cas, nous avons extrait plusieurs structures cristallines de POM en sel de tétrabutylammonium du *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC) et les avons ensuite optimisées par DFT grâce au logiciel Gaussian 09. Une fois les structures POM optimisées, les fichiers de coordonnées et de charges sont utilisés dans un autre logiciel, MOBCAL, qui permet de calculer les CCS théoriques.

I.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a connu un grand succès ces dernières décennies grâce au développement de l'informatique et au fait que ce soit une méthode de calcul relativement rapide, pouvant s'adapter à des systèmes complexes de plusieurs centaines d'atomes. Cette partie présente rapidement les principes et l'approche théorique réalisée durant cette thèse *via* la DFT.

I.1.1. Fonction d'onde et équation de Schrödinger

Suite aux travaux de Planck et d'Einstein au début du XX^{ème} siècle, il fut mis en évidence que la lumière pouvait avoir une nature corpusculaire sous forme de quantas d'énergie (les photons) vérifiant la relation de Planck-Einstein² :

$$E = h\nu \quad \text{Équation (III.1)}$$

avec E l'énergie du photon, h la constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J s) et ν la fréquence de l'onde lumineuse.

En 1924, Louis de Broglie émit l'hypothèse que toute particule de masse m , de vitesse v et d'impulsion $p = mv$, possède aussi une nature ondulatoire, selon l'équation :

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad \text{Équation (III.2)}$$

avec λ la longueur d'onde, h la constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J s) et p la quantité de mouvement.

Les travaux de De Broglie permirent d'étendre le concept de dualité onde-corpuscule de la lumière à toute matière, y compris les électrons³. Ainsi, l'état d'une particule en mouvement, tout comme la lumière, peut être décrit par une fonction d'onde.

Par la suite, Erwin Schrödinger décrivit une équation d'onde non-relativiste régissant le mouvement d'une particule quantique placée dans un potentiel $V(\vec{r})$, et introduisit les bases de la mécanique quantique⁴ :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}) \Psi(\vec{r}, t) \quad \text{Équation (III.3)}$$

avec i l'unité imaginaire telle que $i^2=-1$, \hbar la constante de Planck réduite, $\Psi(\vec{r}, t)$ la fonction d'onde décrivant l'état de la particule, m la masse de la particule considérée, \vec{r} sa position, ∇^2 le laplacien scalaire et t le temps.

Nous nous intéresserons ici principalement aux états stationnaires (indépendants du temps) qui sont solutions de l'équation aux valeurs propres :

$$\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n \quad \text{Équation (III.4)}$$

où \hat{H} est l'opérateur hamiltonien total du système noyaux-électrons correspondant à l'énergie totale E_n et Ψ_n la fonction d'onde décrivant l'état n du système. Cette équation fait directement apparaître la quantification de l'énergie.

Pour la résoudre, plusieurs méthodes existent, se basant la plupart du temps sur l'approximation de Born-Oppenheimer, où le problème moléculaire est séparé en deux problèmes électroniques et nucléaires.

En effet, la masse des électrons étant beaucoup plus faible que celle des noyaux, les électrons se déplacent beaucoup plus vite. On peut alors estimer que le mouvement des électrons peut être découplé de celui des noyaux, et ainsi que la distribution électronique au sein d'une molécule dépendra principalement de la position des noyaux et non pas de leur vitesse⁵.

Il est alors possible d'exprimer l'équation de Schrödinger non-relativiste et indépendante du temps décrivant les états stationnaires propres au système électronique total, et qui est l'équation fondamentale que nous cherchons à résoudre :

$$\hat{H}^{(el)}\Psi_n^{(el)} = E_n^{(el)}\Psi_n^{(el)} \quad \text{Équation (III.5)}$$

Dans ce contexte, Thomas et Fermi développèrent en 1927 un modèle précurseur, où l'approximation de la distribution électronique autour d'un atome repose sur un modèle statistique.

Les méthodes actuelles de la DFT reposent sur un modèle amélioré en 1964 par Hohenberg et Kohn, où la fonction d'onde polyélectronique est remplacée par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. La densité électronique ρ quantifie ainsi le nombre d'électrons N par unité de volume, et contrairement à la fonction d'onde, se trouve être une grandeur physique mesurable.

Hohenberg et Kohn proposèrent donc de substituer la fonction d'onde contenant $3N$ variables (avec N le nombre d'électrons, et trois variables pour les coordonnées spatiales de chaque

électron) par une seule fonction de l'espace réel. Ainsi, la quantité de variables $3N$ n'est plus problématique puisqu'il ne faut plus traiter que trois variables uniquement, ce qui facilite grandement les calculs⁶.

- le premier théorème de Hohenberg et Kohn souligne ainsi que l'énergie électronique totale du système à l'état fondamental E_0 dépend uniquement de la densité électronique, ce qui signifie que E_0 peut s'écrire sous la forme d'une fonctionnelle de la densité d'électrons ;
- le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn prouve qu'en minimisant l'énergie du système par rapport à la densité d'électrons, on peut obtenir l'énergie de l'état fondamental électronique.

Ainsi et *via* ces deux théorèmes, Hohenberg et Kohn montrent qu'il existe une fonctionnelle universelle reliant l'énergie totale à la densité électronique $E_0=F[\rho]$, mais son expression reste encore inconnue à ce jour de façon analytique.

En résumé, la DFT peut être décrite comme une méthode de calcul quantique permettant l'étude de la structure électronique, en principe de manière exacte, en se basant uniquement sur le calcul de l'énergie à partir de la densité électronique, et ce sans avoir a priori à déterminer la fonction d'onde exacte du système réel.

I.1.2. Approche de Kohn-Sham

L'approche de Kohn-Sham est la suite directe des théorèmes établis par Hohenberg et Kohn et est utilisée pour la DFT moderne.

En effet, les orbitales moléculaires ne sont pas introduites dans les méthodes précédentes de type Thomas-Fermi, ces dernières offrant généralement une description assez imprécise de l'énergie cinétique du système électronique. Ce problème a été contourné par Kohn et Sham en 1965, en réintroduisant les orbitales, ce qui permet un calcul plus précis de l'énergie cinétique à partir de la fonction d'onde⁷.

Ainsi, la méthode de Kohn-Sham propose d'aborder le problème par le calcul de l'énergie cinétique d'un système fictif à N électrons indépendants (sans interactions) et de même densité à l'état fondamental que celle du système réel considéré. L'énergie du système est alors décomposée en quatre contributions énergétiques : l'énergie cinétique du système fictif (en général proche de celle du système réel), l'énergie d'interaction entre les électrons et les noyaux, l'énergie classique coulombienne de répulsion entre électrons et l'énergie d'échange-

corrélation qui, en vertu des théorèmes d'Hohenberg-Kohn, est une fonctionnelle de la densité électronique.

Bien que cette fonctionnelle d'échange-corrélation ne représente qu'une faible part de l'énergie totale, elle est indispensable pour rendre compte du phénomène de liaison chimique dans le système réel.

En pratique, lors de la détermination de l'énergie électronique par DFT, le logiciel utilise un schéma itératif de type champ auto-cohérent (SCF, *self-consistent field*) (figure III.3).

En conséquence, lors d'une optimisation de géométrie, l'énergie de la structure initiale est déterminée grâce à une première application de la procédure SCF. La structure est alors modifiée par l'algorithme d'optimisation afin de générer une nouvelle géométrie dont l'énergie est de nouveau calculée par un cycle SCF. Cette procédure est employée jusqu'à minimisation totale de l'énergie du système par rapport aux coordonnées des noyaux.

Les équations de Kohn-Sham sont exactes si l'on connaît précisément le terme d'échange-corrélation. Cependant en pratique, ce terme doit être approché par l'utilisation de différents types d'approximations qui définissent différentes classes de fonctionnelles d'échange-corrélation.

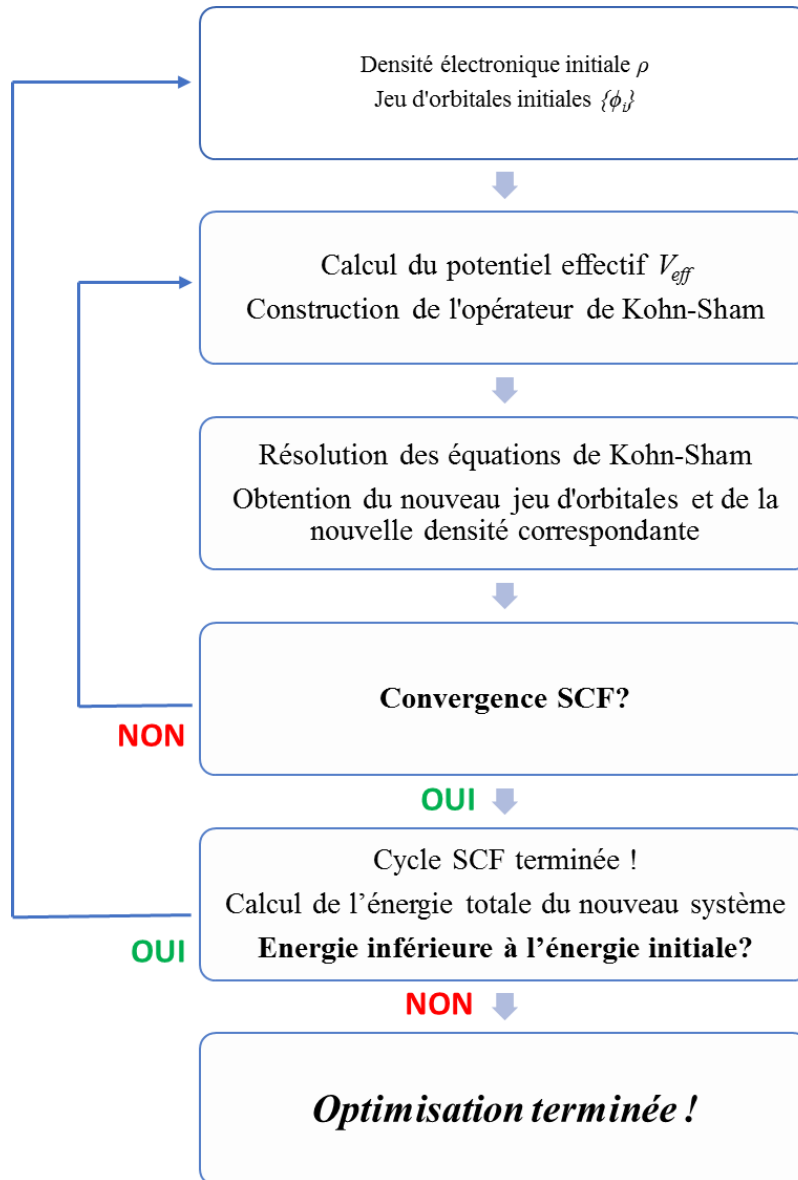


Figure III.3 : Représentation schématique de la procédure SCF (*self-consistent field*) généralement utilisée pour résoudre les équations Kohn-Sham lors d'une optimisation de structure par DFT.

I.1.3. Fonctionnelles d'échange corrélation et fonctions de base

Comme vu précédemment, c'est la qualité de la description de la densité électronique qui permet de déterminer de manière exacte les propriétés du système en DFT.

En pratique, la qualité de la description du système va dépendre des différents paramètres appliqués sur la méthode (principalement choix de la fonctionnelle et de la base).

Il existe ainsi plusieurs niveaux de théorie dont les plus faibles ne tiennent compte que de la densité locale des électrons (LDA, *local density approximation*) et des niveaux supérieurs qui prennent également en compte la dépendance des orbitales non occupées. Ces différentes

classes de fonctionnelles sont généralement classées selon leur niveau de théorie sur une « échelle de Jacob de la DFT » de Perdew⁸ (figure III.4).

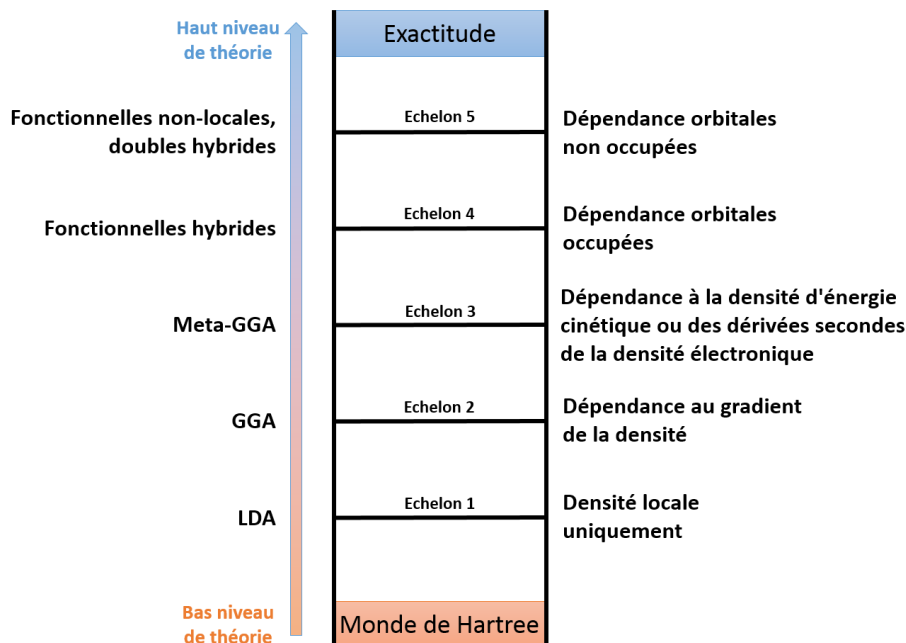


Figure III.4 : "Echelle de Jacob" de la DFT de Perdew.

Nous avons utilisé dans notre cas deux fonctionnelles d'échange-corrélation hybrides pour les optimisations Gaussian par DFT, les fonctionnelles B3LYP et ω B97x-D.

Les fonctionnelles hybrides ont été introduites pour la première fois par Becke en 1993⁹. Elles ont pour caractéristique d'avoir une partie d'échange basée sur la méthode de Hartree-Fock (HF) dépendante des orbitales occupées alors que la partie de corrélation est basée sur une autre approche (soit issue de méthodes *ab-initio*, soit (semi-)empirique). Cette approche vise à corriger l'erreur issue de l'interaction de l'électron avec lui-même (*self-interaction*) ainsi que la mauvaise représentation des phénomènes de corrélation non-locale des approximations « classiques » de la DFT, telle que LDA et GGA. La fonctionnelle B3LYP, qui est l'une des fonctionnelles hybrides les plus couramment utilisées, tire son nom des initiales de ses créateurs (Becke, 3-paramètres, Lee-Yang-Parr).

La fonctionnelle ω B97x-D¹⁰ quant à elle, est une fonctionnelle hybride à séparation de portée, incluant en plus une correction de dispersion, ce qui se montre très utile pour des systèmes avec interactions non covalentes.

I.1.4. Fonctions de base

De même que pour les fonctionnelles, il existe de très nombreuses bases décrivant les orbitales moléculaires, avec des descriptions électroniques plus ou moins détaillées. Il est

également possible d'ajouter à ces bases des fonctions de polarisation, notées selon Pople par un astérisque * ou deux astérisques ** pour les atomes légers (hydrogène et hélium).

L'ajout de fonction diffuses (par un signe + ou deux signes ++ pour les atomes légers) est également possible afin de donner de la flexibilité à la partie des orbitales atomiques éloignées du noyau, mais aussi pour décrire les anions ou les moments dipolaires.

La figure III.5 montre les différents niveaux de descriptions de quelques fonctions de bases de Pople.

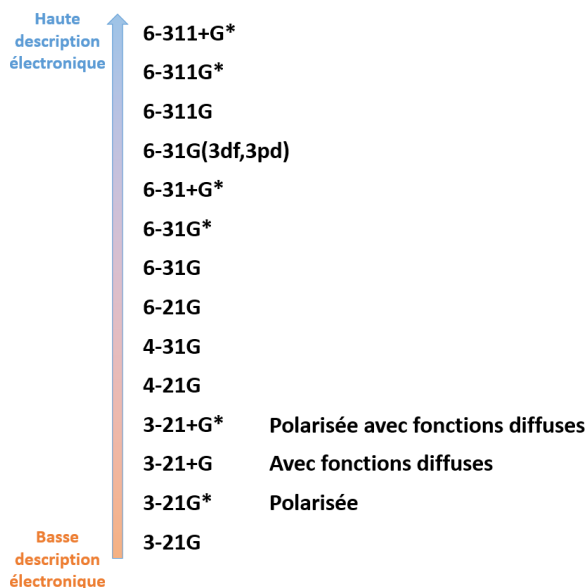


Figure III.5 : Présentation de quelques fonctions de base en fonction du niveau de description électronique. La base 6-31G(3df,3pd) désigne par exemple la base 6-31G complétée par 3 ensembles de fonctions **d** et 1 ensemble de fonctions **f** sur les atomes lourds, et 3 ensembles de fonctions **p** et un ensemble de fonctions **d** sur les hydrogènes.

Dans notre cas, nous avons principalement utilisé les bases 6-31+G(d) et 6-31G(d). La comparaison des coordonnées de structures entre les optimisations issues de ces bases nous a permis d'évaluer l'importance de l'utilisation des diffuses dans le cas des structures POM.

Dans tous les cas et quelle que soit la fonctionnelle ou la base utilisée, il est nécessaire selon le niveau de théorie voulu, d'utiliser de manière adéquate les ressources disponibles, et de trouver un compromis entre temps de calcul et précision de la description du système étudié, une optimisation de structure selon un haut niveau de théorie consommant de pair d'importantes ressources numériques.

I.1.5. Charges atomiques

Lors d'un calcul DFT, l'énergie du système est calculée à partir de la densité électronique, il est ainsi possible de déterminer plusieurs types de charges partielles à partir de cette énergie.

De manière générale, la charge totale d'une molécule est répartie sur tous les atomes la composant. Chaque atome devient alors porteur d'une charge partielle, ou charge atomique qui dépend de sa nature et de son environnement.

Afin de calculer ces charges partielles, il existe de nombreux modèles théoriques, reposant sur des partitions de la population électronique entre tous les atomes du système.

Dans notre cas, nous nous sommes intéressés à plusieurs types de charges atomiques : les charges de Mulliken, les charges ESP HLYGat (*electrostatical potential*), les charges APT (*atomic polar tensor*) et les charges NPA (*natural population analysis*). Ces quatre types de charges atomiques sont calculés selon différents modèles théoriques au sein du logiciel Gaussian.

I.1.5.a. Charges partielles de Mulliken

Mulliken proposa en 1955 un premier modèle afin de calculer les charges partielles¹¹. La charge (q_λ) de Mulliken d'un atome λ correspond à la différence entre la population électronique de cet atome isolé (Z_λ) et celle de l'atome au sein de la molécule. La charge de Mulliken de l'atome au sein de la molécule étant elle-même définie comme la somme des électrons situés dans les orbitales atomiques centrées sur l'atome λ et la moitié des électrons situés dans les orbitales moléculaires construites à partir d'orbitales atomiques centrées sur l'atome λ , selon la formulation :

$$q_\lambda = Z_\lambda - \left[\sum_{\mu \in \lambda} (DS)_{\mu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\nu \neq \mu} (DS)_{\mu\nu} \right] \quad \text{Équation (III.6)}$$

où S correspond à la matrice de recouvrement, D la matrice densité et μ une fonction de base quelconque. La somme des fonctions $\mu \in \lambda$ correspond à la base décrivant l'atome λ .

Les charges de Mulliken proviennent ainsi de l'analyse de population d'atomes basée sur la combinaison linéaire d'orbitales atomiques localisées (fonctions de base). Cette approche permet une détermination rapide des charges atomiques partielles de la molécule mais possède quelques désavantages. Tout d'abord, elle ne respecte pas les différences d'électronégativité des atomes et répartit arbitrairement les électrons situés dans les orbitales moléculaires pour moitié sur un atome et pour moitié sur le second, sans tenir compte de l'extension spatiale des orbitales moléculaires. De plus, cette méthode est explicitement sensible au choix du jeu de bases utilisé, comme le reconnaît Mulliken lui-même¹². Ce

problème peut cependant être comblé par d'autres méthodes modernes de calcul des charges atomiques partielles, telles que l'analyse des populations naturelles.

I.1.5.b. Analyse de Population Naturelle (NPA)

L'Analyse de Population Naturelle (APT) est un modèle développé en 1985 par Reed, Weinstock et Weinhold afin d'améliorer l'analyse de Mulliken¹³.

Ce modèle diffère de l'analyse de Mulliken en projetant la densité électronique sur un jeu d'orbitales atomiques « naturelles » décrivant l'atome dans son environnement moléculaire et remplaçant ainsi les orbitales « classiques ». Cela permet notamment de s'affranchir de l'effet des fonctions de base puisqu'elles n'interviennent plus pour la construction des orbitales atomiques.

Les différentes combinaisons linéaires d'orbitales atomiques naturelles (NAO) conduisent à la formation d'orbitales hybrides naturelles (NHO) centrées sur chaque atome. Le recouvrement des NHO définit des orbitales naturelles de liaison (NBO), dont la construction se fait en considérant une structure de Lewis proche de la structure électronique de la molécule¹⁴.

I.1.5.c. Charges partielles à partir des tenseurs polaires atomiques (APT)

La méthode proposant d'utiliser les tenseurs polaires atomiques afin de calculer les charges partielles d'une molécule fut proposée par Cioslowski en 1989¹⁵.

Pour un atome λ donné, les composants de ces tenseurs sont définis comme les dérivées partielles des moments dipolaires par rapport aux coordonnées cartésiennes (Equation III.7).

$$V^{APT} = \begin{pmatrix} \frac{\partial \mu_x}{\partial x} & \frac{\partial \mu_x}{\partial y} & \frac{\partial \mu_x}{\partial z} \\ \frac{\partial \mu_y}{\partial x} & \frac{\partial \mu_y}{\partial y} & \frac{\partial \mu_y}{\partial z} \\ \frac{\partial \mu_z}{\partial x} & \frac{\partial \mu_z}{\partial y} & \frac{\partial \mu_z}{\partial z} \end{pmatrix} \quad \text{Équation (III.7)}$$

Cioslowski a ensuite proposé une définition de la charge partielle de l'atome λ comme correspondant à un tiers de la trace du tenseur qui lui est associé (Équation 8).

$$q_\lambda = \frac{1}{3} \left(\frac{\partial \mu_x}{\partial x_\lambda} + \frac{\partial \mu_y}{\partial y_\lambda} + \frac{\partial \mu_z}{\partial z_\lambda} \right) \quad \text{Équation (III.8)}$$

avec $x_\lambda, y_\lambda, z_\lambda$ les coordonnées cartésiennes de l'atome λ .

Cette définition de la charge partielle est connue sous le nom de GAPT (*generalized atomic polar tensor*). La détermination des charges partielles selon la méthode APT a pour avantage de ne plus faire intervenir les fonctions de base, contrairement aux charges de Mulliken. En revanche, puisque le calcul du moment dipolaire comporte lui-même une première dérivée de l'énergie par rapport à un champ électrique externe, un calcul des charges GAPT nécessite le calcul d'une deuxième dérivée de l'énergie. Les charges partielles générées par la méthode APT sont donc relativement coûteuses en temps de calculs.

I.1.5.d. Charges partielles issues du potentiel électrostatique

Le dernier type de charges atomiques partielles utilisées se base sur le potentiel électrostatique, ou une grande partie des interactions non covalentes entre les atomes polaires est décrite selon des interactions électrostatiques.

Pour calculer ce type d'interaction, le potentiel électrostatique est généralement échantillonné en plaçant un ensemble approprié de points autour de chaque noyau avec des distances allant de l'extérieur du rayon de Van der Waals jusqu'à environ deux fois la valeur de ce rayon. Les charges atomiques sont ensuite déterminées selon les paramètres reproduisant le plus fidèlement possible le potentiel électrostatique à ces points, sous réserve que la somme soit égale à la charge totale de la molécule.

Dans notre cas, nous avons utilisé les charges partielles issues du potentiel électrostatique avec la méthode d'ajustement de la charge HLYGat¹⁶. Cette méthode d'ajustement est dérivée de la méthode d'ajustement de la charge HLY (Hu, Lu, Yang)¹⁶ utilisée par défaut par Gaussian, mais utilise les densités atomiques standard de Gaussian au lieu de celles de HLY, ce qui permet d'appliquer la méthode HLYGat à tous les atomes du tableau périodique (contrairement à la méthode HLY applicable aux dix-huit premiers atomes du tableau périodique uniquement).

II. Calcul de CCS théoriques

Une fois les structures POM optimisées, il est possible d'extraire des fichiers de sortie de l'optimisation DFT les coordonnées $x y z$ de l'ensemble des atomes du système ainsi que différents types de charges atomiques. Parmi ces charges, nous retrouvons notamment les charges de Mulliken, les charges ESP (*electrostatical potential*), les charges APT (*atomic polar tensor*) ou encore les charges NPA (*natural population analysis*).

Toutes ces informations peuvent alors être utilisées afin de calculer les CCS théoriques des structures POM, toujours dans le but de relier des CCS expérimentales à des CCS théoriques. Plusieurs logiciels de calculs de CCS sont actuellement développés par des équipes universitaires, utilisant différentes méthodes de calculs et différents paramètres dans leurs codes sources. Ewing *et al.* a récapitulé en 2017 les différentes suites de logiciels disponibles pour le calcul de CCS (tableau III.1).

Tableau III.1 : Caractéristiques présent (+) ou absent (-) dans divers outils de calcul de CCS. Les méthodes en caractères gras utilisent des projections bidimensionnelles plutôt qu'une diffusion tridimensionnelle explicite pour les calculs de CCS. Les astérisques (*) indiquent qu'un facteur de correction dépendant de la géométrie est utilisé pour tenir compte partiellement de la diffusion tridimensionnelle. Extrait de la publication de Ewing *et al.*¹⁷.

Computational suite	Method	Momentum transfer type	Explicit trajectories	Temperature/charge state-dependent	3D geometry-dependent	Collision gas
MOBCAL ^{18,19}	PA	-	-	- / -	-	He
	EHSS	Elastic	+	- / -	+	He
	TM	Elastic	+	+ / +	+	He
WebPSA ²⁰	PSA*	-	-	+ / +	+	He/N ₂
	LCPA	-	-	+ / +	+	He/N ₂
Sigma ²¹ , CCS ²² and IMPACT ²³	PA(*)	-	-	- / -	- (+)	He
IMoS ²⁴⁻²⁶	DTM	Elastic and inelastic	+	+ / +	+	He/N ₂
	DHSS	Elastic and inelastic	+	+ / -	+	He/N ₂
Collidoscope ¹⁷	TM	Elastic	+	+ / +	+	He/N ₂
	"Ideal"	Exact	+	+ / +	+	all

Le logiciel MOBCAL a été développé en 1996 par l'équipe de Martin Jarrold (Indiana University, Indiana, USA). Son code source est disponible en ligne sur le site internet de l'Université d'Indiana et peut être modifié. Dans notre cas, nous avons utilisé une version modifiée du code source original, décrite par Campuzano *et al.* en 2012, et disponible sur demande²⁷. Le fonctionnement et les méthodes de calcul du logiciel MOBCAL pour la détermination des CCS théoriques sont présentés dans cette partie.

II.1. Méthodes de calculs du logiciel MOBCAL

MOBCAL est historiquement, le premier logiciel destiné au calcul de CCS dans l'hélium^{18,19}. Les valeurs de CCS au sein du logiciel peuvent être déterminées selon trois algorithmes différents : *projection approximation* (PA), *exact hard sphere scattering* (EHSS) et *trajectory method* (TM).

II.1.1. Projection Approximation (PA)

Dans la méthode PA, le système étudié est considéré comme un ensemble de sphères dures, ou le rayon de chaque sphère dure dépend de l'atome.

L'algorithme va ensuite faire subir des rotations aléatoires à la molécule dans toutes les dimensions de l'espace, et la CCS est déterminée à partir de la surface moyenne projetée dans une direction (figure III.6).

Cette méthode est simple et rapide, mais ne prend en compte ni les charges atomiques, ni les interactions longues distances et ni les parties concaves de la molécule, ni l'effet de la température sur la CCS. De ce fait, les valeurs de CCS déterminées avec la méthode PA auront tendances à être sous-estimées par rapport aux valeurs expérimentales.

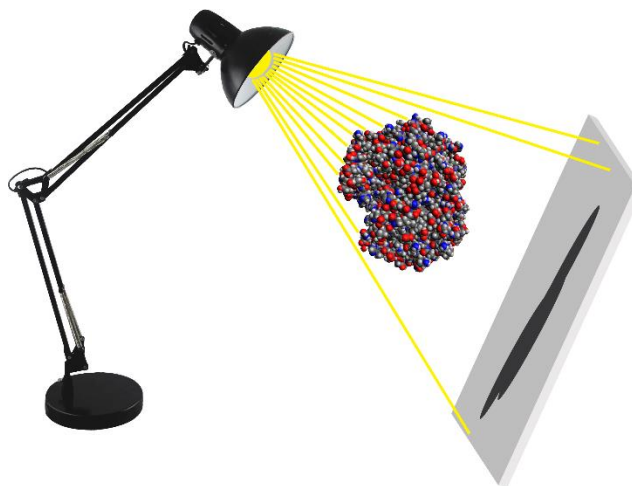


Figure III.6 : Représentation graphique de la méthode PA.

II.1.2. Exact hard sphere scattering (EHSS)

Dans la méthode EHSS, les ions sont également considérés comme des sphères dures, mais les collisions entre les ions et les molécules de gaz tampon (*momentum transfer*) sont prises en compte ici contrairement à la méthode PA, ce qui permet de prendre en compte des parties concaves des molécules

La CCS avec la méthode EHSS est obtenue par calcul du transfert d'impulsion selon l'équation suivante :

$$\Omega_{moyenne} = \frac{1}{4\pi^2} \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^\pi d\varphi \sin \varphi \int_0^{2\pi} d\gamma \times \int_0^\infty db 2b(1 - \cos \chi(\theta, \varphi, \gamma, b))$$

Moyenne de toutes les rotations de l'ion

Transfert d'impulsion

Équation (III.9)

où les trois premières intégrales correspondent à la moyenne de l'ensemble des rotations de l'ion et la quatrième intégrale aux termes du transfert d'impulsion.

Comme l'on peut le voir dans l'équation (III.9), le transfert d'impulsion nécessite le calcul des angles de diffusion χ qui sont obtenus par calcul entre la trajectoire d'impact et la trajectoire de départ de la molécule de gaz tampon sur l'ion (figure III.7).

La méthode EHSS est rapide et adaptée aux systèmes de tailles importantes (supérieurs à 1000 atomes), mais ne prend pas en compte les interactions longues distances. La forme de la molécule est cependant prise en compte avec cette méthode, la présence d'une cavité ou d'une inclusion modifiant la CCS obtenue avec la méthode EHSS contrairement à la méthode PA.

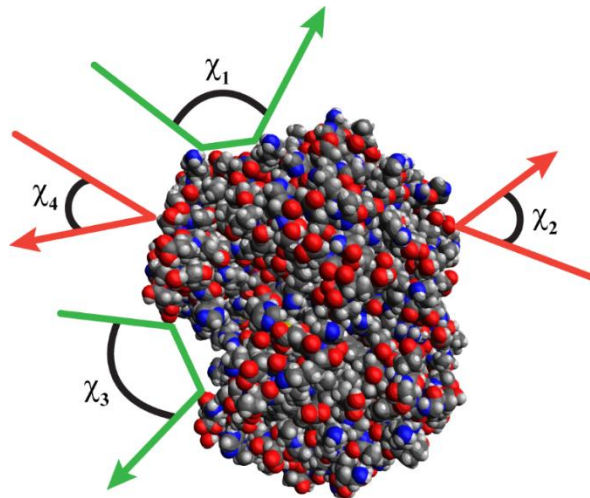


Figure III.7 : Représentation graphique de la méthode EHSS.

II.1.3. Trajectory method (TM)

La troisième méthode disponible dans MOBCAL est la méthode de trajectoires (TM). Cette méthode est la plus précise des trois, mais est également beaucoup plus couteuse en temps de calcul. Contrairement aux deux autres méthodes, la *Trajectory Method* prend explicitement en compte les collisions multiples et les effets de la température. De plus, les interactions longues distances sont prises en compte *via* un potentiel intermoléculaire.

Ainsi, la CCS avec la méthode TM est obtenue selon l'équation suivante :

$$\Omega_{moyenne} = \frac{1}{4\pi^2} \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^\pi d\varphi \sin \varphi \int_0^{2\pi} d\gamma \frac{\pi}{8} \times \left(\frac{\mu}{k_B T}\right)^3 \int_0^\infty dg e^{-\mu g^2 / 2k_B T} g^5 \times \int_0^\infty db 2b(1 - \cos \chi(\theta, \varphi, \gamma, g, b))$$

Moyenne de toutes les rotations de l'ion

Moyenne de toutes les vitesses d'impact

Transfert d'impulsion

Équation (III.10)

Où le premier terme de l'équation correspond à l'ensemble des rotations de l'ion, le deuxième terme à l'ensemble des vitesses d'impact de la molécule de gaz tampon sur l'ion et le dernier terme au transfert d'impulsion. Le transfert d'impulsion est mesuré de la même manière que pour la méthode EHSS, selon l'angle de diffusion χ entre la trajectoire d'impact et la trajectoire de départ de la molécule de gaz tampon sur l'ion.

Dans la méthode TM, une molécule de gaz tampon se dirigeant vers l'ion interagit avec tous les atomes de l'ion, et les interactions gaz-ion sont décrites par un potentiel d'interaction. Ce dernier génère ainsi une force qui affecte la vitesse de la molécule de gaz tampon. Le potentiel d'interaction entre le gaz tampon et l'ion est défini selon l'équation 11 :

$$\Phi(\theta, \varphi, \gamma, b, r) = 4\epsilon \sum_i^n \left[\left(\frac{\sigma}{r_i}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_i}\right)^6 \right] - \frac{\alpha}{2} \left(\frac{ze}{n}\right)^2 \left[\left(\sum_i^n \frac{x_i}{r_i^3}\right)^2 + \left(\sum_i^n \frac{y_i}{r_i^3}\right)^2 + \left(\sum_i^n \frac{z_i}{r_i^3}\right)^2 \right]$$

Équation (III.11)

Le premier terme de l'équation correspond à un potentiel classique de type Lennard-Jones, qui inclut un terme attractif dominant à grande distance de type Van der Waals (en $-1/r^6$) et un terme répulsif à courte distance afin d'éviter l'interpénétration mutuelle des nuages électroniques de deux atomes (en $1/r^{12}$).

La deuxième partie de l'équation (III.11) correspond quant à elle aux interactions électrostatiques de type ion-dipôle induit résultant de la polarisation du nuage électronique de l'atome du gaz tampon par la charge de l'ion. Un dipôle est alors créé dont la norme dépendra de la polarisabilité du gaz tampon.

La figure III.8 résume le principe de fonctionnement de la méthode des trajectoires dans MOBCAL.

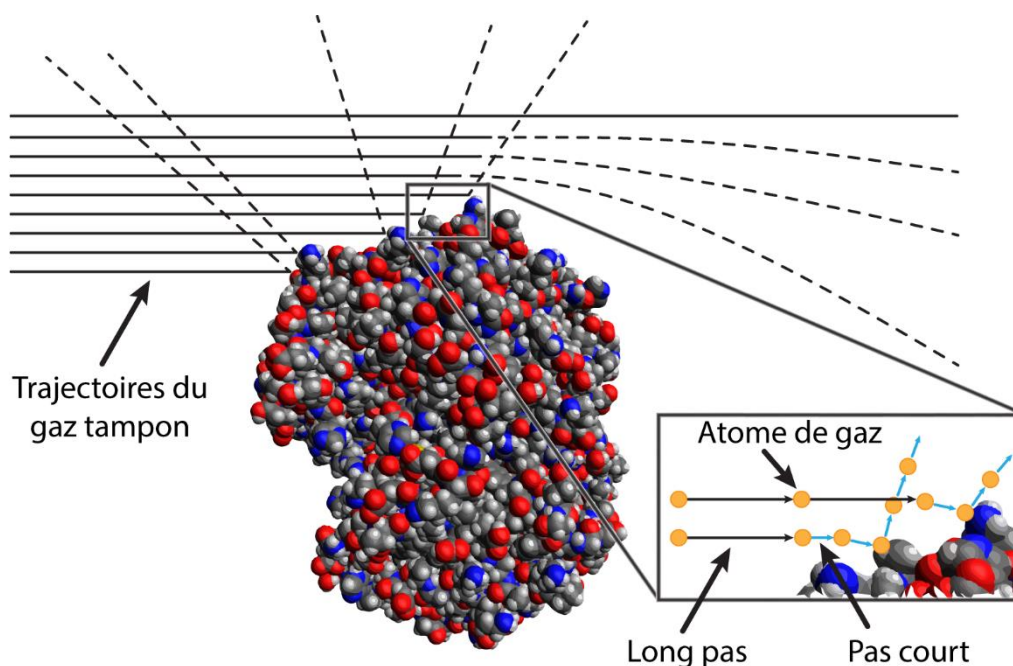


Figure III.8 : Représentation schématique de la méthode TM.

Par ailleurs, les trajectoires des atomes de gaz dans la méthode TM sont décomposées selon de petites étapes uniformes (zoom de la figure III.8), avec pour restriction de conserver à chaque étape la même énergie $\Phi + \frac{1}{2}mv^2$. Lors du rapprochement de l'atome de gaz avec l'ion, la taille des sections est réduite jusqu'à être repoussée à proximité de l'ion. Dans le cas où la taille des étapes est trop élevée par rapport à la taille de l'ion, l'atome de gaz n'aura pas le temps d'être dévié et passera au travers de la molécule sans la considérer, traduisant cela par un échec de trajectoire.

II.2. Paramètres de calculs modifiables dans MOBCAL

MOBCAL est un logiciel libre d'accès et plusieurs paramètres en son sein peuvent être modifiés afin de modifier les calculs de CCS. Le code source original de 1996 fut conçu pour des calculs de CCS de molécules organiques dans l'hélium, ne prenant en compte que les atomes H, C, N, O, Na, Si, S et Fe.

En 2012, Campuzano *et al.* ont proposé une suite, « MOBCAL distribute », où ils ont modifié le code source afin de créer une seconde version de MOBCAL adapté à l'azote, et auquel ils ont ajoutés plusieurs atomes en plus de ceux initiaux (Li, F, Cl, K, Br, I, Cs). Cependant, les méthodes PA et EHSS n'ont pas été modifiées dans le MOBCAL de Campuzano et ne sont donc pas adaptées aux gaz tampon N₂. Le tableau III.2 récapitule et compare les méthodes et atomes disponibles par rapport à la version originale.

Tableau III.2 : Récapitulatif des méthodes et atomes disponibles entre le MOBCAL original et la version de Campuzano²⁷.

MOBCAL	Gaz	Méthodes disponibles	Atomes disponibles
Original	He	PA, EHSS, TM	H, C, N, O, Na, Si, S et Fe
Campuzano	He	PA, EHSS, TM	H, C, N, O, Na, Si, S et Fe + Li, F, Cl, K, Br, I, Cs
Campuzano	N ₂	TM	H, C, N, O, Na, Si, S et Fe + Li, F, Cl, K, Br, I, Cs

Dans notre cas, nous avons utilisé les deux versions He et N₂ du MOBCAL de Campuzano²⁷. Ces versions décrivent de nombreux types d'atomes supplémentaires, et la description de ces atomes (qui se résume en un terme d'énergie *eolj* et de rayon de Van der Waals *rolj*) a été optimisée dans l'hélium et l'azote, contrairement à la version originale, où l'atome de Fer reprend les paramètres atomiques du Silicium par exemple.

Il faut également noter que les structures POM sont composées de métaux (Mo, W...) et d'hétéroéléments (Si, P...) qui ne sont pas décrits dans le code source de MOBCAL. Il est cependant tout à fait possible de les incorporer. Dans notre cas, nous avons utilisé des paramètres atomiques modifiés pour ces atomes à partir des valeurs de paramètres atomiques donnés dans l'UFF (*universal force field*)²⁸. Nous avons de plus appliqué un facteur correctif sur ces paramètres, de façon à faire correspondre les CCS expérimentales et théoriques, tel qu'ont pu le montrer Lalli *et al.*²⁹. Le détail de ces calculs de CCS théoriques est montré dans la partie Résultats et Discussions.

Par ailleurs, il est également possible de modifier le paramètre de température dans le code source pour les calculs avec la méthode TM.

Pour chaque méthode, il est possible de faire varier le nombre de trajectoires et/ou de rotations aléatoires. Une augmentation de ces nombres diminuera l'erreur, mais augmentera en conséquence le temps de calcul. Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre précision du calcul et incertitude.

Pour les algorithmes PA et EHSS (appelé MOBIL4 dans le code source), le nombre de trajectoires aléatoires (*inum*) est défini selon la relation :

$$\text{Nombre de trajectoires (MOBIL4)} = \text{nombres de structures} \times \text{inum}$$

Pour un même nombre de structure, il suffit donc de modifier la valeur de *inum* afin d'augmenter le nombre de trajectoires.

Pour l'algorithme TM (appelés MOBIL2 dans le code source), le nombre de trajectoires est défini selon la relation :

$$\text{Nombre de trajectoires (MOBIL2)} = \text{nombre de structures} \times \text{itn} \times \text{inp} \times \text{imp}$$

Avec *itn* le nombre de cycle complet, *inp* le nombre de vitesse et *imp* le nombre aléatoire de points d'impact et d'orientation.

Par défaut, MOBCAL est configuré pour calculer une valeur de CCS à partir de 50 structures (c'est-à-dire un jeu de 50 coordonnées différentes de la molécule dans le fichier d'entrée). Dans le cas d'une optimisation par DFT, nous n'utiliserons dans le fichier de sortie qu'une seule structure à la fois, il y aura donc tout intérêt à augmenter les autres variables afin d'obtenir un grand nombre de trajectoires pour la méthode. Généralement, les valeurs de *imp* sont augmentées d'un facteur 50-100 et *inum* d'un facteur 10-20.

Références

- (1) Löwdin, P.-O. Twenty-Five Years of Sanibel Symposia: A Brief Historic and Scientific Survey. *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, 28 (S19), 19–37.
- (2) Einstein, A. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Ann. Phys.* **1905**, 322 (6), 132–148.
- (3) Broglie, L. D. Recherches sur la théorie des Quanta. 121.
- (4) Schrödinger, E. Quantisierung als Eigenwertproblem. *Ann. Phys.* **1926**, 384 (4), 361–376.
- (5) Born, M.; Oppenheimer, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Phys.* **1927**, 389 (20), 457–484.
- (6) Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, 136, 8.
- (7) Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, 140 (4A), A1133–A1138.
- (8) Perdew, J. P. Jacob's Ladder of Density Functional Approximations for the Exchange-Correlation Energy; AIP, 2001; Vol. 577, pp 1–20.
- (9) Becke, A. D. A New Mixing of Hartree–Fock and Local Density-functional Theories. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98 (2), 1372–1377.
- (10) Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. Long-Range Corrected Hybrid Density Functionals with Damped Atom–Atom Dispersion Corrections. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10 (44), 6615.
- (11) Mulliken, R. S. Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. I. *J. Chem. Phys.* **1955**, 23 (10), 1833–1840.
- (12) Politzer, P.; Mulliken, R. S. Comparison of Two Atomic Charge Definitions, as Applied to the Hydrogen Fluoride Molecule. *J. Chem. Phys.* **1971**, 55 (10), 5135–5136.
- (13) Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F. Natural Population Analysis. *J. Chem. Phys.* **1985**, 83 (2), 735–746.

- (14) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor Viewpoint. *Chem. Rev.* **1988**, *88* (6), 899–926.
- (15) Cioslowski, J. A New Population Analysis Based on Atomic Polar Tensors. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (22), 8333–8336.
- (16) Hu, H.; Lu, Z.; Yang, W. Fitting Molecular Electrostatic Potentials from Quantum Mechanical Calculations. *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, *3* (3), 1004–1013.
- (17) Ewing, S. A.; Donor, M. T.; Wilson, J. W.; Prell, J. S. Collidoscope: An Improved Tool for Computing Collisional Cross-Sections with the Trajectory Method. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2017**, *28* (4), 587–596.
- (18) Mesleh, M. F.; Hunter, J. M.; Shvartsburg, A. A.; Schatz, G. C.; Jarrold, M. F. Structural Information from Ion Mobility Measurements: Effects of the Long-Range Potential. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (40), 16082–16086.
- (19) Shvartsburg, A. A.; Jarrold, M. F. An Exact Hard-Spheres Scattering Model for the Mobilities of Polyatomic Ions. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *261* (1–2), 86–91.
- (20) Bleiholder, C.; Contreras, S.; Do, T. D.; Bowers, M. T. A Novel Projection Approximation Algorithm for the Fast and Accurate Computation of Molecular Collision Cross Sections (II). Model Parameterization and Definition of Empirical Shape Factors for Proteins. *Int. J. Mass Spectrom.* **2013**, *345–347*, 89–96.
- (21) Wyttenbach, T.; Helden, G.; Batka, J. J.; Carlat, D.; Bowers, M. T. Effect of the Long-Range Potential on Ion Mobility Measurements. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1997**, *8* (3), 275–282.
- (22) Paizs, B. A Divide-and-Conquer Approach to Compute Collision Cross Sections in the Projection Approximation Method. *Int. J. Mass Spectrom.* **2015**, *378*, 360–363.
- (23) Marklund, E. G.; Degiacomi, M. T.; Robinson, C. V.; Baldwin, A. J.; Benesch, J. L. P. Collision Cross Sections for Structural Proteomics. *Structure* **2015**, *23* (4), 791–799.
- (24) Larriba-Andaluz, C.; Fernández-García, J.; Ewing, M. A.; Hogan, C. J.; Clemmer, D. E. Gas Molecule Scattering & Ion Mobility Measurements for Organic Macro-Ions in He versus N₂ Environments. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (22), 15019–15029.

- (25) Larriba, C.; Hogan, C. J. Ion Mobilities in Diatomic Gases: Measurement versus Prediction with Non-Specular Scattering Models. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117* (19), 3887–3901.
- (26) Larriba, C.; Hogan, C. J. Free Molecular Collision Cross Section Calculation Methods for Nanoparticles and Complex Ions with Energy Accommodation. *J. Comput. Phys.* **2013**, *251*, 344–363.
- (27) Campuzano, I.; Bush, M. F.; Robinson, C. V.; Beaumont, C.; Richardson, K.; Kim, H.; Kim, H. I. Structural Characterization of Drug-like Compounds by Ion Mobility Mass Spectrometry: Comparison of Theoretical and Experimentally Derived Nitrogen Collision Cross Sections. *Anal. Chem.* **2012**, *84* (2), 1026–1033.
- (28) Rappe, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard, W. A.; Skiff, W. M. UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (25), 10024–10035.
- (29) Lalli, P. M.; Corilo, Y. E.; Fasciotti, M.; Riccio, M. F.; de Sa, G. F.; Daroda, R. J.; Souza, G. H. M. F.; McCullagh, M.; Bartberger, M. D.; Eberlin, M. N.; et al. Baseline Resolution of Isomers by Traveling Wave Ion Mobility Mass Spectrometry: Investigating the Effects of Polarizable Drift Gases and Ionic Charge Distribution: Polarizable Drift Gases and Isomer Separation. *J. Mass Spectrom.* **2013**, *48* (9), 989–997.

Résultats et discussions

*Partie 1 : Etude de polyoxométallates standards par spectrométrie de
masse couplée à la spectrométrie de mobilité ionique et chimie
computationnelle*

La première partie résultats et discussions de cette thèse portera sur l'étude de polyoxométallates standards par spectrométrie de masse (MS), spectrométrie de mobilité ionique couplée à la spectrométrie de masse (IMS-MS) et chimie computationnelle.

Dans un premier chapitre, nous étudierons par spectrométrie de masse sous ionisation *electrospray* une série de six isopolyoxométallates ou hétéropolyoxométallates standards. Une étude complémentaire par MS/MS est présentée afin de déterminer la nature des espèces adduites observées sur les spectres de masse.

Dans un deuxième chapitre, nous présenterons les résultats obtenus grâce aux analyses par IMS en tube de dérive sur les POM standards dans l'azote, réalisées chez la société Tofwerk (Thun, Suisse) avec la collaboration de Michael Groessl, ainsi que la détermination de sections efficaces de collision en tube de dérive dans l'azote.

D'une manière similaire, nous présenterons ensuite les résultats obtenus grâce aux analyses par IMS en tube de dérive sur les POM standards dans l'hélium. Ces travaux ont été réalisées en collaboration avec Frédéric Rosu et Valérie Gabelica (Université de Bordeaux, France), et porteront principalement sur la détermination de sections efficaces de collision en tube de dérive dans l'hélium. Dans un troisième chapitre, nous comparerons les valeurs de CCS obtenues dans l'hélium et dans l'azote par DTIMS à des valeurs de CCS théoriques de POM standards, obtenues suite à l'optimisation DFT de structures cristallines de POM (avec et sans contre TBA⁺). Ces CCS seront calculées à partir d'une version modifiée de la méthode des trajectoires (MOBCAL), ou nous incorporerons et optimiserons les paramètres atomiques des atomes Mo et W dans l'hélium et l'azote.

Nous terminerons cette partie sur l'étude des POM étalons dans un quatrième chapitre, par l'étalonnage de la cellule TWIMS d'un Synapt G2. Nous présenterons les résultats sur la comparaison entre les CCS déterminées en DTIMS pour une série d'ions étalon POM et les CCS déterminées sur la cellule TWIMS du Synapt G2, à partir des courbes d'étalonnage de plusieurs étalons, dont les POM standards.

*Chapitre 4 : Analyse de polyoxométallates standards par
spectrométrie de masse*

Chapitre 4. Analyse de polyoxométallates standards par spectrométrie de masse

Les POM étalons ont été choisis afin de couvrir une gamme de masse, de structures et d'états de charges différents. Ils ont la particularité d'être très stables en solution.

Les POM étalons choisis proviennent de composés cristallins en sels de tétrabutylammonium avec quatre structures différentes. Nous avons ainsi utilisé une structure Lindqvist, $TBA_2Mo_6O_{19}$, une structure décatungstate $TBA_4W_{10}O_{32}$, deux structures Keggin $TBA_3PMo_{12}O_{40}$ et $TBA_3PW_{12}O_{40}$ et deux structures Dawson $TBA_6P_2W_{18}O_{62}$ et $TBA_9P_2Nb_3W_{15}O_{62}$ (figure IV.1), dont les caractéristiques ont été précédemment décrites dans la partie bibliographique.

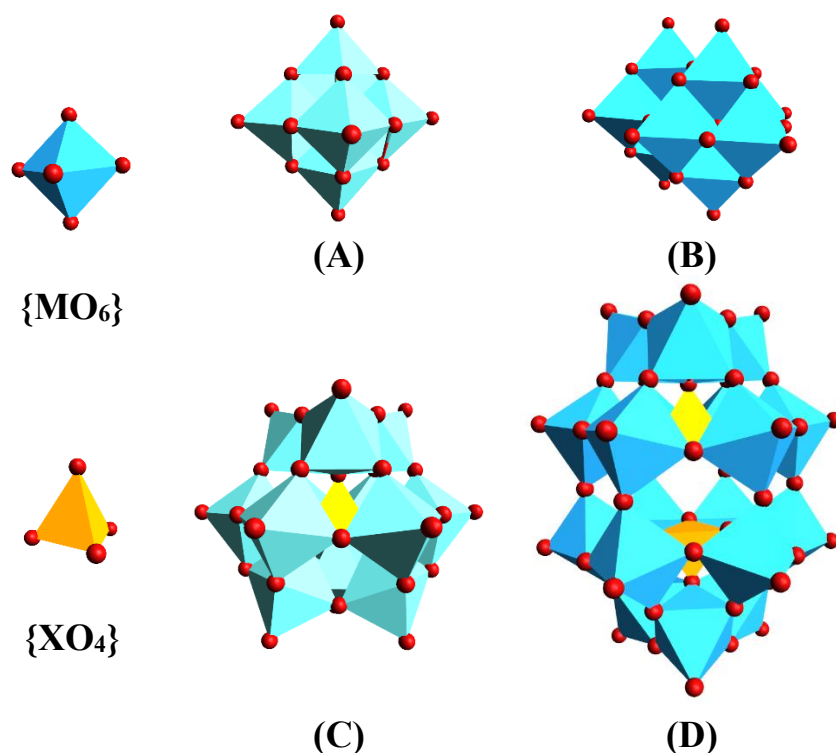


Figure IV.1 : Représentation polyédrique d'isopolyoxométallates et d'hétéropolyoxométallates. Structure (A) Lindqvist [M_6O_{19}] (B) Décatungstate [$W_{10}O_{32}$] (C) Keggin [$XM_{12}O_{40}$] (D) Wells-Dawson [$X_2M_{18}O_{62}$] ; X : hétéroélément, M : métal, O : oxygène.

Dans notre cas, les POM étalons ont été mis en solution dans l'acétonitrile, solvant dans lequel ils présentent une bonne solubilité et ont été analysés à une concentration de $10\mu M$.

I. Massifs isotopiques, masses moyennes et masses monoisotopiques

Les POM sont constitués en partie d'atomes métalliques W et Mo qui présentent de nombreux isotopes ce qui conduit à l'existence de plusieurs masses moléculaires pour une même formule brute. Ces différentes masses sont toutes mesurées et visibles par spectrométrie de masse. Dans nos résultats nous donnerons plusieurs types de masses : la masse monoisotopique, la masse moyenne ou la masse la plus abondante de la distribution isotopique. Rappelons qu'en spectrométrie de masse, la masse monoisotopique d'un ion correspond à la masse isotopique calculée à partir des isotopes les plus abondants de chaque élément le constituant. La masse moyenne est la masse de l'ensemble des isotopes pondérés par leur abondance relative.

Pour les éléments rencontrés couramment dans les molécules organiques (H, C, N, O, P), l'isotope le plus abondant correspond à celui de plus faible masse (tableau IV.1), si bien que l'ion monoisotopique est celui de plus faible masse c'est à dire le premier de la distribution dans un massif isotopique. Il présente la particularité de ne résulter que d'une seule combinaison possible d'isotopes, d'où le nom monoisotopique. Pour les molécules de faibles masses, la masse monoisotopique est peu différente de la masse moyenne. En revanche, la différence entre masse moyenne et masse monoisotopique peut devenir très élevée pour des molécules de haute masse moléculaire (protéines, polymères...).

En revanche, pour le molybdène naturel, l'isotope stable le plus abondant parmi les sept existants (^{92}Mo , ^{94}Mo , ^{95}Mo , ^{96}Mo , ^{97}Mo , ^{98}Mo , ^{100}Mo) se trouve être le ^{98}Mo , c'est-à-dire l'avant dernier de la distribution avec une masse isotopique de 97.905408 u et une abondance relative de 24.19 %. La masse moyenne du Mo de 95.97 u est assez différente de cette masse monoisotopique.

De même, l'isotope stable le plus abondant parmi les cinq existants du tungstène naturel (^{180}W , ^{182}W , ^{183}W , ^{184}W , ^{186}W) se trouve être le ^{184}W , avec une masse isotopique de 183.950931 u et une abondance relative de 30.64 %. La masse moyenne du W de 183.84 u est peu différente de la masse monoisotopique.

Tableau IV.1 : Isotopes, masses isotopiques (u) et abondances relatives (% molaire) des atomes H, C, N, O, P, Mo naturel et W naturel.

Atome (masse moyenne en u)	Isotopes	Masses isotopiques (u)	Abondance relative (% molaire)
H (1.00)	¹ H	1.007825	0.99989
	² H	2.014102	0.00012
	³ H	3.016049	Traces
C (12.01)	¹² C	12 exactement	98.93
	¹³ C	13.003355	1.07
	¹⁴ C	14.003242	Traces
N (14.01)	¹⁴ N	14.003074	99.64
	¹⁵ N	15.000109	0.36
O (16.00)	¹⁶ O	15.994915	99.76
	¹⁷ O	16.999132	0.04
	¹⁸ O	17.999161	0.21
P (30.97)	³¹ P	30.973762	100.00
Mo (95.93)	⁹² Mo	91.906811	14.77
	⁹⁴ Mo	93.905088	9.23
	⁹⁵ Mo	94.905842	15.90
	⁹⁶ Mo	95.904680	16.68
	⁹⁷ Mo	96.906022	9.56
	⁹⁸ Mo	97.905408	24.19
	¹⁰⁰ Mo	99.907477	9.67
W (183.80)	¹⁸⁰ W	179.946704	0.12
	¹⁸² W	181.948204	26.50
	¹⁸³ W	182.950223	14.31
	¹⁸⁴ W	183.950931	30.64
	¹⁸⁶ W	185.954364	28.43

De ce fait, le massif isotopique des POM diffèrent fortement de celui des molécules organiques généralement étudiées en spectrométrie de masse. Par exemple, la figure IV.2 représente les massifs isotopiques théoriques de deux ions POM simples ($[W_2O_7]^{2-}$ et $[WO_4+H]^-$), ainsi que d'une molécule organique classique, l'ion palmitate $[C_{16}H_{32}O_2]^-$.

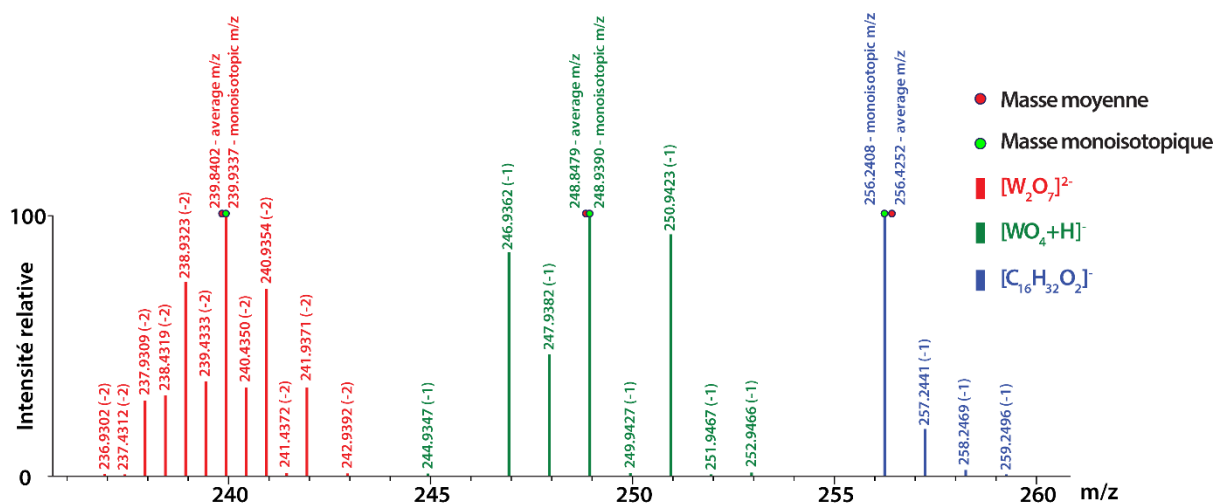


Figure IV.2 : Représentation “bâton” des massifs isotopiques de 3 ions simples [W₂O₇]²⁻ (rouge), [WO₄+H]⁻ (vert) et palmitate [C₁₆H₃₂O₂]⁻ (bleu) ; Rond rouge cerclé bleu : Masse moyenne de l’ion ; Rond vert cerclé bleu : Masse monoisotopique de l’ion.

Nous pouvons constater que l’ion palmitate possède quatre isotopes visibles, dont le pic isotopique le plus abondant est le premier, avec pour masse monoisotopique 256.2408 u, peu différent de la masse moyenne de 256.4252 u.

En revanche, la simulation du spectre de [WO₄+H]⁻ montre une masse monoisotopique au milieu du spectre (248.9390 u), proche de la masse moyenne de l’ion (248.8479 u), mais qui ne correspond pas au premier pic du massif isotopique à 244.9347 u.

De même pour la simulation du spectre de [W₂O₇]²⁻, qui montre une masse monoisotopique au milieu du spectre (239.9337 u), proche de la masse moyenne de l’ion (239.8402 u), mais qui ne correspond pas au premier pic du massif isotopique (236.9302 u).

On remarquera également la présence de nombreux pics supplémentaires dû à l’ajout d’un tungstène entre les structures [WO₄+H]⁻ et [W₂O₇]²⁻.

Le tableau IV.2 récapitule les masses monoisotopiques, les masses moyennes et les pics isotopiques observés sur la figure IV.2.

Tableau IV.2 : Masses monoisotopiques, masses moyennes et rapport m/z avec intensité relative de différents ions : $[\text{WO}_4+\text{H}]^-$; $[\text{W}_2\text{O}_7]^{2-}$; $[\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2]^-$; Gras : masse monoisotopique.

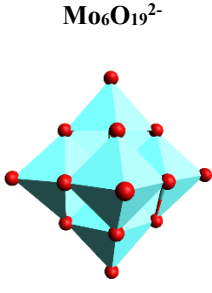
Ion étudié	Masse monoisotopique (u)	Masse moyenne (u)	Ions du massif isotopique	
			m/z	Intensité relative (%)
$[\text{WO}_4+\text{H}]^-$	248.9390	248.8479	244.9347	0.4
			246.9361	85.8
			247.9382	46.5
			248.9390	100.0
			249.9427	0.5
			250.9424	92.8
			251.9467	0.1
			252.9467	0.8
$[\text{W}_2\text{O}_7]^{2-}$	239.9337	239.8402	236.9302	0.3
			237.4312	0.1
			237.9310	28.7
			238.4320	30.7
			238.9324	74.6
			239.4334	36.1
			239.9337	100.0
			240.4351	33.7
			240.9354	71.8
			241.4373	0.7
			241.9371	33.6
242.9392	0.5			
$[\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2]^-$	256.2408	256.4252	256.2408	100.0
			257.2441	17.7
			258.2469	1.8
			259.2496	0.1

Dans des cas plus complexes, c'est-à-dire lors de l'augmentation du nombre de métaux dans la molécule, les massifs isotopiques des ions s'élargissent davantage. La masse moyenne du molybdène étant de 95.93 u et sa masse monoisotopique de 96.91 u, nous pouvons donc observer pour les molécules possédant des atomes de molybdène dans leur structure, un décalage beaucoup plus marqué qu'avec le tungstène, entre les masses moyenne et monoisotopique.

Pour l'ion $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ par exemple (tableau IV.3), l'ion monoisotopique (445.6705 u) ne se trouve pas au début du massif isotopique, et est supérieur à la masse moyenne de l'ion (439.7888 u).

Dans le cas présent, la masse monoisotopique est donc inutile et la masse moyenne est beaucoup plus proche du pic de plus forte intensité (439.6695) dans le massif isotopique.

Tableau IV.3 : Masses monoisotopiques, masses moyennes et masses isotopiques avec intensité relative de l'ion $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ Gras : masse monoisotopique.

Ion étudié	Masse monoisotopique (u)	Masse moyenne (u)	Isotopes du massif isotopique (intensité relative supérieure à 1%)	
			Masse isotopique (u)	Intensité relative (%)
 $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$	445.6705	439.7888	431.1711	1.11
			431.6709	2.21
			432.1707	3.33
			432.6705	5.24
			433.1706	7.73
			433.6703	11.68
			434.1701	15.47
			434.6701	22.12
			435.1700	28.32
			435.6699	36.95
			436.1698	45.47
			436.6697	56.10
			437.1697	64.62
			437.6696	76.21
			438.1695	83.03
			438.6696	91.95
			439.1695	95.94
			439.6695	100.00
			440.1696	98.26
			440.6695	97.81
			441.1695	89.89
			441.6696	84.58
			442.1696	73.48
			442.6697	64.66
			443.1698	52.55
443.6699	43.75			
444.1701	32.51			
444.6701	25.71			
445.1704	17.34			
445.6705	12.83			
446.1709	7.79			
446.6709	5.43			
447.1716	2.79			
447.6714	1.97			

Si l'on observe le massif isotopique de l'ion $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ (figure IV.3) nous pouvons très distinctement voir la différence entre les masses moyennes (439.79 u) et monoisotopique (445.67 u), et le décalage important de la masse monoisotopique (445.67 u) par rapport au pic de plus forte intensité relative (439.67 u).

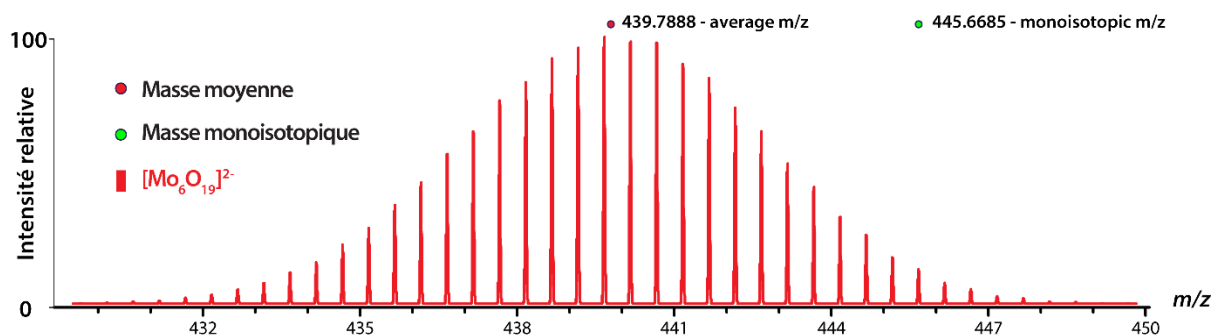


Figure IV.3 : Représentation “bâton” du massif isotopique de ions $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$; Rond rouge cerclé bleu : Masse moyenne de l'ion ; Rond vert cerclé bleu : Masse monoisotopique de l'ion.

Nous privilégierons donc par la suite l'utilisation de la masse moyenne pour l'observation des ions plutôt que de la masse monoisotopique, afin d'éviter les incohérences avec les spectres théoriques.

II. Analyse par spectrométrie de masse de polyoxométallates standards

Nous avons réalisé les analyses par spectrométrie de masse des polyoxométallates standards sur notre appareil, le Synapt G2(Waters), mais également lors de la détermination de leurs CCS (hélium et azote) en DTIMS, grâce au couplage IMS-MS. Il est donc intéressant de réaliser une comparaison des spectres de masse obtenus selon les différents appareillages utilisés, ainsi que de voir l'allure des spectres de masse des POM standards.

Dans tous les cas, les six composés POM standards ont été analysés dans l'acétonitrile à une concentration de 10 μM sous ionisation *electrospray*, et présentent les massifs isotopiques des anions POM avec contre-ions TBA^+ ainsi que celui du POM sans contre-ion TBA^+ .

II.1. Analyse du POM $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ par spectrométrie de masse

Le premier POM présenté ici est le composé $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}$, avec une structure de Lindqvist. L'analyse de ce POM par spectrométrie de masse (figure IV.4) a montré la présence du POM seul en solution ($[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$; m/z 439) ainsi que du POM avec contre-ion TBA^+ ($[\text{Mo}_6\text{O}_{19}, \text{TBA}]^-$; m/z 1122). En examinant les distributions isotopiques, on observe que l'ion au rapport m/z 1122 présente une double distribution isotopique provenant de la présence d'un agrégat doublement chargé au même rapport m/z ($[(\text{Mo}_6\text{O}_{19})_2, 2\text{TBA}]^{2-}$; m/z 1122). On observe enfin un autre cluster à m/z 1804 ($[(\text{Mo}_6\text{O}_{19})_3, 4\text{TBA}]^{2-}$).

Si l'on compare les distributions isotopiques expérimentales (zoom rouge) et théoriques (zoom gris) pour les ions à m/z 439, 1122, et 1804, nous pouvons voir que celles-ci se superposent. Nous pouvons noter au rapport m/z 1122 que la distribution isotopique visible correspond donc bien aux deux ions présents, $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}, \text{TBA}]^-$ monochargé et majoritaire, et $[(\text{Mo}_6\text{O}_{19})_2, 2\text{TBA}]^{2-}$ doublement chargé et minoritaire.

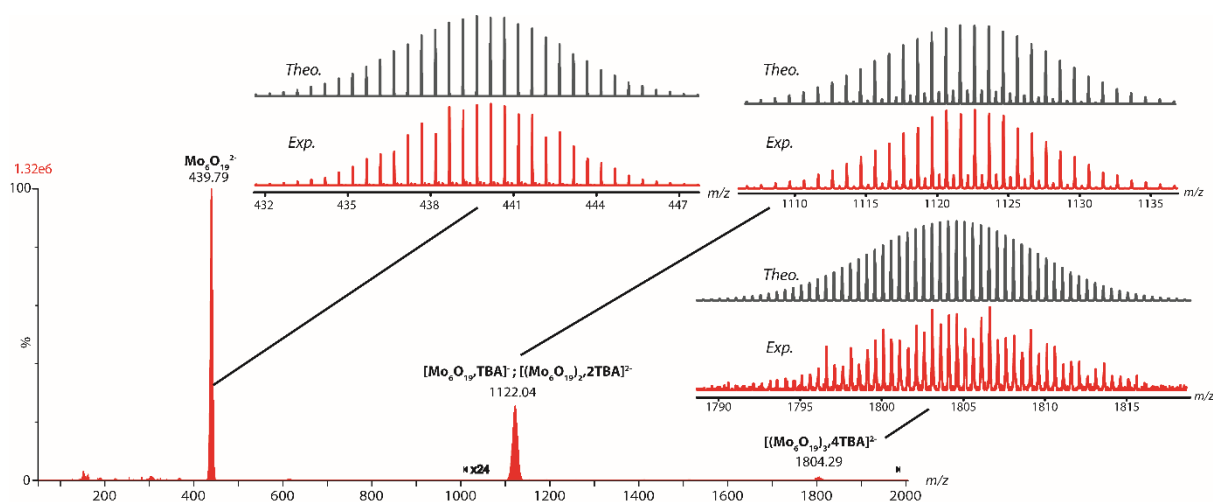


Figure IV.4 : Spectre de masse sous ionisation *electrospray* d'une solution de POM TBA₂[Mo₆O₁₉] (10 μM) dans l'acétonitrile. Zoom : Comparaison des massifs isotopiques expérimentaux (rouge) et théoriques (gris) aux rapports *m/z* 439, 1122 et 1804, correspondant respectivement aux ions Mo₆O₁₉²⁻, mélange de [Mo₆O₁₉, TBA]⁻ et [(Mo₆O₁₉)₂, 2TBA]²⁻, et au cluster [(Mo₆O₁₉)₃, 4TBA]²⁻.

II.2. Analyse du POM TBA₄W₁₀O₃₂ par spectrométrie de masse

L'analyse du décátungstate, TBA₄W₁₀O₃₂ par spectrométrie de masse (figure IV.5) a montré la présence des clusters W₁₀O₃₂⁴⁻ avec un ou deux contre-ions TBA⁺ à *m/z* 864 et 1417, ayant pour formules respectives [W₁₀O₃₂, TBA]³⁻ et [W₁₀O₃₂, 2TBA]²⁻. Ils sont cependant peu abondants et l'ion POM seul [W₁₀O₃₂]⁴⁻ n'est pas observé. Si l'on compare les distributions isotopiques expérimentales (zoom rouge) et théoriques (zoom gris) pour les ions à *m/z* 864 et 1417, correspondants respectivement à [W₁₀O₃₂, TBA]³⁻ et [W₁₀O₃₂, 2TBA]²⁻.

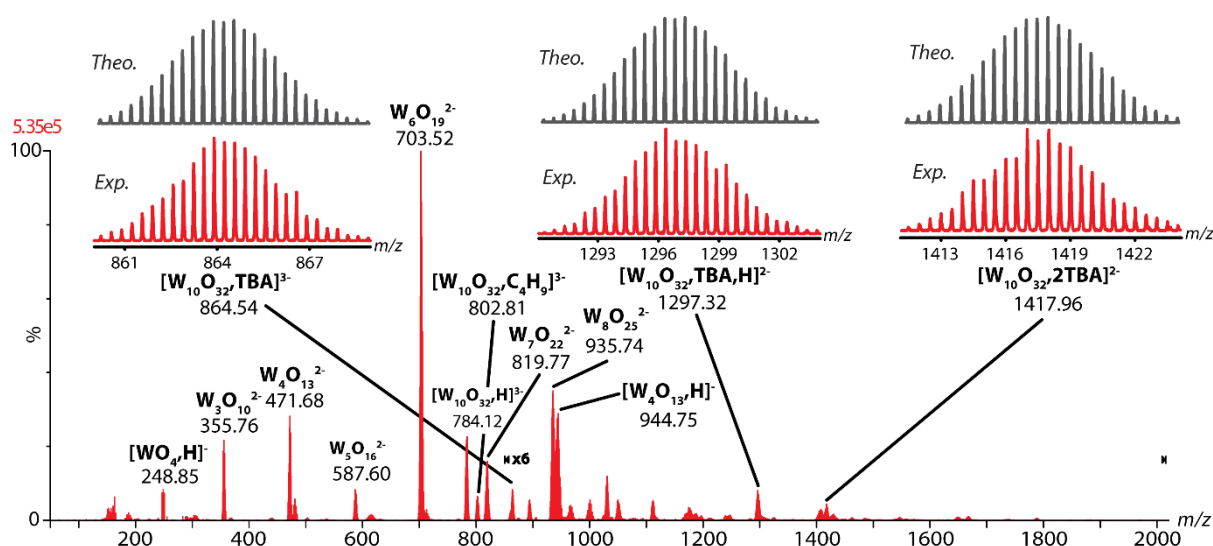


Figure IV.5 : Spectre de masse sous ionisation *electrospray* d'une solution de POM TBA₄[W₁₀O₃₂] (10 μM) dans l'acétonitrile. Zoom : Comparaison des massifs isotopiques expérimentaux (rouge) et théoriques (gris) aux rapports *m/z* 864, 1297 et 1417, correspondant respectivement aux ions [W₁₀O₃₂, TBA]³⁻, [W₁₀O₃₂, TBA, H]²⁻ and [W₁₀O₃₂, 2TBA]²⁻.

Nous observons également la présence de plusieurs fragments très certainement issus de la fragmentation du POM selon un ordre décroissant, avec la perte d'une « brique » de construction tungstate de formule WO_3 entre chaque fragment : ($[\text{W}_8\text{O}_{25}]^{2-}$, m/z 935 ; $[\text{W}_7\text{O}_{22}]^{2-}$, m/z 819 ; $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$, m/z 703 ; $[\text{W}_5\text{O}_{16}]^{2-}$, m/z 587 ; $[\text{W}_4\text{O}_{13}]^{2-}$, m/z 471 ; $[\text{W}_3\text{O}_{10}]^{2-}$, m/z 355). L'ion $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ est présent en plus grande intensité du fait que ce soit une structure stable de Lindqvist contrairement aux autres ions lacunaires.

Par ailleurs, nous observons également la présence d'une espèce au rapport m/z 1296 chargée 2-. Cette espèce correspond au POM $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ additionné d'un cation TBA^+ , mais l'addition des charges du POM (4-) et du TBA^+ (1+) ne correspondent pas à l'état de charge global (2-). Nous avons donc rajouté un proton H^+ à l'ion afin de faire correspondre la charge globale de l'ion avec la charge prévue pour le POM (avec W à son degré d'oxydation maximum de 6 et les atomes d'oxygène au degré d'oxydation -2) et celle du contre-ion.

Il est cependant difficile de mettre en évidence la présence de proton(s) H^+ sur des molécules tels que les POM, les massifs isotopiques des ions POM étant constitués de nombreux pics issus des isotopes du tungstène ou du molybdène.

Par exemple, la figure IV.6 montre la superposition des massifs isotopiques théoriques des ions $[\text{W}_{10}\text{O}_{32},\text{TBA}]^{2-}$ (m/z 1296) et $[\text{W}_{10}\text{O}_{32},\text{TBA},\text{H}]^{2-}$ (m/z 1297). Nous constatons un très léger décalage du massif isotopique vers la droite pour l'ion $[\text{W}_{10}\text{O}_{32},\text{TBA},\text{H}]^{2-}$ par rapport à l'ion $[\text{W}_{10}\text{O}_{32},\text{TBA}]^{2-}$ qui est difficile de mettre en évidence pour dans les spectres de masse expérimentaux.

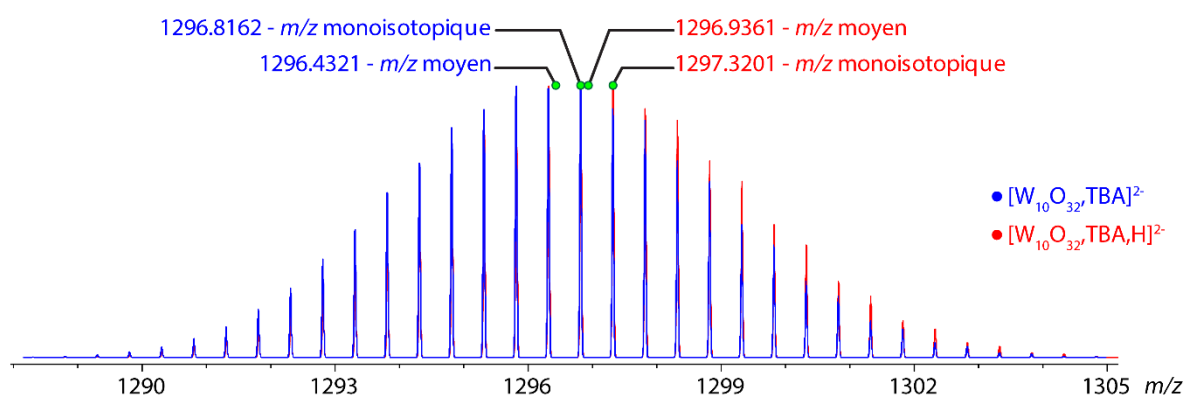


Figure IV.6 : Comparaison des massifs isotopiques théoriques des ions $[\text{W}_{10}\text{O}_{32},\text{TBA}]^{2-}$ (m/z 1296) et $[\text{W}_{10}\text{O}_{32},\text{TBA},\text{H}]^{2-}$ (m/z 1297).

Nous observons également sur le spectre de masse d'autres espèces protonées, comme aux rapports m/z 784, avec l'ion $[\text{W}_{10}\text{O}_{32},\text{H}]^{3-}$ ou m/z 944, avec l'ion $[\text{W}_4\text{O}_{13},\text{H}]^-$.

La présence de proton H^+ dans un solvant aprotique et polaire tel que l'acétonitrile, est surprenante mais leur présence peut provenir de la perte de résidus neutres issus du contre-ion

TBA⁺. L'eau résiduelle présente dans le solvant ou dans la source *electrospray* pourrait également être responsable. Des expériences MS/MS complémentaires ont été réalisées dans la suite de cette étude afin d'étudier la provenance de ces protons H⁺.

Enfin, nous observons également la présence d'un ion à m/z 802, correspondant à l'ion $[W_{10}O_{32},C_4H_9]^3-$. La présence de cet adduit avec un cation *n*-butyl peut s'expliquer par la fragmentation du cation TBA⁺ parent. Des expériences MS/MS complémentaires ont également été réalisées dans la suite de cette étude afin d'étudier la provenance de ces cations C₄H₉⁺.

II.3. Analyse du POM TBA₃PMo₁₂O₄₀ par spectrométrie de masse

Le POM standard TBA₃PMo₁₂O₄₀ possède quant à lui une structure de Keggin. Comme attendu, le spectre MS de ce POM (figure IV.7) a montré la présence du POM seul (PMo₁₂O₄₀³⁻, m/z 607) ainsi que du POM avec un adduit TBA⁺ ([PMo₁₂O₄₀,TBA]²⁻, m/z 1032) ou deux contre-ions TBA⁺ ([PMo₁₂O₄₀,2TBA]⁻, m/z 2307). Nous pouvons également observer la présence de nombreux clusters au-delà du rapport m/z 1450 ([PMo₁₂O₄₀)₂,3TBA]³⁻, m/z 1457 ; [(PMo₁₂O₄₀)₃,5TBA]⁴⁻, m/z 1669 ; [(PMo₁₂O₄₀)₂,4TBA]²⁻, m/z 2307).

Il y a également présence de nombreux ions fragments entre les gammes de masse 400 et 800, très certainement issus de la fragmentation de l'espèce initiale.

Si l'on compare les distributions isotopiques expérimentales (zoom rouge) et théoriques (zoom gris) pour les ions à m/z 607 et 1032, correspondant respectivement à [PMo₁₂O₄₀]³⁻ et [PMo₁₂O₄₀,TBA]²⁻, nous pouvons voir que ceux-ci se superposent en tout point l'un est l'autre.

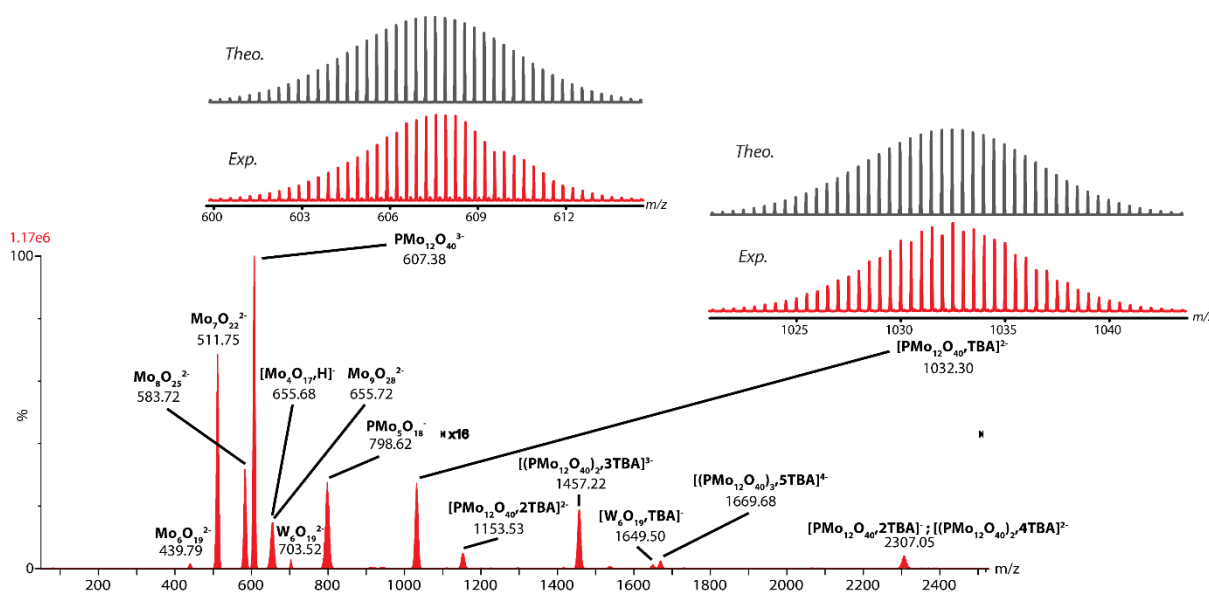


Figure IV.7 : Spectre de masse sous ionisation *electrospray* d'une solution de POM TBA₃[PMo₁₂O₄₀] (10 μM) dans l'acétonitrile. Zoom : Comparaison des massifs isotopiques expérimentaux (rouge) et théoriques (gris) aux rapports m/z 607 et 1032, correspondant respectivement aux ions PMo₁₂O₄₀³⁻ and [PMo₁₂O₄₀,TBA]²⁻.

II.4. Analyse du POM TBA₃PW₁₂O₄₀ par spectrométrie de masse

Tout comme son homologue TBA₃PMO₁₂O₄₀, l'analyse du POM TBA₃PW₁₂O₄₀ montre le POM seul et le POM avec un contre-ion TBA⁺ (respectivement PW₁₂O₄₀³⁻, m/z 959 et [PW₁₂O₄₀,TBA]²⁻, m/z 1559) (figure IV.8). A la différence du composé précédent, nous n'observons pas de fragments avec ce composé. En revanche nous retrouvons des clusters de POM avec contre-ions TBA⁺ sur la gamme de masse supérieure à 2000. Nous pouvons ainsi voir le cluster [(PW₁₂O₄₀)₂,3TBA]³⁻, m/z 2161 et [(PW₁₂O₄₀)₃,5TBA]⁴⁻, m/z 2460, ainsi qu'une série de clusters isobares, c'est-à-dire des clusters ayant le même rapport m/z mais de masse moléculaire différente, ici [(PW₁₂O₄₀)₂,4TBA]²⁻, [(PW₁₂O₄₀)₃,6TBA]³⁻, [(PW₁₂O₄₀)₄,8TBA]⁴⁻, [(PW₁₂O₄₀)₅,10TBA]⁵⁻, [(PW₁₂O₄₀)₆,12TBA]⁶⁻, au même rapport m/z 3361. Ces agrégats sont cependant en très faible intensité comparés aux quatre autres ions majoritairement présents sur le spectre de masse. Il s'agit très certainement d'agrégats non spécifiques comme cela est fréquemment observé lors de l'ionisation *electrospray*¹.

Si l'on compare les distributions isotopiques expérimentales (zoom rouge) et théoriques (zoom gris) pour les ions à m/z 959 et 1559, correspondants respectivement à [PW₁₂O₄₀]³⁻ et [PW₁₂O₄₀,TBA]²⁻, nous pouvons voir que ceux-ci se superposent en tout point l'un et l'autre.

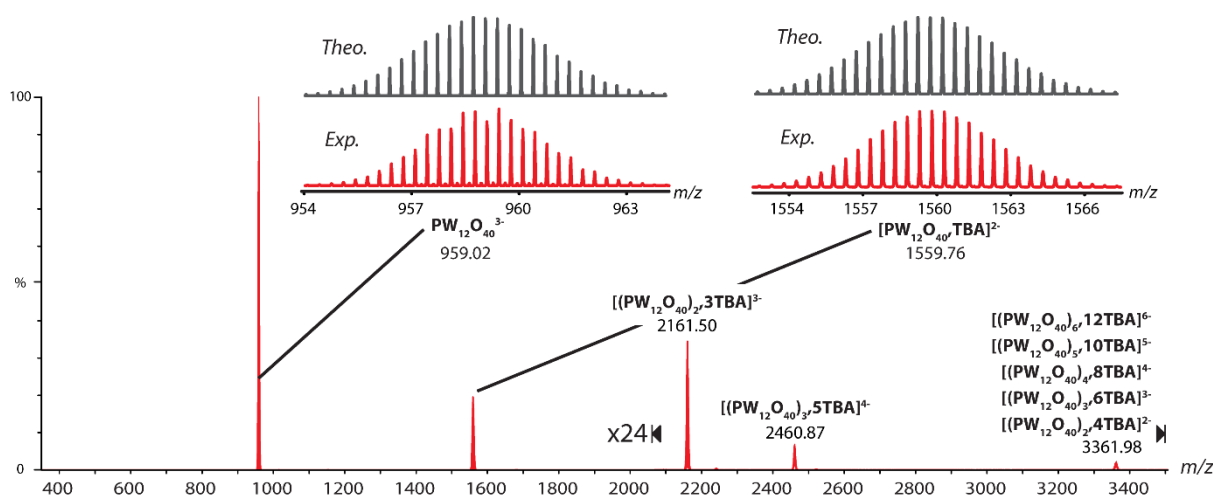


Figure IV.8 : Spectre de masse sous ionisation *electrospray* d'une solution de POM TBA₃[PW₁₂O₄₀] (10 µM) dans l'acétonitrile. Zoom : Comparaison des massifs isotopiques expérimentaux (rouge) et théoriques (gris) aux rapports m/z 959 et 1559, correspondant respectivement aux ions PW₁₂O₄₀³⁻ and [PW₁₂O₄₀,TBA]²⁻.

II.5. Analyse du POM TBA₆P₂W₁₈O₆₂ par spectrométrie de masse

Nous avons également étudié un POM standard avec une structure de Dawson : TBA₆P₂W₁₈O₆₂. L'analyse MS de ce composé a montré la présence du POM avec différents adduits TBA⁺ : [P₂W₁₈O₆₂,2TBA]⁴⁻, m/z 1212 ; [P₂W₁₈O₆₂,3TBA]³⁻, m/z 1696 et [P₂W₁₈O₆₂,4TBA]²⁻, m/z 2666 aux états de charge respectifs 4-, 3- et 2-. Nous notons également la présence d'un

agrégat sous le même rapport m/z 2666 chargé 4- et correspondant à $[(P_2W_{18}O_{62})_2,8TBA]^{4-}$. L'ion moléculaire $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ sans contre-ions n'apparaît pas sur le spectre de masse (figure IV.9).

Nous observons également la présence d'ions adduits à différents états de charge avec d'autres contre-ions que le TBA^+ : $C_4H_9^+$ ou H^+ . Nous observons les ions $[P_2W_{18}O_{62},H]^{5-}$, m/z 872 et $[P_2W_{18}O_{62},C_4H_9]^{5-}$, m/z 884 à l'état de charge 5-, les ions $[P_2W_{18}O_{62},2H]^{4-}$, m/z 1091, $[P_2W_{18}O_{62},TBA,H]^{4-}$, m/z 1151 à l'état de charge 4-, ou encore les ions $[P_2W_{18}O_{62},3H]^{3-}$, m/z 1455, $[P_2W_{18}O_{62},TBA,2H]^{3-}$, m/z 1535, $[P_2W_{18}O_{62},2TBA,H]^{3-}$, m/z 1616 à l'état de charge 3-. Nous pouvons également voir sur le spectre de masse des espèces chargées 2- à des rapports m/z plus élevés ($[P_2W_{18}O_{62},3TBA,H]^{2-}$, m/z 2545). Les protons H^+ ont été ajoutés afin de faire correspondre la charge globale de l'ion avec la charge prévue pour le POM (avec P et W à leur degré d'oxydation maximum de 5 et 6 et les atomes d'oxygène au degré d'oxydation -2).

Ici aussi la présence de proton H^+ est surprenante mais peut encore une fois provenir de la perte de résidus neutres issus du contre-ion TBA^+ ou de l'eau résiduelle présente dans le solvant ou dans la source *electrospray*. La présence d'adduit $C_4H_9^+$ peut s'expliquer quant à elle par la fragmentation du cation TBA^+ . Plusieurs expériences MS/MS présentées dans la partie suivante mettent en évidence la fragmentation du contre-ion TBA^+ afin de donner ces espèces.

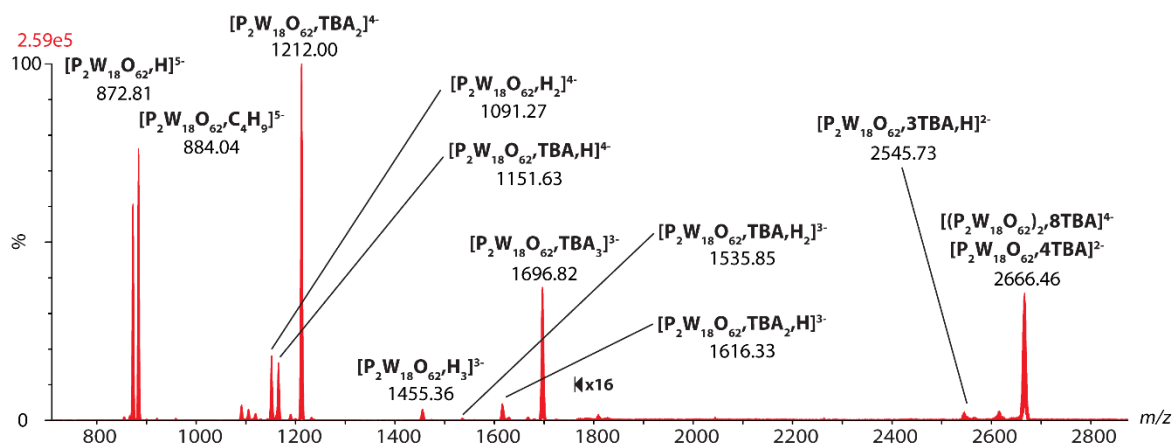


Figure IV.9 : Spectre de masse sous ionisation *electrospray* d'une solution de POM $TBA_6[P_2W_{18}O_{62}]$ (10 μ M) dans l'acétonitrile.

II.6. Analyse du POM $TBA_9P_2Nb_3W_{15}O_{62}$ par spectrométrie de masse

Le dernier POM standard présenté ici est également une structure de Dawson, avec pour formule $TBA_9P_2Nb_3W_{15}O_{62}$. Tout comme son homologue $TBA_6P_2W_{18}O_{62}$, nous observons la présence d'adduits avec TBA^+ et H^+ à différents états de charge (figure IV.10).

Nous pouvons clairement voir sur la figure IV.10, quatre zones distinctes correspondant aux états de charge 5-, 4-, 3- et 2-. Dans ces zones, nous n'observons pas la présence d'ions $[\text{POM}+x\text{TBA}^+]$ seuls, mais des ions ayant différents cations TBA^+ , C_4H_9^+ ou H^+ . Nous retrouvons entre chaque zone des ions similaires, mais différant par l'ajout d'un cation qui augmente de fait l'état de charge (comme par exemple avec la série d'ions $[\text{P}_2\text{Nb}_3\text{W}_{15}\text{O}_{62},2\text{TBA},3\text{H}]^{4-}$, m/z 1144 ; $[\text{P}_2\text{Nb}_3\text{W}_{15}\text{O}_{62},3\text{TBA},3\text{H}]^{3-}$, m/z 1606 et $[\text{P}_2\text{Nb}_3\text{W}_{15}\text{O}_{62},4\text{TBA},3\text{H}]^{2-}$, m/z 2532. Les protons H^+ ont été ajoutés ici afin de faire correspondre la charge globale de l'ion avec la charge prévue pour le POM (à partir de P, Nb et W à leur degré d'oxydation maximum) et de celle de chaque contre-ion au sein de la molécule. Tout comme pour le POM $\text{TBA}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$, nous n'observons pas l'ion moléculaire $[\text{P}_2\text{Nb}_3\text{W}_{15}\text{O}_{62}]^{9-}$. Le fort état de charge de cet ion (9-) permet d'expliquer cela, étant donné que l'on observe des espèces chargées 5- au maximum sur le spectre de masse.

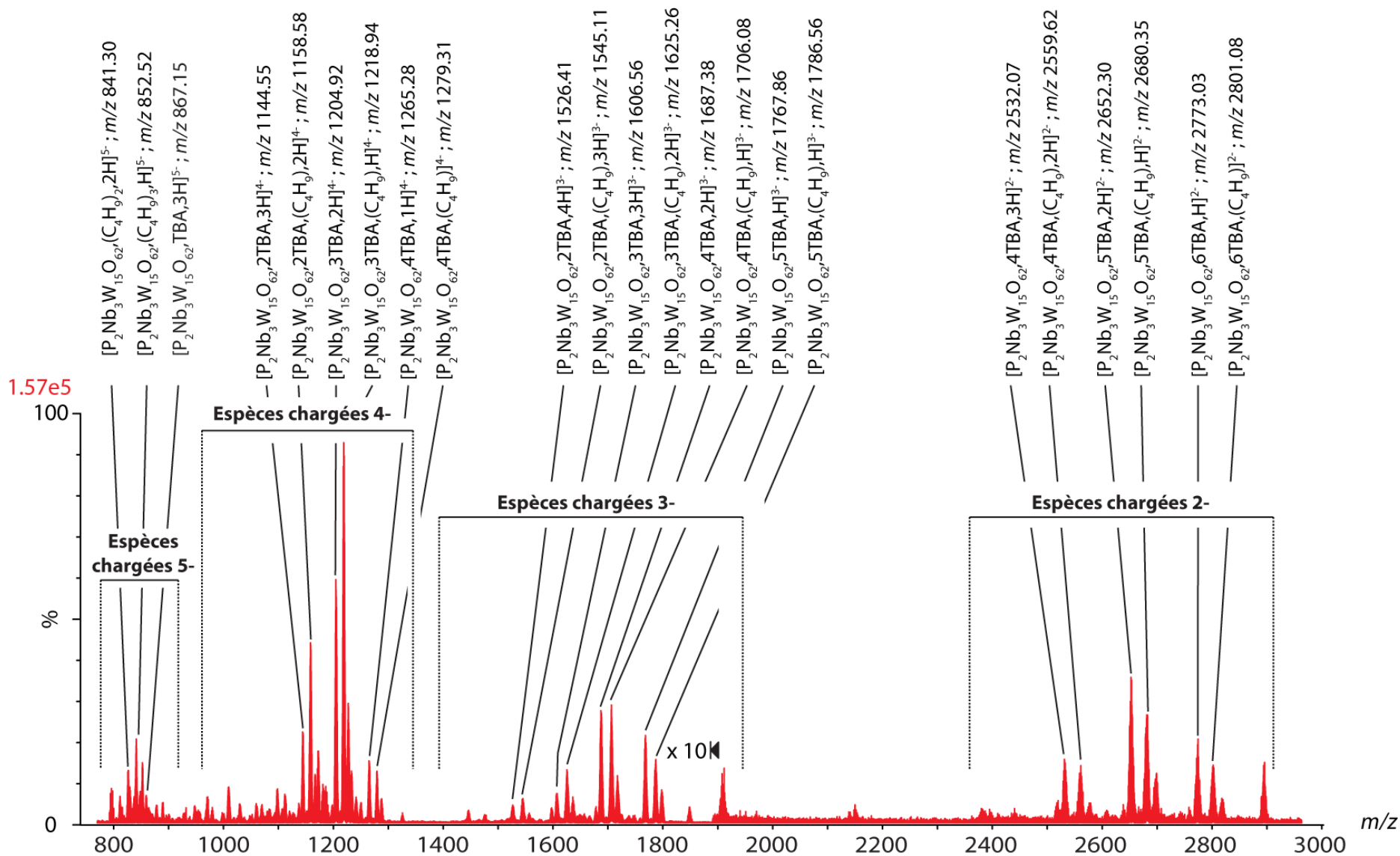


Figure IV.10 : Spectre de masse sous ionisation *electrospray* d'une solution de POM TBA₉[P₂Nb₃W₁₈O₆₂] (10 μM) dans l'acétonitrile.

III. Etude MS/MS des ions adduits tetrabutylammonium

Nous avons mené plusieurs expériences MS/MS sur différents adduits TBA^+ , C_4H_9^+ ou H^+ afin d'en étudier les fragmentations et expliquer la présence des adduits H^+ et C_4H_9^+ . Grâce au quadripôle du Synapt G2, des ions adduits de POM issus des composés ($\text{TBA}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$, $\text{TBA}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{TBA}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ et $\text{TBA}_9\text{P}_2\text{Nb}_3\text{W}_{15}\text{O}_{62}$) ont été isolés puis fragmentés par ajout d'énergie dans la cellule *trap* ou *transfer*. Différentes tensions ont été appliquées dans la cellule de *trap* selon les ions étudiés, de façon à conserver l'ion parent et obtenir dans le même temps plusieurs ions fragments. Ces tensions appliquées ont été choisies en temps réel lors de l'analyse, après avoir constaté visuellement la présence de l'ion parent et de fragments à la valeur de tension appliquée. Ces analyses MS/MS ont également été réalisées en mode IMS, afin de rester dans des conditions similaires aux analyses IMS-MS des POM standards et auto-assemblés. Le tableau IV.4 récapitule les ions observés par MS/MS ainsi que les différentes énergies de fragmentation.

Tableau IV.4 : Ions POM observés par MS/MS et récapitulatifs des conditions expérimentales de fragmentation.

POM	Ion observé en MS ²	<i>m/z</i>	LM résolution	Tension cellule de <i>trap</i> (V)	Tension cellule de <i>transfer</i> (V)
$\text{TBA}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$	$[\text{W}_{10}\text{O}_{32}, \text{TBA}]^{3-}$	864	4.9	4.0	10.0
	$[\text{W}_{10}\text{O}_{32}, 2\text{TBA}]^{2-}$	1418	4.9	20.0	0.0
$\text{TBA}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	$[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}, \text{TBA}]^{2-}$	1032	4.9	30.0	0.0
$\text{TBA}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$	$[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}, \text{C}_4\text{H}_9]^{5-}$	884	12.0	4.0	0.0
	$[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}, \text{TBA}, \text{H}]^{4-}$	1151	4.9	4.0	0.0
	$[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}, 2\text{TBA}]^{4-}$	1212	4.9	20.0	0.0
$\text{TBA}_9\text{P}_2\text{Nb}_3\text{W}_{15}\text{O}_{62}$	$[\text{P}_2\text{Nb}_3\text{W}_{15}\text{O}_{62}, 3\text{TBA}, \text{C}_4\text{H}_9, \text{H}]^{4-}$	1218	4.9	20.0	0.0
	$[\text{P}_2\text{Nb}_3\text{W}_{15}\text{O}_{62}, 4\text{TBA}, \text{C}_4\text{H}_9, \text{H}]^{3-}$	1706	4.9	20.0	0.0

III.1. Analyses MS/MS du POM $\text{TBA}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$

L'analyse MS² de l'ion $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}, \text{TBA}]^{3-}$ (*m/z* 864) issu du POM $\text{TBA}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ (figure IV.11), a montré la perte d'une molécule neutre $\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{N}$ conduisant à l'obtention de l'espèce $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}, \text{H}]^{3-}$ (*m/z* 784). Nous avons également une perte de 185 u provenant de la fragmentation du TBA^+ et la perte de tributylamine, et conduisant à l'espèce $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}, \text{C}_4\text{H}_9]^{3-}$ (*m/z* 802). Les ions adduits de C_4H_9^+ et H^+ sont donc bien ici des ions fragments issus de l'ion précurseur $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}, \text{TBA}]^{3-}$.

Nous pouvons également observer la fragmentation du POM et la présence de divers fragments sur le spectre de masse, avec ou sans contre-ion (par exemple, $[\text{W}_4\text{O}_{13}]^{2-}$, m/z 471 ; $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$, m/z 703 ; $[\text{W}_4\text{O}_{13},\text{C}_4\text{H}_9]^-$, m/z 1000). Ces fragments ont été préalablement observés sur le spectre de masse global du POM, il n'est donc pas étonnant de les retrouver ici, leur formation pouvant se faire en source ou dans les cellules de collision de *trap* et de *transfer*.

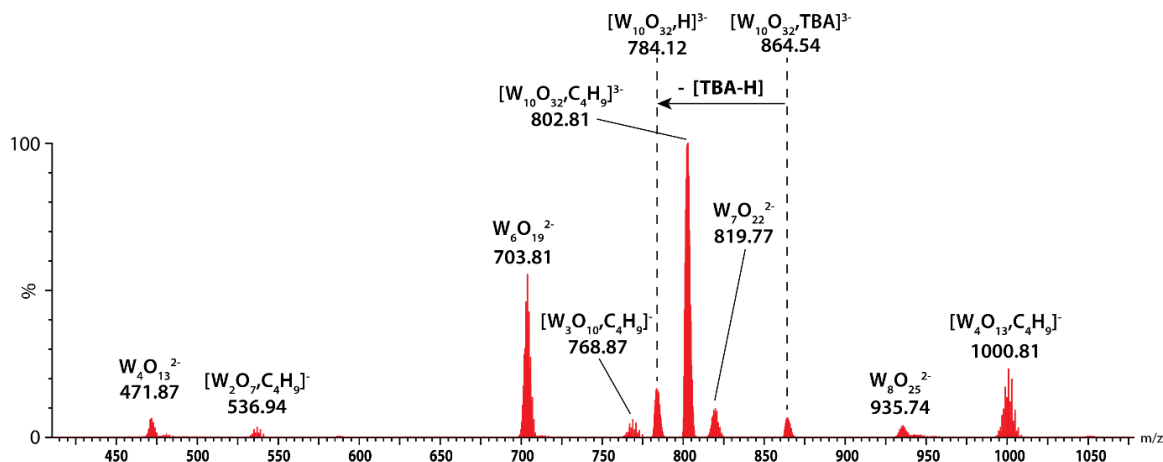


Figure IV.11 : Spectre par MS/MS de l'ion $[\text{W}_{10}\text{O}_{32},\text{TBA}]^{3-}$, m/z 864 sous ionisation *electrospray* dans l'acétonitrile ($10\mu\text{M}$). Spectre MS^2 obtenu par isolation des ions au rapport m/z 864, avec une résolution LM (*low mass*) de 4.9, tensions de *trap* 4.0 V et de *transfer* 10.0 V.

La figure IV.12 montre le spectre de fragmentation MS^2 de l'ion $[\text{W}_{10}\text{O}_{32},2\text{TBA}]^{2-}$ (m/z 1418) issu du POM $\text{TBA}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$. Ce dernier a également montré la présence de plusieurs espèces, telles que $[\text{W}_{10}\text{O}_{32},\text{TBA},\text{C}_4\text{H}_9]^{2-}$ (m/z 1324) ; $[\text{W}_{10}\text{O}_{32},\text{TBA},\text{H}]^{2-}$ (m/z 1296) ; $[\text{W}_{10}\text{O}_{32},2(\text{C}_4\text{H}_9)]^{2-}$ (m/z 1232) ; $[\text{W}_{10}\text{O}_{32},\text{C}_4\text{H}_9,\text{H}]^{2-}$ (m/z 1204) ou $[\text{W}_{10}\text{O}_{32},2\text{H}]^{2-}$ (m/z 1176), provenant de la perte de neutre à 185 u (tributylamine) ou 241 u (neutre $\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{N}$) à partir du cation TBA^+ .

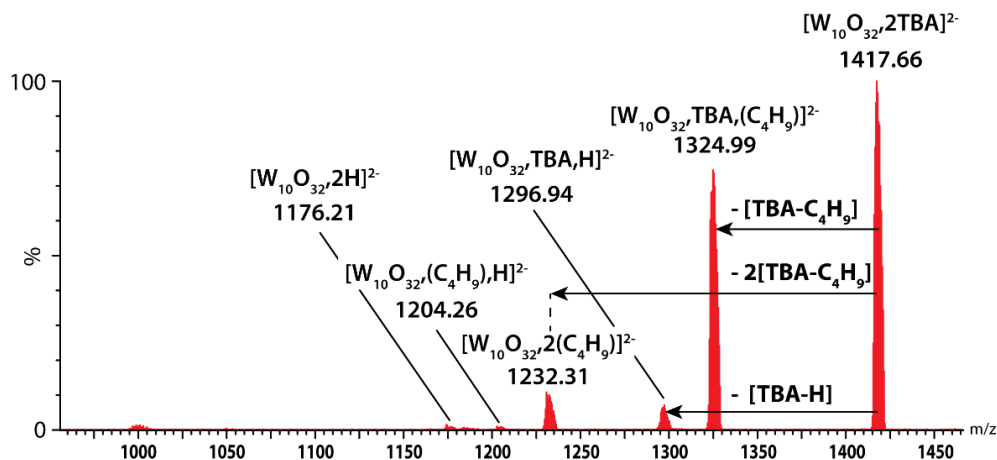


Figure IV.12 : Spectre par MS/MS de l'ion $[\text{W}_{10}\text{O}_{32},2\text{TBA}]^{2-}$, m/z 1418 sous ionisation *electrospray* dans l'acétonitrile ($10\mu\text{M}$). Spectre MS^2 obtenu par isolation des ions au rapport m/z 1418, avec une résolution LM (*low mass*) de 4.9, tensions de *trap* 20.0 V et de *transfer* 0.0 V.

III.2. Analyses MS/MS du POM TBA₃PMo₁₂O₄₀

Tout comme le POM précédent, l'analyse par MS² de l'ion [PMo₁₂O₄₀,TBA]²⁻ (*m/z* 1032) provenant du POM TBA₃PMo₁₂O₄₀ montre la perte d'une molécule neutre [TBA-H] ou de tributylamine (C₁₂H₂₇N) conduisant respectivement aux ions [PMo₁₂O₄₀,H]²⁻, *m/z* 911 ou [PMo₁₂O₄₀,C₄H₉]²⁻, *m/z* 939 (figure IV.13). Nous observons de nombreux autres fragments du POM peu abondants, très certainement dû à la différence de potentiel élevée (30V) utilisée dans la cellule *trap*. L'énergie élevée qui semble nécessaire pour fragmenter l'ion [PMo₁₂O₄₀,TBA]²⁻ pourrait également expliquer pourquoi nous ne voyons pas d'adduits C₄H₉⁺ ou H⁺ lors des analyses MS pour ce POM, contrairement au POM TBA₄W₁₀O₃₂ où une faible énergie de collision permet la fragmentation.

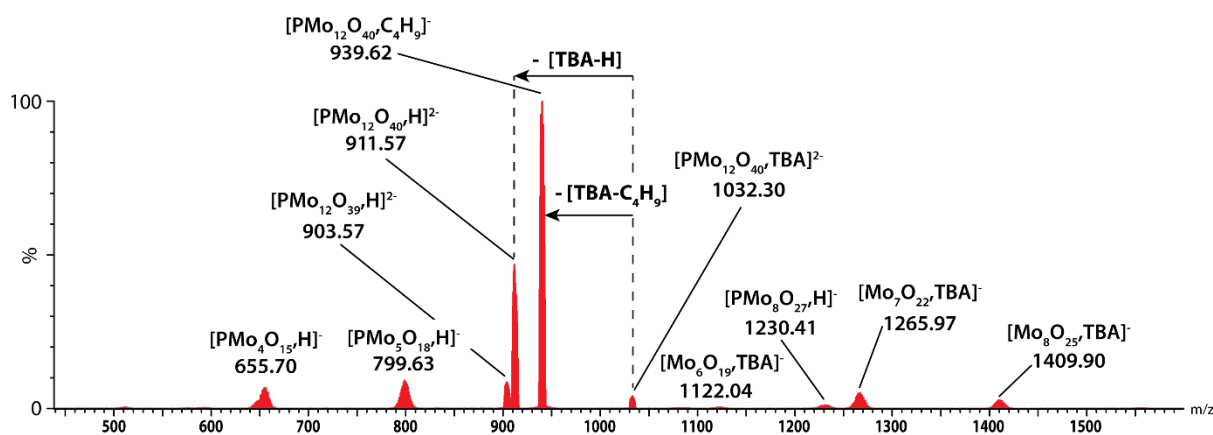


Figure IV.13 : Spectre par MS/MS de l'ion [PMo₁₂O₄₀,TBA]²⁻, *m/z* 1032 sous ionisation *electrospray* dans l'acétonitrile (10μM). Spectre MS² obtenu par isolation des ions au rapport *m/z* 1032, avec une résolution LM (*low mass*) de 4.9, tensions de *trap* 30.0 V et de *transfer* 0.0 V.

III.3. Analyses MS/MS du POM TBA₆P₂W₁₈O₆₂

L'analyse MS² de l'ion [P₂W₁₈O₆₂,2TBA]⁴⁻, *m/z* 1212 a montré la perte de neutre à 185 u et 241 u correspondant respectivement aux espèces C₁₂H₂₇N et C₁₆H₃₅N (figure IV.14). Nous observons cependant une augmentation des fragments dus à la présence de deux TBA⁺ sur l'espèce à *m/z* 1212 contrairement à l'espèce à *m/z* 1151 qui n'en possède qu'un seul.

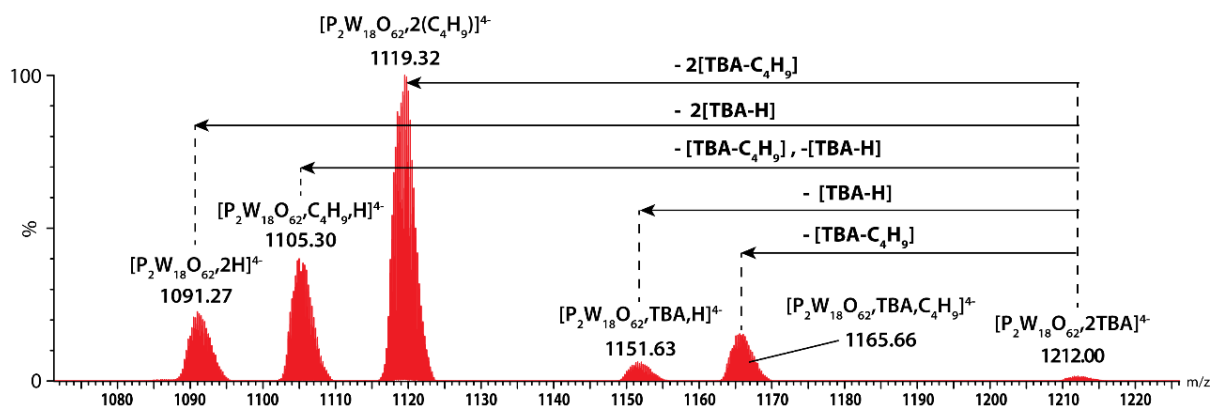


Figure IV.14 : Spectre par MS/MS de l'ion $[P_2W_{18}O_{62},2TBA]^{4+}$, m/z 1212 sous ionisation *electrospray* dans l'acétonitrile (10 μ M). Spectre MS² obtenu par isolation des ions au rapport m/z 1212, avec une résolution LM (*low mass*) de 4.9, tensions de *trap* 20.0 V et de *transfer* 0.0 V.

Tout comme pour l'ion 1212, l'analyse MS² de l'ion $[P_2W_{18}O_{62},TBA,H]^{4+}$ (m/z 1151) a montré la perte de neutre à 185 u et 241 u correspondant respectivement aux espèces C₁₂H₂₇N et C₁₆H₃₅N et conduisant aux ions $[P_2W_{18}O_{62},C_4H_9,H]^{4+}$ (m/z 1105) et $[P_2W_{18}O_{62},2H]^{4+}$ (m/z 1091) (figure IV.15).

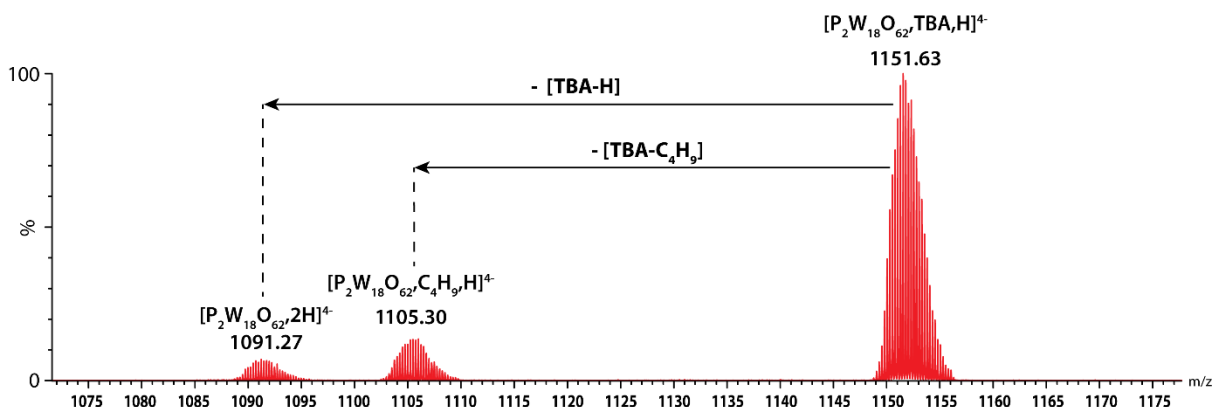


Figure IV.15 : Spectre par MS/MS de l'ion $[P_2W_{18}O_{62},TBA,H]^{4+}$, m/z 1151 sous ionisation *electrospray* dans l'acétonitrile (10 μ M). Spectre MS² obtenu par isolation des ions au rapport m/z 1151, avec une résolution LM (*low mass*) de 4.9, tensions de *trap* 4.0 V et de *transfer* 0.0 V.

Enfin, l'analyse MS² d'une espèce chargée 5-, l'ion $[P_2W_{18}O_{62},C_4H_9]^{5-}$ (m/z 884) a montré la perte d'un neutre de 56 u correspondant à C₄H₈, et conduisant à l'ion $[P_2W_{18}O_{62},H]^{5-}$ (m/z 872) (figure IV.16).

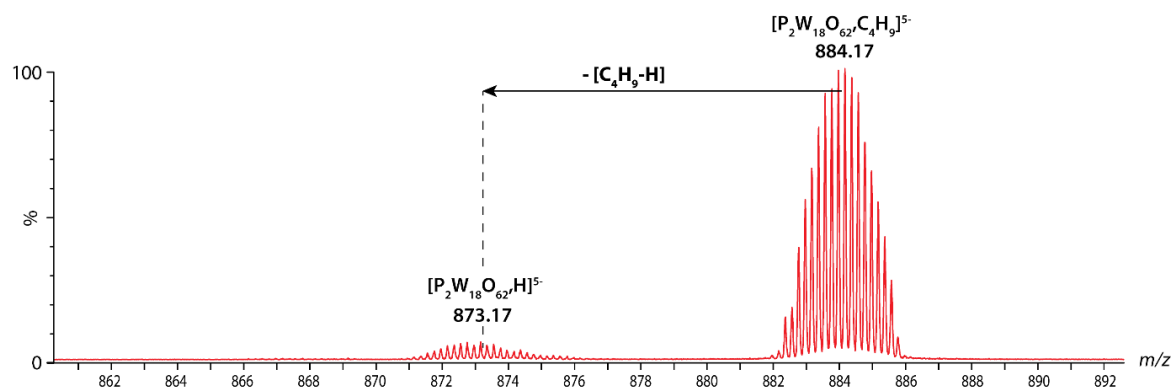


Figure IV.16 : Spectre par MS/MS de l'ion $[P_2W_{18}O_{62}C_4H_9]^{5-}$, m/z 884 sous ionisation *electrospray* dans l'acétonitrile ($10\mu M$). Spectre MS^2 obtenu par isolation des ions au rapport m/z 884, avec une résolution LM (*low mass*) de 12.0, tensions de *trap* 4.0 V et de *transfer* 15.0 V.

III.4. Analyses MS/MS du POM $TBA_9P_2Nb_3W_{15}O_{62}$

Plusieurs analyses MS^2 sur divers ions du POM $P_2Nb_3W_{15}O_{62}$ ont également été réalisées (par exemple sur les ions $[P_2W_{18}O_{62},3TBA,C_4H_9,H]^{4-}$, m/z 1218 (figure IV.17) ou $[P_2W_{18}O_{62},4TBA,C_4H_9,H]^{3-}$, m/z 1706 (Figure IV.18)).

La figure IV.17 montre le spectre de fragmentation obtenu à partir de l'ion $[P_2Nb_3W_{15}O_{62},3TBA,C_4H_9,H]^{4-}$ (m/z 1218), avec une énergie de collision dans la cellule *trap* de 20V. Le spectre résultant contient de nombreux fragments issus de la perte de neutre à partir du TBA^+ ou de sa fragmentation, tout comme les ions précédents.

Nous retrouvons non exhaustivement les ions $[P_2Nb_3W_{15}O_{62},3(C_4H_9),2H]^{4+}$ (m/z 1065 ; $-[C_{16}H_{35}N] - 2*[C_{12}H_{27}N]$) ; $[P_2Nb_3W_{15}O_{62},1TBA,2(C_4H_9),2H]^{4+}$ (m/z 1112 ; $-[C_{16}H_{35}N] - [C_{12}H_{27}N]$) ou encore $[P_2Nb_3W_{15}O_{62},2TBA,2(C_4H_9),H]^{4+}$ (m/z 1172 ; $-[C_{12}H_{27}N]$).

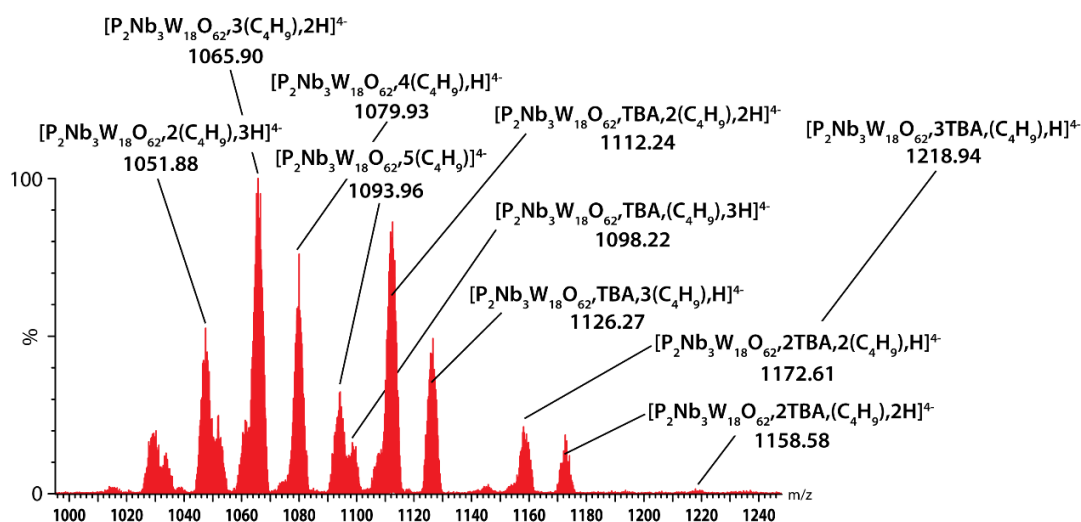


Figure IV.17 : Spectre par MS/MS de l'ion $[P_2Nb_3W_{15}O_{62},3TBA,C_4H_9,H]^{4+}$, m/z 1218 sous ionisation *electrospray* dans l'acétonitrile ($10\mu M$). Spectre MS^2 obtenu par isolation des ions au rapport m/z 1218, avec une résolution LM (*low mass*) de 4.9, tensions de *trap* 20.0 V et de *transfer* 0.0 V.

L'analyse MS² de l'ion $[P_2Nb_3W_{15}O_{62},4TBA,C_4H_9,H]^{3-}$, m/z 1706 (figure IV.18) a également montré la perte de neutre à 185 u et 241 u provenant de la fragmentation du TBA^+ , et conduisant majoritairement aux ions $[P_2Nb_3W_{15}O_{62},3TBA,2(C_4H_9),H]^{3-}$ (m/z 1644) et $[P_2Nb_3W_{15}O_{62},3TBA,C_4H_9,2H]^{3-}$ (m/z 1625).

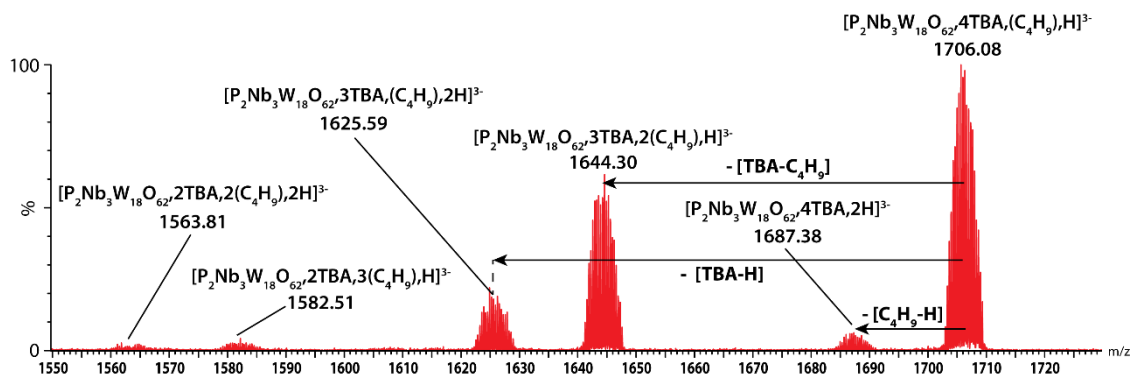


Figure IV.18 : Spectre par MS/MS de l'ion $[P_2Nb_3W_{15}O_{62},4TBA,C_4H_9,H]^{3-}$, m/z 1706 sous ionisation *electrospray* dans l'acétonitrile (10 μ M). Spectre MS² obtenu par isolation des ions au rapport m/z 1706, avec une résolution LM (*low mass*) de 4.9, tensions de *trap* 20.0 V et de *transfer* 0.0 V.

Suite à ces expériences MS/MS, nous avons donc pu mettre en évidence que les adduits $C_4H_9^+$ ou H^+ provenait de la fragmentation de contre-ions TBA^+ . Dans le cadre des expériences MS/MS, nous avons augmenté la formation de ces adduits par augmentation de l'énergie de *trap* ou de *transfer*. La formation de ces ions peut également avoir lieu en source, si une tension de cône trop élevée est appliquée. Hormis les ions $[W_{10}O_{32}+TBA]^{3-}$, m/z 864 et $[PMo_{12}O_{40}+TBA]^{2-}$, m/z 1032, ou l'énergie élevée appliquée conduit à la fragmentation du POM moléculaire, nous avons constaté que la fragmentation du contre-ion TBA^+ conduisait à des ions fragments ayant un état de charge identique à l'ion précurseur. Nous n'observons donc jamais la perte d'un cation TBA^+ , mais la perte de molécules neutres $[TBA-H]$ (241 u) ou $[TBA-C_4H_9]$ (185 u), conduisant aux espèces ayant des adduits $C_4H_9^+$ ou H^+ .

IV. Comparaison des trois appareillages utilisés

La figure IV.19 montre le spectre de masse ESI-MS de $\text{TBA}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ obtenu sur trois appareils différents (Synapt G2 HDMS, Agilent 6560 ESI-IMS-Q-TOF et Tofwerk ESI-IMS-TOF). Bien que les intensités soient différentes selon les trois appareils, nous observons deux distributions isotopiques principales à m/z 959 et m/z 1560, correspondant respectivement à $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ et $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}+\text{TBA}]^{2-}$. Nous observons également l'ion $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40},\text{H}]^{2-}$ (m/z 1439) sur les appareils Agilent et Tofwerk, ce dernier est également présent sur le Synapt mais en très faible intensité. Nous observons également des clusters multichargés communs à m/z 2161 correspondant à $[(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2,3\text{TBA}]^{3-}$, à m/z 2460 correspondant à $[(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3,5\text{TBA}]^{4-}$ et à m/z 3361 correspondant à $[(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_x,2^*x\text{TBA}]^{x-}$ (avec $x = 2-6$).

Les analyses sont donc tout à fait reproductibles d'un appareil à l'autre, comme l'on peut le voir sur la figure IV.19.

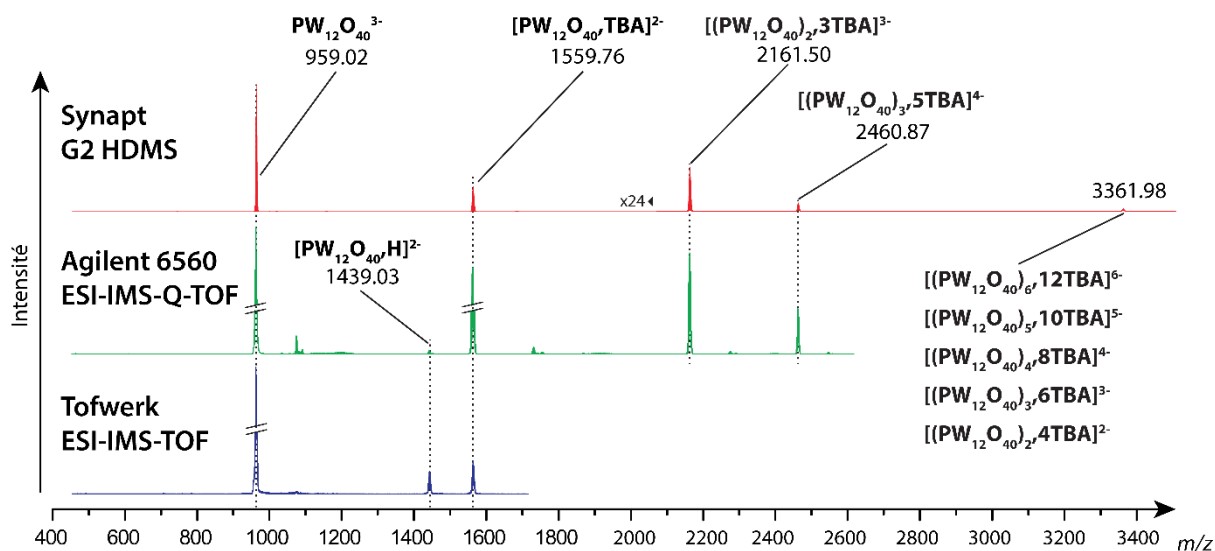


Figure IV.19 : Comparaison des spectres de masse obtenus sur trois appareils différents (Synapt G2 HDMS, Agilent 6560 ESI-IMS-Q-TOF et Tofwerk ESI-IMS-TOF) pour le POM $\text{TBA}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, 10 μM dans l'acétonitrile.

V. Récapitulatif des ions des six POM standards observés par spectrométrie de masse

Le tableau IV.5 ci-dessous récapitule les ions observés en spectrométrie de masse pour les six étalons POM. Seuls les ions et les clusters POM avec adduits TBA⁺, C₄H₉⁺ ou H⁺ ont été consignés.

Tableau IV.5 : Récapitulatifs des ions observés par spectrométrie de masse à partir des six étalons POM.

POM	Structure	Ion observé	Formule Brute	z	m/z moyen
Mo ₆ O ₁₉	Lindqvist	[Mo ₆ O ₁₉] ²⁻	Mo ₆ O ₁₉	2-	439.79
		[Mo ₆ O ₁₉ +TBA] ⁻	C ₁₆ H ₃₆ Mo ₆ NO ₁₉	1-	1122.04
		[(Mo ₆ O ₁₉ +TBA) ₂] ²⁻	C ₃₂ H ₇₂ Mo ₁₂ N ₂ O ₃₈	2-	1122.04
		[(Mo ₆ O ₁₉) ₃ (TBA) ₄] ²⁻	C ₆₄ H ₁₄₄ Mo ₁₈ N ₄ O ₅₇	2-	1804.29
		[(Mo ₆ O ₁₉) ₅ (TBA) ₇] ³⁻	C ₁₁₂ H ₂₅₂ Mo ₃₀ N ₇ O ₉₅	3-	2031.71
		[(Mo ₆ O ₁₉) ₈ (TBA) ₁₂] ⁴⁻	C ₁₉₂ H ₄₃₂ Mo ₄₈ N ₁₂ O ₁₅₂	4-	2486.55
		[(Mo ₆ O ₁₉) ₆ (TBA) ₉] ³⁻	C ₁₄₄ H ₃₂₄ Mo ₃₆ N ₉ O ₁₁₄	3-	2486.55
		[(Mo ₆ O ₁₉) ₄ (TBA) ₆] ²⁻	C ₉₆ H ₂₁₆ Mo ₂₄ N ₆ O ₇₆	2-	2486.55
		[(Mo ₆ O ₁₉) ₂ (TBA) ₃] ¹⁻	C ₄₈ H ₁₀₈ Mo ₁₂ N ₃ O ₃₈	1-	2486.55
		[(Mo ₆ O ₁₉) ₉ (TBA) ₁₄] ⁴⁻	C ₂₂₄ H ₅₀₄ Mo ₅₄ N ₁₄ O ₁₇₁	4-	2827.67
[(Mo ₆ O ₁₉) ₇ (TBA) ₁₁] ³⁻	C ₁₇₆ H ₃₉₆ Mo ₄₂ N ₁₁ O ₁₃₃	3-	2941.38		
PMo ₁₂ O ₄₀	Keggin	[PMo ₁₂ O ₄₀] ³⁻	Mo ₁₂ O ₄₀ P	3-	607.38
		[PMo ₁₂ O ₄₀ (TBA)] ²⁻	C ₁₆ H ₃₆ Mo ₁₂ NO ₄₀ P	2-	1032.30
		[(PMo ₁₂ O ₄₀)(TBA) ₂] ²⁻	C ₃₂ H ₇₂ Mo ₁₂ N ₂ O ₄₀ P	2-	1153.53
		[(PMo ₁₂ O ₄₀) ₂ (TBA) ₃] ³⁻	C ₄₈ H ₁₀₈ Mo ₂₄ N ₃ O ₈₀ P ₂	3-	1457.22
		[(PMo ₁₂ O ₄₀) ₃ (TBA) ₅] ⁴⁻	C ₈₀ H ₁₈₀ Mo ₃₆ N ₅ O ₁₂₀ P ₃	4-	1669.68
		[(PMo ₁₂ O ₄₀) ₁ (TBA) ₂] ¹⁻	C ₃₂ H ₇₂ Mo ₁₂ N ₂ O ₄₀ P	1-	2307.05
		[(PMo ₁₂ O ₄₀) ₂ (TBA) ₄] ²⁻	C ₆₄ H ₁₄₄ Mo ₂₄ N ₄ O ₈₀ P ₂	2-	2307.05
		[(PMo ₁₂ O ₄₀) ₃ (TBA) ₆] ³⁻	C ₉₆ H ₂₁₆ Mo ₃₆ N ₆ O ₁₂₀ P ₃	3-	2307.05
		[(PMo ₁₂ O ₄₀) ₄ (TBA) ₈] ⁴⁻	C ₁₂₈ H ₂₈₈ Mo ₄₈ N ₈ O ₁₆₀ P ₄	4-	2307.05
		[(PMo ₁₂ O ₄₀) ₅ (TBA) ₁₀] ⁵⁻	C ₁₆₀ H ₃₆₀ Mo ₆₀ N ₁₀ O ₂₀₀ P ₅	5-	2307.05
[(PMo ₁₂ O ₄₀) ₆ (TBA) ₁₂] ⁶⁻	C ₁₉₂ H ₄₃₂ Mo ₇₂ N ₁₂ O ₂₄₀ P ₆	6-	2307.05		
[(PMo ₁₂ O ₄₀) ₆ (TBA) ₁₃] ⁵⁻	C ₂₀₈ H ₄₆₈ Mo ₇₂ N ₁₃ O ₂₄₀ P ₆	5-	2816.96		
PW ₁₂ O ₄₀	Keggin	[PW ₁₂ O ₄₀] ³⁻	O ₄₀ PW ₁₂	3-	959.02
		[(PW ₁₂ O ₄₀)(TBA)] ²⁻	C ₁₆ H ₃₆ NO ₄₀ PW ₁₂	2-	1559.76
		[(PW ₁₂ O ₄₀) ₂ (TBA) ₃] ³⁻	C ₄₈ H ₁₀₈ N ₃ O ₈₀ P ₂ W ₂₄	3-	2160.50
		[(PW ₁₂ O ₄₀) ₃ (TBA) ₅] ⁴⁻	C ₈₀ H ₁₈₀ N ₅ O ₁₂₀ P ₃ W ₃₆	4-	2460.87
		[(PW ₁₂ O ₄₀) _{2,4} TBA] ²⁻	C ₆₄ H ₁₄₄ N ₄ O ₈₀ P ₂ W ₂₄	2-	3361.98
		[(PW ₁₂ O ₄₀) _{3,6} TBA] ³⁻	C ₉₆ H ₂₁₆ N ₆ O ₁₂₀ P ₃ W ₃₆	3-	3361.98
		[(PW ₁₂ O ₄₀) _{4,8} TBA] ⁴⁻	C ₁₂₈ H ₂₈₈ N ₈ O ₁₆₀ P ₄ W ₄₈	4-	3361.98
		[(PW ₁₂ O ₄₀) _{5,10} TBA] ⁵⁻	C ₁₆₀ H ₃₆₀ N ₁₀ O ₂₀₀ P ₅ W ₆₀	5-	3361.98
[(PW ₁₂ O ₄₀) _{6,12} TBA] ⁶⁻	C ₁₉₂ H ₄₃₂ N ₁₂ O ₂₄₀ P ₆ W ₇₂	6-	3361.98		
W ₁₀ O ₃₂	Décaturgstate	[W ₁₀ O ₃₂] ⁴⁻	O ₃₂ W ₁₀	4-	587.60
		[W ₆ O ₁₉] ²⁻	O ₁₉ W ₆	2-	703.52
		[(W ₁₀ O ₃₂)H] ³⁻	HO ₃₂ W ₁₀	3-	783.80
		[(W ₁₀ O ₃₂)(C ₄ H ₉) ₁] ³⁻	C ₄ H ₉ O ₃₂ W ₁₀	3-	802.50
		[W ₇ O ₂₂] ²⁻	O ₂₂ W ₇	2-	819.44
		[(W ₁₀ O ₃₂)(TBA)] ³⁻	C ₁₆ H ₃₆ NO ₃₂ W ₁₀	3-	864.29
		[W ₈ O ₂₅] ²⁻	O ₂₅ W ₈	2-	935.36
		[(W ₁₀ O ₃₂) ₂ H] ²⁻	H ₂ O ₃₂ W ₁₀	2-	1176.21
		[W ₁₀ O ₃₂ (TBA) ₁ H] ²⁻	C ₁₆ H ₃₇ NO ₃₂ W ₁₀	2-	1296.94
[(W ₁₀ O ₃₂)(TBA) ₂] ²⁻	C ₃₂ H ₇₂ N ₂ O ₃₂ W ₁₀	2-	1417.66		

POM	Structure	Ion observé	Formule Brute	z	m/z moyen
P ₂ W ₁₈ O ₆₂	Dawson	[P ₂ W ₁₈ O ₆₂ +H] ⁵⁻	HO ₆₂ P ₂ W ₁₈	5-	872.81
		[(P ₂ W ₁₈ O ₆₂)(C ₄ H ₉)] ⁵⁻	C ₄ H ₉ O ₆₂ P ₂ W ₁₈	5-	884.04
		[(P ₂ W ₁₈ O ₆₂)(TBA)] ⁵⁻	C ₁₆ H ₃₆ NO ₆₂ P ₂ W ₁₈	5-	921.11
		[(P ₂ W ₁₈ O ₆₂)(H ₂)] ⁴⁻	H ₂ O ₆₂ P ₂ W ₁₈	4-	1091.27
		[(P ₂ W ₁₈ O ₆₂)(TBA)H] ⁴⁻	C ₁₆ H ₃₇ NO ₆₂ P ₂ W ₁₈	4-	1151.63
		[(P ₂ W ₁₈ O ₆₂)(TBA) ₂] ⁴⁻	C ₃₂ H ₇₂ N ₂ O ₆₂ P ₂ W ₁₈	4-	1212.00
		[(P ₂ W ₁₈ O ₆₂),H ₃] ³⁻	H ₃ O ₆₂ P ₂ W ₁₈	3-	1455.36
		[(P ₂ W ₁₈ O ₆₂)(TBA) ₂ H] ³⁻	C ₁₆ H ₃₈ NO ₆₂ P ₂ W ₁₈	3-	1535.85
		[(P ₂ W ₁₈ O ₆₂)(TBA) ₂ H] ³⁻	C ₃₂ H ₇₃ N ₂ O ₆₂ P ₂ W ₁₈	3-	1616.33
		[(P ₂ W ₁₈ O ₆₂)(TBA) ₃] ³⁻	C ₄₈ H ₁₀₈ N ₃ O ₆₂ P ₂ W ₁₈	3-	1696.82
		[(P ₂ W ₁₈ O ₆₂)(TBA) ₃ H] ²⁻	C ₄₈ H ₁₀₉ N ₃ O ₆₂ P ₂ W ₁₈	2-	2545.73
		[(P ₂ W ₁₈ O ₆₂)(TBA) ₄] ²⁻	C ₆₄ H ₁₄₄ N ₄ O ₆₂ P ₂ W ₁₈	2-	2666.46
		[(P ₂ W ₁₈ O ₆₂) ₂ (TBA) ₈] ⁴⁻	C ₁₂₈ H ₂₈₈ N ₈ O ₁₂₄ P ₄ W ₃₆	4-	2666.46
P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂	Dawson	[(P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂)(C ₄ H ₉) ₂ H ₂] ⁵⁻	C ₈ H ₂₀ Nb ₃ O ₆₂ P ₂ W ₁₅	5-	841.30
		[(P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂)(C ₄ H ₉) ₃ H] ⁵⁻	C ₁₂ H ₂₈ Nb ₃ O ₆₂ P ₂ W ₁₅	5-	852.52
		[(P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂)(TBA) ₁ H ₃] ⁵⁻	C ₁₆ H ₃₉ NNb ₃ O ₆₂ P ₂ W ₁₅	5-	867.15
		[(P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂)(TBA) ₂ H ₂] ⁵⁻	C ₃₂ H ₇₄ N ₂ Nb ₃ O ₆₂ P ₂ W ₁₅	5-	915.44
		[(P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂)H ₅] ⁴⁻	H ₅ Nb ₃ O ₆₂ P ₂ W ₁₅	4-	1023.82
		[(P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂)(TBA) ₁ H ₄] ⁴⁻	C ₁₆ H ₄₀ NNb ₃ O ₆₂ P ₂ W ₁₅	4-	1084.19
		[(P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂)(TBA) ₁ (C ₄ H ₉) ₁ H ₃] ⁴⁻	C ₂₀ H ₄₈ NNb ₃ O ₆₂ P ₂ W ₁₅	4-	1098.22
		[(P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂)(TBA) ₂ H ₃] ⁴⁻	C ₃₂ H ₇₅ N ₂ Nb ₃ O ₆₂ P ₂ W ₁₅	4-	1144.55
		[(P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂)(TBA) ₂ (C ₄ H ₉) ₁ H ₂] ⁴⁻	C ₃₆ H ₈₃ N ₂ Nb ₃ O ₆₂ P ₂ W ₁₅	4-	1158.58
		[(P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂)(TBA) ₃ H ₂] ⁴⁻	C ₄₈ H ₁₁₀ N ₃ Nb ₃ O ₆₂ P ₂ W ₁₅	4-	1205.92
		[(P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂)(TBA) ₃ (C ₄ H ₉) ₁ H ₁] ⁴⁻	C ₅₂ H ₁₁₈ N ₃ Nb ₃ O ₆₂ P ₂ W ₁₅	4-	1219.94
		[(P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂)(TBA) ₄ H ₁] ⁴⁻	C ₆₄ H ₁₄₅ N ₄ Nb ₃ O ₆₂ P ₂ W ₁₅	4-	1265.28
		[(P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂)(TBA) ₄ (C ₄ H ₉) ₁] ⁴⁻	C ₆₈ H ₁₅₃ N ₄ Nb ₃ O ₆₂ P ₂ W ₁₅	4-	1279.31
		[(P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂)(TBA) ₁ H ₅] ³⁻	C ₁₆ H ₄₁ NNb ₃ O ₆₂ P ₂ W ₁₅	3-	1446.92
		[(P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂)(TBA) ₁ (C ₄ H ₉) ₁ H ₄] ³⁻	C ₂₀ H ₄₉ NNb ₃ O ₆₂ P ₂ W ₁₅	3-	1464.62
		[(P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂)(TBA) ₂ H ₄] ³⁻	C ₃₂ H ₇₆ N ₂ Nb ₃ O ₆₂ P ₂ W ₁₅	3-	1526.41
		[(P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂)(TBA) ₂ (C ₄ H ₉) ₁ H ₃] ³⁻	C ₃₆ H ₈₄ N ₂ Nb ₃ O ₆₂ P ₂ W ₁₅	3-	1545.11
		[(P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂)(TBA) ₃ H ₃] ³⁻	C ₄₈ H ₁₁₁ N ₃ Nb ₃ O ₆₂ P ₂ W ₁₅	3-	1606.89
		[(P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂)(TBA) ₃ (C ₄ H ₉) ₁ H ₂] ³⁻	C ₅₂ H ₁₁₉ N ₃ Nb ₃ O ₆₂ P ₂ W ₁₅	3-	1625.59
		[(P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂)(TBA) ₄ H ₂] ³⁻	C ₆₄ H ₁₄₆ N ₄ Nb ₃ O ₆₂ P ₂ W ₁₅	3-	1687.38
		[(P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂)(TBA) ₄ (C ₄ H ₉) ₁ H ₁] ³⁻	C ₆₈ H ₁₅₄ N ₄ Nb ₃ O ₆₂ P ₂ W ₁₅	3-	1706.08
		[(P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂)(TBA) ₅ H ₁] ³⁻	C ₈₀ H ₁₈₁ N ₅ Nb ₃ O ₆₂ P ₂ W ₁₅	3-	1767.86
		[(P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂)(TBA) ₅ (C ₄ H ₉)] ³⁻	C ₈₄ H ₁₈₉ N ₅ Nb ₃ O ₆₂ P ₂ W ₁₅	3-	1786.56
		[(P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂)(TBA) ₆] ³⁻	C ₉₆ H ₂₁₆ N ₆ Nb ₃ O ₆₂ P ₂ W ₁₅	3-	1848.35
		[(P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂)(TBA) ₂ H ₅] ²⁻	C ₃₂ H ₇₇ N ₂ Nb ₃ O ₆₂ P ₂ W ₁₅	2-	2290.11
		[(P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂)(TBA) ₂ (C ₄ H ₉) ₁ H ₄] ²⁻	C ₃₆ H ₈₅ N ₂ Nb ₃ O ₆₂ P ₂ W ₁₅	2-	2318.17
		[(P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂)(TBA) ₃ H ₄] ²⁻	C ₄₈ H ₁₁₂ N ₃ Nb ₃ O ₆₂ P ₂ W ₁₅	2-	2410.84
		[(P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂)(TBA) ₃ (C ₄ H ₉) ₁ H ₃] ²⁻	C ₅₂ H ₁₂₀ N ₃ Nb ₃ O ₆₂ P ₂ W ₁₅	2-	2438.89
		[(P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂)(TBA) ₄ H ₃] ²⁻	C ₆₄ H ₁₄₇ N ₄ Nb ₃ O ₆₂ P ₂ W ₁₅	2-	2531.57
		[(P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂)(TBA) ₄ (C ₄ H ₉) ₁ H ₂] ²⁻	C ₆₈ H ₁₅₅ N ₄ Nb ₃ O ₆₂ P ₂ W ₁₅	2-	2559.62
		[(P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂)(TBA) ₅ H ₂] ²⁻	C ₈₀ H ₁₈₂ N ₅ Nb ₃ O ₆₂ P ₂ W ₁₅	2-	2652.30
		[(P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂)(TBA) ₅ (C ₄ H ₉) ₁ H ₁] ²⁻	C ₈₄ H ₁₉₀ N ₅ Nb ₃ O ₆₂ P ₂ W ₁₅	2-	2680.35
		[(P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂)(TBA) ₆ H ₁] ²⁻	C ₉₆ H ₂₁₇ N ₆ Nb ₃ O ₆₂ P ₂ W ₁₅	2-	2773.03
[(P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂)(TBA) ₆ (C ₄ H ₉) ₁] ²⁻	C ₁₀₀ H ₂₂₅ N ₆ Nb ₃ O ₆₂ P ₂ W ₁₅	2-	2801.08		

Références

- (1) Smith, R. D.; Light-Wahl, K. J. The Observation of Non-Covalent Interactions in Solution by Electrospray Ionization Mass Spectrometry: Promise, Pitfalls and Prognosis. *Biol. Mass Spectrom.* **1993**, 22 (9), 493–501.

*Chapitre 5 : Spectrométrie de mobilité ionique des polyoxométallates
standards*

Chapitre 5. Spectrométrie de mobilité ionique des polyoxométallates standards

Comme nous avons pu le voir dans la partie bibliographique, il existe très peu d'étalons pour la spectrométrie de mobilité ionique en mode d'ionisation négative à ce jour. Les POM se trouvent être des composés pouvant être facilement ionisés, chargés négativement et aux structures robustes et compactes, c'est pourquoi nous les proposons dans ce chapitre comme des candidats pour la spectrométrie de mobilité ionique, au travers d'une étude des ions issus des six POM de la partie précédente.

Nous présenterons dans une première partie la détermination des sections efficaces de collisions (CCS) de polyoxométallates standards par spectrométrie de mobilité ionique en tube de dérive (DTIMS) dans l'azote. Pour cela, nous avons effectué la mesure des temps de dérive de chaque ion POM à différentes valeurs de champ électrique, afin de déterminer leur valeur de mobilité ionique K , puis de calculer leur mobilité ionique réduite K_0 et leur $^{DT}CCS(N_2)$ en utilisant l'équation de Mason-Schamp. Nous proposons ainsi une gamme de $^{DT}CCS(N_2)$ d'ions POM standards, qui pourront être utilisées pour l'étalonnage de la cellule TWIMS de notre appareil de laboratoire.

De manière similaire, nous avons déterminé dans la deuxième partie de ce chapitre les CCS de polyoxométallates standards par DTIMS dans l'hélium, et avons déterminé de la même manière une gamme de $^{DT}CCS(He)$ d'ions POM standards, également proposées pour l'étalonnage de la cellule TWIMS de notre appareil de laboratoire.

Dans une troisième partie, nous comparons les valeurs de $^{DT}CCS(He)$ à des valeurs de $^{DT}CCS(He)$ récemment publiées dans la littérature, ainsi que les $^{DT}CCS(He)$ et $^{DT}CCS(N_2)$ entre elles, afin de mettre en évidence la présence de corrélations selon le gaz tampon utilisé.

I. Sections efficace de collision expérimentales de polyoxométallates standards dans l'azote

Comme vu dans le chapitre II, les CCS peuvent être déterminées en DTIMS à partir de la mesure des temps de dérive à différentes valeurs de champ électrique. Ces valeurs seront notées par la suite ^{DT}CCS .

Dans notre cas, nous avons mesuré les temps de dérive de chaque ion POM à cinq tensions différentes (8 kV, 9 kV, 10 kV, 11 kV et 12 kV) sur un spectromètre hybride muni d'un tube de dérive et utilisant l'azote comme gaz tampon à une pression de 1000 mbar.

Les expériences ont été menées à deux températures différentes (30.7 °C et 59.9 °C) afin de juger de l'influence de cette dernière. La figure V.1 (a) montre par exemple les temps de dérive de l'ion $[PW_{12}O_{40},TBA]^{2-}$ (m/z 1559) à 30 °C aux cinq valeurs de tensions différentes.

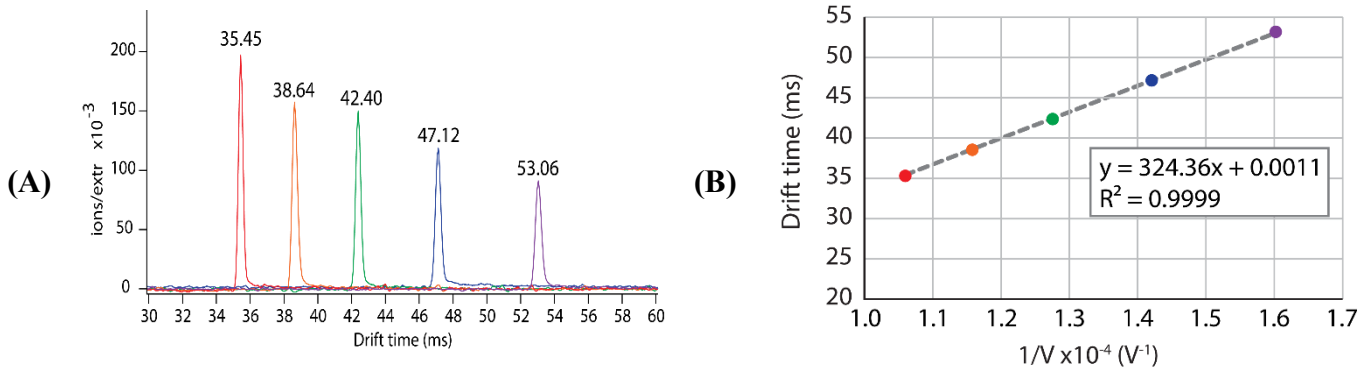


Figure V.1 : (A) Spectres DTIMS dans l'azote de l'ion $[PW_{12}O_{40},TBA]^{2-}$ (m/z 1559) à différentes tensions. Rouge : 12 kV, orange : 11 kV, vert : 10 kV, bleu : 9 kV et violet : 8 kV. (B) Temps de dérive en fonction de $1/V$ de l'ion $[PW_{12}O_{40},TBA]^{2-}$ (m/z 1559). Les points de couleur représentent les différentes tensions (rouge : 12 kV, orange : 11 kV, vert : 10 kV, bleu : 9 kV et violet : 8 kV).

La figure V.1 (B) montre la droite t_D en fonction de $1/V$ provenant des temps de dérive du même ion $[PW_{12}O_{40},TBA]^{2-}$ (m/z 1559) que la figure V.1 (A). Il est possible de déterminer la valeur de mobilité ionique K de l'ion à partir de la pente de cette droite (figure V.1 (B)), et d'en déduire la mobilité ionique réduite K_0 et sa $^{DT}CCS(N_2)$ en utilisant l'équation de Mason-Schamp.

Les droites t_D en fonction de $1/V$ des différents ions étudiés en DTIMS-MS à partir des six POM étalons sont données en annexe. Nous obtenons par exemple une valeur de mobilité K pour l'ion $[PW_{12}O_{40}+TBA]^{2-}$ de $1.156 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 30.7°C à partir de la figure V.1 (B).

Nous pouvons également signaler que toutes les droites t_D en fonction de $1/V$ obtenues à partir des différents ions POM présentent des coefficients de détermination supérieurs ou égaux à 0.999, indiquant une très bonne linéarité des temps de dérive.

Les valeurs de $^{DT}CCS(N_2)$ pour les ions $[POM, xTBA, yH]^{n-(x+y)-}$, avec n la charge du POM seul, x le nombre de contre-ion TBA^+ et y le nombre de protons H^+ , en azote sont répertoriées dans le tableau V.2. Nous avons effectué ces mesures de ^{DT}CCS à deux températures différentes (30.7°C et 59.9°C) afin de voir l'influence de cette dernière.

Si l'on compare les largeurs de pic à mi-hauteur et les intensités de différents ions avec et sans contre-ion TBA^+ selon les différences de potentiel utilisés (tableau V.1), nous pouvons voir que les FWHM des ions restent uniformes quel que soit la valeur de différence de potentiel (par exemple l'ion $Mo_6O_{19}^{2-}$ a des FWHM de 0.32 ms, 0.30 ms, 0.37 ms, 0.28 ms et 0.30 ms aux différences de potentiel respectives 8 kV, 9 kV, 10 kV, 11 kV et 12 kV). Ces valeurs de

FWHM correspondent à un pouvoir de résolution de 75 à 130, et nous permettent de considérer qu'il n'existe qu'une seule conformation possible pour les différents ions POM étudiés, puisque les pouvoirs de résolution restent du même ordre de grandeur que ce soit pour le POM seul ou en présence d'un ou plusieurs contre-ion(s) TBA⁺.

Les intensités restent quant à elle dans le même ordre de grandeur. Classiquement, il y a une intensité de signal légèrement plus élevée pour des différences de potentiel élevées, comme par exemple pour l'ion [PMo₁₂O₄₀,TBA]²⁻, où nous passons d'une intensité de 97 à 8 kV, à une intensité de 248 à 12 kV.

Tableau V.1 : Récapitulatif des temps de dérive (t_D), largeur de pic à mi-hauteur (FWHM) et intensité des ions [Mo₆O₁₉]²⁻ ; [PMo₁₂O₄₀,TBA]²⁻ ; [PW₁₂O₄₀,TBA]²⁻ ; [W₁₀O₃₂,2TBA]²⁻ et [P₂W₁₈O₆₂,3TBA]³⁻ aux cinq différentes tensions dans l'azote.

Ion	m/z	z	Tension (kV)	t_D (ms)	FWHM (ms)	Intensité (unité arbitraire)
[Mo ₆ O ₁₉] ²⁻	439.8	2	8 kV	34.56	0.32	1090.0
			9 kV	30.76	0.30	1370.0
			10 kV	27.83	0.37	1200.0
			11 kV	25.43	0.28	1570.0
			12 kV	23.65	0.30	1890.0
[PMo ₁₂ O ₄₀ ,TBA] ²⁻	607.4	2	8 kV	52.92	0.41	96.8
			9 kV	47.10	0.48	98.3
			10 kV	42.30	0.34	164.0
			11 kV	38.53	0.32	205.0
			12 kV	35.41	0.31	248.0
[PW ₁₂ O ₄₀ ,TBA] ²⁻	959.0	2	8 kV	53.06	0.42	89.4
			9 kV	47.13	0.38	116.0
			10 kV	42.40	0.35	146.0
			11 kV	38.65	0.37	156.0
			12 kV	35.45	0.31	197.0
[W ₁₀ O ₃₂ ,2TBA] ²⁻	1417.7	2	8 kV	58.70	0.44	5.5
			9 kV	52.15	0.43	9.5
			10 kV	46.97	0.35	8.1
			11 kV	42.82	0.35	15.6
			12 kV	39.42	0.33	22.6
[P ₂ W ₁₈ O ₆₂ ,3TBA] ³⁻	1696.8	3	8 kV	53.18	0.41	12.4
			9 kV	47.37	0.52	10.8
			10 kV	42.53	0.34	12.0
			11 kV	38.79	0.32	31.0
			12 kV	35.69	0.30	43.9

Tableau V.2 : Liste des valeurs de mobilité ionique K (en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et des valeurs de ${}^{\text{DT}}\text{CCS}(\text{N}_2)$ (en \AA^2) obtenues à partir des six POM étalons dans l'azote, à deux températures différentes (30.7°C et 59.9°C) ; les valeurs en italiques n'ont pas été utilisées pour les étalonnages TWIMS ultérieurs ; * les ions du POM $\text{P}_2\text{Nb}_3\text{W}_{15}\text{O}_{62}$ en gras et italique n'ont pas été utilisés pour les étalonnages TWIMS mais ont servis pour mesurer les erreurs relatives sur l'estimation des CCS résultantes de l'étalonnage.

POM	Structure	Ion observé	m/z	z	30.7°C		59.9°C	
					K_0 ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	${}^{\text{DT}}\text{CCS}(\text{N}_2)$ (\AA^2)	K_0 ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	${}^{\text{DT}}\text{CCS}(\text{N}_2)$ (\AA^2)
TBA ₂ Mo ₆ O ₁₉	Lindqvist	[Mo ₆ O ₁₉] ²⁻	439.79	2	1.86	220	1.80	217
		[Mo ₆ O ₁₉ +TBA] ⁻	1122.04	1	0.77	263	0.76	254
TBA ₄ W ₁₀ O ₃₂	Décatungstate	<i>[W₁₀O₃₂+H]³⁻</i>	<i>784.47</i>	<i>3</i>	<i>1.81</i>	<i>335</i>	<i>1.80</i>	<i>322</i>
		[W ₁₀ O ₃₂ +TBA] ³⁻	864.29	3	1.55	391	1.54	376
		<i>[W₁₀O₃₂+2H]²⁻</i>	<i>1176.21</i>	<i>2</i>	<i>1.52</i>	<i>266</i>	<i>1.50</i>	<i>257</i>
		[W ₁₀ O ₃₂ +TBA+H] ²⁻	1296.94	2	1.23	327	1.21	319
		<i>[W₁₀O₃₂+2TBA]²⁻</i>	<i>1417.66</i>	<i>2</i>	<i>1.05</i>	<i>383</i>	<i>1.03</i>	<i>375</i>
TBA ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	Keggin	[PMo ₁₂ O ₄₀] ³⁻	607.38	3	1.77	343	1.75	331
		[PMo ₁₂ O ₄₀ +TBA] ²⁻	1032.30	2	1.16	348	1.13	340
TBA ₃ PW ₁₂ O ₄₀	Keggin	[PW ₁₂ O ₄₀] ³⁻	959.02	3	1.79	337	1.75	331
		[PW ₁₂ O ₄₀ +TBA] ²⁻	1559.76	2	1.16	349	1.13	341
TBA ₆ P ₂ W ₁₈ O ₆₂	Dawson	<i>[P₂W₁₈O₆₂+H]⁵⁻</i>	<i>872.81</i>	<i>5</i>	<i>1.80</i>	<i>560</i>	<i>1.80</i>	<i>534</i>
		<i>[P₂W₁₈O₆₂+TBA]⁵⁻</i>	<i>921.11</i>	<i>5</i>	<i>1.68</i>	<i>598</i>	<i>1.68</i>	<i>571</i>
		[P ₂ W ₁₈ O ₆₂ +2H] ⁴⁻	1091.27	4	1.74	462	1.74	442
		<i>[P₂W₁₈O₆₂+TBA+H]⁴⁻</i>	<i>1151.63</i>	<i>4</i>	<i>1.59</i>	<i>507</i>	<i>1.58</i>	<i>486</i>
		[P ₂ W ₁₈ O ₆₂ +2TBA] ⁴⁻	1212.00	4	1.46	550	1.46	527
		[P ₂ W ₁₈ O ₆₂ +TBA+2H] ³⁻	1535.85	3	1.38	438	1.35	427
		[P ₂ W ₁₈ O ₆₂ +2TBA+H] ³⁻	1616.33	3	1.26	481	1.23	469
		<i>[P₂W₁₈O₆₂+3TBA]³⁻</i>	<i>1696.82</i>	<i>3</i>	<i>1.16</i>	<i>520</i>	<i>1.14</i>	<i>506</i>
TBA ₉ P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ *	Dawson	<i>[P₂Nb₃W₁₅O₆₂+5H]⁴⁻</i>	<i>1023.83</i>	<i>4</i>	<i>1.72</i>	<i>469</i>	-	-
		<i>[P₂Nb₃W₁₅O₆₂+TBA+4H]⁴⁻</i>	<i>1084.19</i>	<i>4</i>	<i>1.57</i>	<i>513</i>	-	-
		<i>[P₂Nb₃W₁₅O₆₂+2TBA+3H]⁴⁻</i>	<i>1144.55</i>	<i>4</i>	<i>1.46</i>	<i>552</i>	-	-
		<i>[P₂Nb₃W₁₅O₆₂+3TBA+2H]⁴⁻</i>	<i>1204.92</i>	<i>4</i>	<i>1.37</i>	<i>589</i>	-	-
		<i>[P₂Nb₃W₁₅O₆₂+TBA+5H]³⁻</i>	<i>1445.92</i>	<i>3</i>	<i>1.37</i>	<i>440</i>	-	-
		<i>[P₂Nb₃W₁₅O₆₂+2TBA+4H]³⁻</i>	<i>1526.41</i>	<i>3</i>	<i>1.25</i>	<i>483</i>	-	-
		<i>[P₂Nb₃W₁₅O₆₂+3TBA+3H]³⁻</i>	<i>1606.89</i>	<i>3</i>	<i>1.15</i>	<i>523</i>	-	-

La présence de séries d'ions avec différents nombres de contre ions TBA^+ , nous a permis d'observer l'effet de l'ajout de contre-ion TBA^+ au cluster POM sur la CCS.

A l'état de charge 4- par exemple, nous avons observé une augmentation de 45 \AA^2 entre les ions $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}, 2\text{H}]^{4-}$ (462 \AA^2) et $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}, \text{TBA}, \text{H}]^{4-}$ (507 \AA^2). A l'état de charge 3-, nous avons également une augmentation de 43 \AA^2 entre les ions $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}, \text{TBA}, 2\text{H}]^{3-}$ (438 \AA^2) et $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}, 2\text{TBA}, \text{H}]^{3-}$ (481 \AA^2), puis une augmentation de 43 \AA^2 entre $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}, 2\text{TBA}, \text{H}]^{3-}$ (481 \AA^2) et $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}, 3\text{TBA}]^{3-}$ (520 \AA^2) (carrés violet et jaune sur la figure V.2).

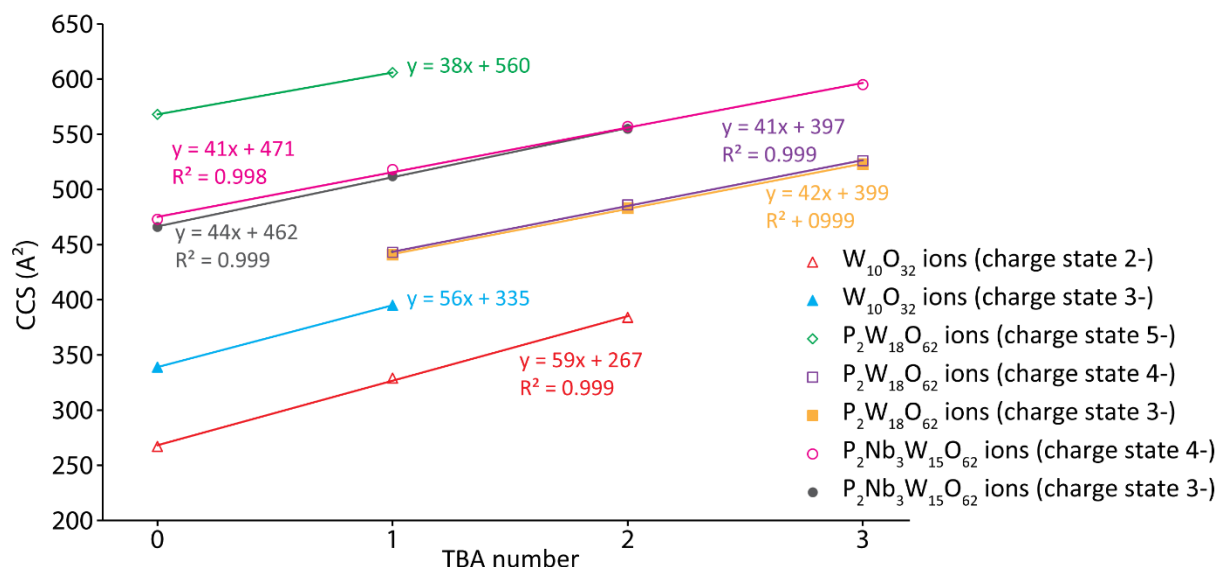


Figure V.2 : $^{\text{DT}}\text{CCS}(\text{N}_2)$ en fonction du nombre de TBA pour les ions POM. Triangles : Ions du POM $\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ (état de charge 2-); Triangles remplis : Ions du POM $\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ (état de charge 3-); Carrés : $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ POM ions (état de charge 3-); Carrés remplis : $\text{P}_2\text{Nb}_3\text{W}_{15}\text{O}_{62}$ POM ions (état de charge 3-); Cercles : $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ POM ions (état de charge 4-); Cercles remplis : $\text{P}_2\text{Nb}_3\text{W}_{15}\text{O}_{62}$ POM ions (état de charge 4-); Diamant : $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ POM ions (état de charge 5-).

Cette valeur d'environ 40 à 45 \AA^2 pour le contre-ion TBA^+ est très différente de la valeur de $^{\text{DT}}\text{CCS}(\text{N}_2)$ du contre-ion seul qui est de 166 \AA^2 , mais cela semble cohérent d'un point de vue géométrique, la valeur de CCS d'un adduit étant inférieure à la somme de ses différentes parties, et l'état de charge élevé du cluster peut également jouer un rôle significatif.

Par ailleurs, nous pouvons également signaler une faible variation de la CCS d'ions à différents états de charge malgré l'ajout d'un TBA, tel par exemple les ions $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ (337 \AA^2) et $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}, \text{TBA}]^{2-}$ (349 \AA^2), ou les ions $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ (343 \AA^2) et $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}, \text{TBA}]^{2-}$ (349 \AA^2). On observe même une diminution de la CCS entre les ions $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}, \text{TBA}]^{3-}$ (391 \AA^2) et $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}, \text{TBA}, \text{H}]^{2-}$ (327 \AA^2) malgré le même nombre de contre-ions TBA^+ au sein du cluster, mais un état de charge différent.

Par ailleurs, nous observons des valeurs de CCS inférieures à 60°C par rapport à 30°C pour tous les ions (3% en moyenne). Cette influence de la température se retrouve dans l'équation

de Revercomb et Mason (équation V.1), ou une augmentation de la température au sein du dénominateur aura pour conséquence de diminuer la valeur de la CCS.

$$\Omega = \frac{3}{16} \times \frac{z \times e}{N_0 \times \sqrt{\mu}} \times \left(\frac{2\pi}{k_B T} \right)^{1/2} \times \frac{1}{K_0} \quad \text{Équation (V.1)}$$

La température a également un effet sur les vitesses d'impact des molécules de gaz qui vont venir percuter l'analyte. Cela est mis en évidence dans les équations servant à calculer les CCS théoriques des ions, comme par exemple dans l'équation (V.2) de la méthode TM de MOBCAL, ou le deuxième terme correspond à l'ensemble des vitesses d'impact de la molécule de gaz tampon. Une température plus élevée fournira d'avantage d'énergie cinétique aux atomes de gaz tampon ce qui entraîne des collisions d'énergie plus élevée qui ont tendance à faire diminuer la CCS.

$$\Omega_{moyenne} = \frac{1}{4\pi^2} \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^\pi d\varphi \sin \varphi \int_0^{2\pi} d\gamma \frac{\pi}{8} \times \left(\frac{\mu}{k_B T} \right)^3 \int_0^\infty dg e^{-\mu g^2 / 2k_B T} g^5 \times \int_0^\infty db 2b(1 - \cos \chi(\theta, \varphi, \gamma, g, b))$$

Moyenne de toutes les rotations de l'ion

Moyenne de toutes les vitesses d'impact

Transfert d'impulsion

Équation (V.2)

II. Sections efficace de collision expérimentales de polyoxométallates standards dans l'hélium

Nous avons ensuite analysé les mêmes POM étalons, en collaboration avec le Dr. Frédéric Rosu et le Pr. Valérie Gabelica (Université de Bordeaux, France) sur un spectromètre hybride DTIMS-MS afin de déterminer les sections efficaces de collisions des ions POM dans l'hélium. D'une manière tout à fait similaire au paragraphe précédent, la mesure des temps de dérive à différentes valeurs de champ électrique nous a permis de tracer les courbes $t_D = f(1/V)$ et de déterminer les valeurs de mobilité ionique K des ions POM à partir de la pente de la droite (figure V.3).

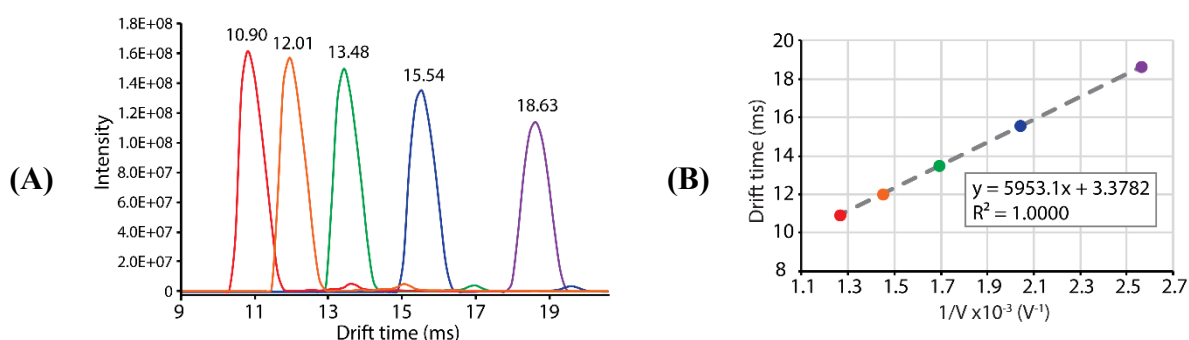


Figure V.3 : (A) Spectres DTIMS dans l'hélium de l'ion $[PW_{12}O_{40}, TBA]^{2-}$ (m/z 1559) à différentes tensions. Rouge : 790 V, orange : 690 V, vert : 590 V, bleu : 490 V et violet : 390 V. (B) Temps de dérive en fonction de $1/V$ de l'ion $[PW_{12}O_{40}, TBA]^{2-}$ (m/z 1559). Les points de couleur représentent les différentes tensions (rouge : 790 V, orange : 690 V, vert : 590V, bleu : 490 V et violet : 390 V).

Le tableau V.3 compare les temps de dérive (t_D), les largeurs de pics à mi-hauteur ($FWHM$) et les intensités des pics IMS de quelques ions ($[Mo_6O_{19}]^{2-}$; $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$; $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$; $[W_{10}O_{32}, 2TBA]^{2-}$; $[P_2W_{18}O_{62}, 3TBA]^{3-}$) aux cinq tensions utilisées pour tracer les droites $t_D = f(1/V)$ dans l'hélium.

Si l'on compare les largeurs de pic à mi-hauteur et les intensités de différents ions avec et sans contre-ion TBA^+ selon les tensions utilisés (tableau V.3), nous pouvons voir que les $FWHM$ des ions restent uniformes quelle que soit la tension (par exemple l'ion $Mo_6O_{19}^{2-}$ a des $FWHM$ de 0.77 ms, 0.76 ms, 0.77 ms, 0.79 ms et 0.80 ms aux tensions respectives 390 V, 490 V, 590 V, 690 V et 790 V). Ces valeurs de $FWHM$ correspondent à des pouvoirs de résolution de l'ordre de 7 à 36 et nous permettent d'établir que similairement à l'hélium, les POM ne possèdent qu'une seule conformation dans l'azote. Les intensités restent quant à elle dans le même ordre de grandeur. Comme attendu, il y a une intensité de signal légèrement plus élevée lors de l'augmentation de la tension, comme par exemple pour l'ion $[PMo_{12}O_{40}, TBA]^{2-}$, où nous passons d'une intensité de $1.46 \cdot 10^8$ à 390 V, à une intensité de $1.93 \cdot 10^8$ à 790 V.

Tableau V.3 : Comparaison des temps de dérive (t_D), largeur de pic à mi-hauteur (FWHM) et intensité des ions $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$; $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40},\text{TBA}]^{3-}$; $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40},\text{TBA}]^{3-}$; $[\text{W}_{10}\text{O}_{32},2\text{TBA}]^{2-}$ et $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62},3\text{TBA}]^{3-}$ aux cinq différentes tensions dans l'hélium.

Ion	m/z	z	Tension (V)	t_D (ms)	FWHM (ms)	Intensité (unité arbitraire $\times 10^6$)
$[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$	439.8	2	390 V	9.06	0.77	220.0
			490 V	7.62	0.76	316.0
			590 V	6.67	0.77	350.0
			690 V	5.99	0.79	382.0
			790 V	5.48	0.80	367.0
$[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40},\text{TBA}]^{2-}$	1032.3	2	390 V	18.67	0.88	146.0
			490 V	15.62	0.85	163.0
			590 V	13.59	0.86	184.0
			690 V	12.12	0.86	190.0
			790 V	11.03	0.87	193.0
$[\text{PW}_{12}\text{O}_{40},\text{TBA}]^{2-}$	1559.8	2	390 V	18.63	0.78	119.0
			490 V	15.54	0.74	140.0
			590 V	13.48	0.71	153.0
			690 V	12.01	0.71	161.0
			790 V	10.90	0.71	165.0
$[\text{W}_{10}\text{O}_{32},2\text{TBA}]^{2-}$	1417.7	2	390 V	21.51	0.60	1.7
			490 V	17.93	0.53	2.1
			590 V	15.56	0.49	2.2
			690 V	13.90	0.47	2.5
			790 V	12.66	0.46	2.6
$[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62},3\text{TBA}]^{3-}$	1696.8	3	390 V	19.86	0.69	4.2
			490 V	16.58	0.58	5.0
			590 V	14.38	0.51	6.1
			690 V	12.79	0.46	7.7
			790 V	11.61	0.44	9.1

Si l'on compare les FWHM mesurées dans l'azote issues de l'appareil TOFWerk (tableau V.1), et celles mesurées dans l'hélium sur l'appareil Agilent (tableau V.3), nous pouvons voir que toutes les FWHM des ions sont inférieures pour les mesures effectuées sur l'appareil TOFWerk dans l'azote. Ces différences de FWHM peuvent s'expliquer par la résolution propre à chaque appareil, qui ont des pressions et différences de potentiel très différentes.

Les intensités et rapports signal sur bruit sont cependant bien plus élevées sur l'appareil Agilent, essentiellement en raison des *ions funnels* permettant de refocaliser les ions de manière efficace.

Une fois les temps de dérive mesurés, la mobilité ionique réduite K_0 et la $^{DT}\text{CCS}(\text{He})$ sont ensuite déterminées en utilisant l'équation de Mason-Schamp. Dans notre cas, les temps de dérive de chaque ion sont mesurés à cinq tensions différentes (390 V, 490 V, 590 V, 690 V, 790 V).

Les analyses ont été menées à une température de 23.25°C et une pression de 3.894 Torr, avec de légères variations durant l'analyse et d'un composé à l'autre (inférieures à 0.1% pour la pression et 0.4% pour la température).

Nous obtenons par exemple pour l'ion $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40},\text{TBA}]^{2-}$ une valeur de mobilité réduite K dans l'hélium de $1.025 \times 10^{-1} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et une valeur de $^{\text{DT}}\text{CCS}(\text{He})$ de 222 \AA^2 .

Nous avons de plus analysé les POM dans l'hélium à deux valeurs différentes de *fragmentor* (350 V et 600 V). Ce terme employé par Agilent, décrit une pièce à la sortie du capillaire qui est mise sous tension (*cf.* partie bibliographie).

La variation de ce paramètre influence principalement le transfert des ions de la source d'ions aux premier guides d'ions. Modifier la valeur du *fragmentor* aura pour but de maximiser la transmission des ions ou de minimiser l'énergie des collisions susceptibles d'entraîner des dissociations ou des changements de conformation des ions². Nous avons par exemple observé que de nombreux ions hautement chargés (supérieures à l'état de charge 3-) sont absents à 600V en raison de la fragmentation de ces espèces avant leur passage dans le tube de dérive.

Les valeurs de mobilité K_0 et de $^{\text{DT}}\text{CCS}(\text{He})$ pour les ions $[\text{POM}, x\text{TBA}, y\text{H}]^{[n-(x+y)]-}$, avec n la charge du POM seul, x le nombre de contre-ion TBA^+ et y le nombre de protons H^+ , en hélium sont répertoriées dans les tableau V.4 et tableau V.5.

Les valeurs de $^{\text{DT}}\text{CCS}(\text{He})$ qui serviront à l'étalonnage du TWIMS sont regroupées dans le tableau V.4. Dans le Tableau V.5 sont répertoriées les valeurs de $^{\text{DT}}\text{CCS}(\text{He})$ d'ions moins simples tels les ions issus d'agrégats non spécifiques et des ions fragments dont les valeurs de $^{\text{DT}}\text{CCS}(\text{He})$ nous sont apparues moins fiables.

En effet, les valeurs de $^{\text{DT}}\text{CCS}(\text{He})$ des agrégats $[(\text{Mo}_6\text{O}_{19})_8(\text{TBA})_{12}]^{4-}$, $[(\text{Mo}_6\text{O}_{19})_4(\text{TBA})_6]^{2-}$, $[(\text{Mo}_6\text{O}_{19})_7(\text{TBA})_{11}]^{3-}$ (a) et de l'ion $[\text{W}_7\text{O}_{22}]^{2-}$ présentent des écarts relatifs très élevés entre les $^{\text{DT}}\text{CCS}(\text{He})$ aux deux valeurs de *fragmentor*. Il s'agit d'ions pour lesquels les processus de fragmentation en phase gazeuse influencent la valeur de CCS.

Si l'on observe à présent la valeur de $^{\text{DT}}\text{CCS}(\text{He})$ des ions POM issus de $\text{TBA}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ et $\text{TBA}_9\text{P}_2\text{Nb}_3\text{W}_{15}\text{O}_{62}$ en fonction du nombre de contre-ion TBA^+ , nous pouvons voir une augmentation en fonction du nombre de contre-ion TBA^+ , de façon similaire à ce que nous avons observé dans l'hélium.

Par exemple, pour les ions du POM $\text{P}_2\text{Nb}_3\text{W}_{15}\text{O}_{62}$ à l'état de charge 3-, nous observons une augmentation de 46 \AA^2 entre les ions $[\text{P}_2\text{Nb}_3\text{W}_{15}\text{O}_{62},\text{TBA},5\text{H}]^{3-}$ (272 \AA^2) et $[\text{P}_2\text{Nb}_3\text{W}_{15}\text{O}_{62},2\text{TBA},4\text{H}]^{3-}$ (318 \AA^2), de 40 \AA^2 entre les ions $[\text{P}_2\text{Nb}_3\text{W}_{15}\text{O}_{62},2\text{TBA},4\text{H}]^{3-}$ (318 \AA^2) et $[\text{P}_2\text{Nb}_3\text{W}_{15}\text{O}_{62},3\text{TBA},3\text{H}]^{3-}$ (358 \AA^2), de 32 \AA^2 entre les ions $[\text{P}_2\text{Nb}_3\text{W}_{15}\text{O}_{62},3\text{TBA},3\text{H}]^{3-}$ (358 \AA^2) et $[\text{P}_2\text{Nb}_3\text{W}_{15}\text{O}_{62},4\text{TBA},2\text{H}]^{3-}$ (390 \AA^2), de 34 \AA^2 entre les ions

$[P_2Nb_3W_{15}O_{62},4TBA,2H]^{3-}$ (390 \AA^2) et $[P_2Nb_3W_{15}O_{62},5TBA,H]^{3-}$ (424 \AA^2), et de 28 \AA^2 entre les ions $[P_2Nb_3W_{15}O_{62},5TBA,H]^{3-}$ (424 \AA^2) et $[(P_2Nb_3W_{15}O_{62},6TBA)]^{3-}$ (452 \AA^2).

Cette augmentation, qui diminue légèrement entre chaque ajout de TBA^+ est très différente de la valeur de $^{DT}CCS(He)$ du contre-ion TBA^+ seul dans l'hélium, qui est de 111 \AA^2 , mais cela semble cohérent d'un point de vue géométrique, la valeur de CCS d'un adduit étant inférieure à la somme de ses différentes parties, l'état de charge élevé du cluster pouvant jouer un rôle significatif, et d'autant plus que nous avons observé ce même phénomène dans l'azote.

Tableau V.4 : Liste des valeurs de mobilité ionique réduite K_0 (en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et des valeurs de $^{DT}CCS(He)$ (en \AA^2) obtenues à partir des quatre POM étalons dans l'hélium, à deux valeurs de *fragmentor* différentes (350V et 600V) et utilisées pour nos étalonnages TWIMS ultérieurs.

POM	Ion observé	m/z	Fragmentor 350 V		Fragmentor 600 V		Valeurs Surman <i>et al.</i>	
			K_0 ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$^{DT}CCS(He)$ (\AA^2)	K_0 ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$^{DT}CCS(He)$ (\AA^2)	Ecart relatif 350-600V (%)	$^{DT}CCS(He)$ (\AA^2)
PMo ₁₂ O ₄₀	$[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$	607.4	9.59	168	-	-	-	-
	$[PMo_{12}O_{40},TBA]^{2-}$	1032.3	4.89	220	4.87	221	-0.5	-
PW ₁₂ O ₄₀	$[PW_{12}O_{40}]^{3-}$	959.0	9.49	170	9.42	171	-0.8	150
	$[PW_{12}O_{40},TBA]^{2-}$	1559.8	4.84	222	4.80	224	-0.8	207
W ₁₀ O ₃₂	$[W_{10}O_{32},H]^{3-}$	783.8	10.80	149	-	-	-	-
	$[W_{10}O_{32},TBA]^{3-}$	864.3	7.78	207	-	-	-	-
	$[W_{10}O_{32},TBA,H]^{2-}$	1296.9	5.38	200	5.35	201	-0.5	-
	$[W_{10}O_{32},2TBA]^{2-}$	1417.7	4.22	255	4.20	256	-0.4	-
P ₂ W ₁₈ O ₆₂	$[P_2W_{18}O_{62},H]^{5-}$	872.8	10.90	247	-	-	-	209
	$[P_2W_{18}O_{62},TBA]^{5-}$	921.1	8.78	306	-	-	-	-
	$[P_2W_{18}O_{62},2H]^{4-}$	1091.3	9.43	228	-	-	-	-
	$[P_2W_{18}O_{62},TBA,H]^{4-}$	1151.6	7.76	277	-	-	-	-
	$[P_2W_{18}O_{62},2TBA]^{4-}$	1212.0	6.69	321	-	-	-	314
	$[P_2W_{18}O_{62},2TBA,H]^{3-}$	1616.3	5.13	314	5.06	319	-1.5	310
	$[P_2W_{18}O_{62},3TBA]^{3-}$	1696.8	4.52	356	4.48	360	-1.1	357
$[P_2W_{18}O_{62},4TBA]^{2-}$	2666.5	2.76	389	2.77	388	0.3	412	

Tableau V.5 : Liste complémentaire des valeurs de mobilité ionique réduite K_0 (en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et des valeurs de $^{DT}CCS(\text{He})$ (en Å^2) obtenues à partir des six POM étalons dans l'hélium, à deux valeurs de *fragmentor* différentes (350V et 600V) ; Ces $^{DT}CCS(\text{He})$ n'ont pas été utilisées pour les étalonnages TWIMS ultérieurs ; * les ions du POM $\text{P}_2\text{Nb}_3\text{W}_{15}\text{O}_{62}$ ont servis pour mesurer les erreurs relatives sur l'estimation des CCS résultantes de l'étalonnage TWIMS. Rouge : valeurs estimées aberrantes par rapport aux écarts relatifs des $^{DT}CCS(\text{He})$ entre les deux valeurs de *fragmentor*.

POM	Ion observé	m/z	Fragmentor 350 V		Fragmentor 600 V		Valeurs Surman <i>et al.</i>	
			K_0 ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$^{DT}CCS(\text{He})$ (Å^2)	K_0 ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$^{DT}CCS(\text{He})$ (Å^2)	Ecart relatif 350- 600V (%)	$^{DT}CCS(\text{He})$ (Å^2)
Mo ₆ O ₁₉	[Mo ₆ O ₁₉] ²⁻	439.7	10.50	103	10.40	104	-1.1	-
	[Mo ₆ O ₁₉ ,TBA] ⁻	1122.1	3.21	168	3.20	168	-0.2	-
	[Mo ₆ O ₁₉ ,2TBA] ²⁻	1122.1	4.11	262	4.12	261	0.3	-
	[(Mo ₆ O ₁₉) ₃ (TBA) ₄] ²⁻	1801.1	2.95	365	2.97	363	0.6	-
	[(Mo ₆ O ₁₉) ₅ (TBA) ₇] ²⁻	2031.9	2.94	549	2.94	549	0.0	-
	[(Mo ₆ O ₁₉) ₈ (TBA) ₁₂] ⁴⁺	2487.0	2.28	945	2.91	738	21.9	-
	[(Mo ₆ O ₁₉) ₆ (TBA) ₉] ²⁻	2487.0	2.55	634	2.54	634	-0.1	-
	[(Mo ₆ O ₁₉) ₄ (TBA) ₆] ²⁻	2487.0	2.89	373	2.27	473	-27.0	-
	[(Mo ₆ O ₁₉) ₂ (TBA) ₃] ¹⁻	2487.0	-	-	1.88	286	-	-
	[(Mo ₆ O ₁₉) ₉ (TBA) ₁₄] ⁴⁺	2827.3	2.67	806	2.66	807	-0.1	-
	[(Mo ₆ O ₁₉) ₇ (TBA) ₁₁] ³⁻ (a)	2942.8	2.87	561	-	-	-	-
[(Mo ₆ O ₁₉) ₇ (TBA) ₁₁] ³⁻ (b)	2942.8	2.32	695	2.32	694	0.1	-	
PMo ₁₂ O ₄₀	[PMo ₁₂ O ₄₀ ,2TBA] ²⁻	1154.1	3.94	273	3.93	274	-0.3	-
	[(PMo ₁₂ O ₄₀) ₂ (TBA) ₃] ²⁻	1457.2	4.27	378	4.28	377	0.1	-
	[(PMo ₁₂ O ₄₀) ₃ (TBA) ₅] ⁴⁺	1669.7	4.08	527	4.08	528	-0.1	-
	[PMo ₁₂ O ₄₀ ,2TBA] ¹⁻	2307.1	2.01	267	2.01	267	-0.2	-
	[(PMo ₁₂ O ₄₀) ₂ (TBA) ₄] ²⁻	2307.1	2.81	383	2.81	382	0.2	-
	[(PMo ₁₂ O ₄₀) ₃ (TBA) ₆] ³⁻	2307.1	3.03	532	3.11	518	2.5	-
	[(PMo ₁₂ O ₄₀) ₄ (TBA) ₈] ⁴⁺	2307.1	3.30	651	3.35	642	1.4	-
	[(PMo ₁₂ O ₄₀) ₅ (TBA) ₁₀] ⁵⁻	2307.1	3.49	771	3.53	761	1.2	-
	[(PMo ₁₂ O ₄₀) ₆ (TBA) ₁₂] ⁶⁻	2307.1	3.66	881	-	-	-	-
	[(PMo ₁₂ O ₄₀) ₆ (TBA) ₁₃] ⁵⁻	2817.1	3.10	866	3.14	856	1.1	-
	PW ₁₂ O ₄₀	[(PW ₁₂ O ₄₀) ₂ (TBA) ₃] ²⁻	2160.5	4.22	382	4.23	382	0.1
[(PW ₁₂ O ₄₀) ₅ (TBA) ₅] ⁴⁺		2460.9	4.01	536	4.04	532	0.8	524
W ₁₀ O ₃₂	[W ₁₀ O ₃₂] ⁴⁺	587.6	11.70	185	-	-	-	-
	[W ₆ O ₁₉] ²⁻	703.5	-	-	10.50	103	-	-
	[W ₁₀ O ₃₂ ,C ₄ H ₉] ³⁺	802.5	7.72	209	-	-	-	-
	[W ₇ O ₂₂] ²⁻	819.4	11.60	92	8.51	126	-36.7	-
P ₂ W ₁₈ O ₆₂	[W ₈ O ₂₅] ²⁻	935.4	11.40	94	-	-	-	-
	[P ₂ W ₁₈ O ₆₂ ,C ₄ H ₉] ⁵⁺	884.0	8.94	300	-	-	-	-
P ₂ W ₁₈ O ₆₂	[P ₂ W ₁₈ O ₆₂ ,3TBA,H] ²⁻	2545.7	3.02	356	3.05	352	1.0	-
	[(P ₂ W ₁₈ O ₆₂) ₂ (TBA) ₈] ⁴⁺	2666.5	3.44	625	-	-	-	-
	[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,TBA,3H] ⁵⁻	867.4	8.76	307	-	-	-	-
P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ *	[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,2TBA,2H] ⁵⁻	915.1	7.49	359	-	-	-	-
	[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,5H] ⁴⁺	1023.5	9.30	231	-	-	-	-
	[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,TBA,4H] ⁴⁺	1083.5	7.72	278	-	-	-	-
	[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,TBA,C ₄ H ₉ ,3H] ⁴⁺	1097.8	7.38	291	-	-	-	-
	[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,2TBA,3H] ⁴⁺	1144.6	6.65	323	-	-	-	-
	[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,2TBA,C ₄ H ₉ ,2H] ⁴⁺	1158.4	6.42	335	-	-	-	-
	[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,3TBA,2H] ⁴⁺	1204.9	5.87	366	-	-	-	-
	[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,3TBA,C ₄ H ₉ ,H] ⁴⁺	1218.9	5.71	376	-	-	-	-
	[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,4TBA,H] ⁴⁺	1265.5	5.35	402	-	-	-	-
	[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,4TBA,C ₄ H ₉] ⁴⁺	1279.3	5.25	409	-	-	-	-
	[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,TBA,5H] ³⁻	1445.7	5.93	272	-	-	-	-
	[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,TBA,C ₄ H ₉ ,4H] ³⁻	1464.1	5.63	286	-	-	-	-
	[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,2TBA,4H] ³⁻	1526.8	5.06	318	-	-	-	-
	[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,2TBA,C ₄ H ₉ ,3H] ³⁻	1544.1	4.91	328	-	-	-	-
	[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,3TBA,3H] ³⁻	1607.6	4.50	358	-	-	-	-
	[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,3TBA,C ₄ H ₉ ,2H] ³⁻	1625.6	4.38	368	4.31	374	-1.6	-
	[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,4TBA,2H] ³⁻	1687.0	4.13	390	4.05	398	-2.0	-
	[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,4TBA,C ₄ H ₉ ,H] ³⁻	1706.7	4.04	399	4.02	401	-0.5	-
	[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,5TBA,H] ³⁻	1767.4	3.80	424	-	-	-	-
	[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,5TBA,C ₄ H ₉] ³⁻	1786.1	3.73	432	3.73	432	0.0	-
	[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,6TBA] ³⁻	1847.5	3.56	452	-	-	-	-
	[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,2TBA,5H] ²⁻	2289.2	3.41	315	3.42	314	0.1	-
	[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,2TBA,C ₄ H ₉ ,4H] ²⁻	2318.2	3.30	326	3.30	326	0.0	-
	[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,3TBA,4H] ²⁻	2412.3	3.01	357	3.02	356	0.4	-
	[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,3TBA,C ₄ H ₉ ,3H] ²⁻	2439.4	2.93	366	2.94	366	0.2	-
	[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,4TBA,3H] ²⁻	2531.0	2.77	388	2.78	387	0.3	-
	[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,4TBA,C ₄ H ₉ ,2H] ²⁻	2559.5	2.71	396	2.72	395	0.3	-
	[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,5TBA,2H] ²⁻	2652.6	2.56	419	2.57	418	0.1	-
	[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,5TBA,C ₄ H ₉ ,H] ²⁻	2680.6	2.52	426	2.52	426	0.1	-
	[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,6TBA,H] ²⁻	2772.7	2.40	448	2.40	448	0.0	-
	[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,6TBA,C ₄ H ₉] ²⁻	2800.8	2.37	454	2.37	454	-0.1	-

III. Comparaisons entre les $^{DT}CCS(He)$ et les $^{DT}CCS(N_2)$

Suite à l'obtention de nos deux séries de $^{DT}CCS(N_2)$ et $^{DT}CCS(He)$, nous nous sommes attelés à les comparer entre elle, ainsi qu'aux valeurs de $^{DT}CCS(He)$ de la littérature. Ces résultats sont présentés dans les deux sous-paragraphe suivants.

III.1. Comparaisons de nos $^{DT}CCS(He)$ avec les $^{DT}CCS(He)$ de la littérature

Le récapitulatif des $^{DT}CCS(He)$ que nous avons obtenu et des $^{DT}CCS(He)$ de la littérature³ est présenté dans le tableau V.6. Nous avons neuf ions communs issus des deux composés POM TBA₃PW₁₂O₄₀ (structure de Keggin) et TBA₆P₂W₁₈O₆₂ (structure de Dawson) entre nos valeurs et celles de la littérature.

Nous pouvons voir que pour le POM TBA₃PW₁₂O₄₀, nos valeurs de $^{DT}CCS(He)$ sont toutes supérieures aux valeurs de $^{DT}CCS(He)$ de la littérature, avec des écarts allant de 12 Å² pour l'ion [(PW₁₂O₄₀)₃(TBA)₅]⁴⁻ à 20 Å² pour l'ion [PW₁₂O₄₀]³⁻.

Pour le POM TBA₆P₂W₁₈O₆₂, les écarts de CCS les plus élevés sont ceux de l'ion [(P₂W₁₈O₆₂)₁H]⁵⁻ (respectivement de 247 Å² et 209 Å²). Nos valeurs de $^{DT}CCS(He)$ pour les ions [P₂W₁₈O₆₂,2TBA]⁴⁻ (321 Å²) et [P₂W₁₈O₆₂,2TBA,H]³⁻ (314 Å²) sont supérieures à celles de la littérature (respectivement 314 Å² et 310 Å²), tandis que les $^{DT}CCS(He)$ des ions [P₂W₁₈O₆₂,3TBA]³⁻ (356 Å²) et [P₂W₁₈O₆₂,4TBA]²⁻ (389 Å²) sont inférieures à celles de la littérature (314 Å² et 310 Å²).

Tableau V.6 : Récapitulatif de nos $^{DT}CCS(He)$ et des $^{DT}CCS(He)$ de la littérature³ de neuf ions communs issus des deux composés POM TBA₃PW₁₂O₄₀ (structure de Keggin) et TBA₆P₂W₁₈O₆₂ (structure de Dawson).

POM	Ions	z	m/z	$^{DT}CCS(He)$ mesurées	$^{DT}CCS(He)$ littérature
TBA ₃ PW ₁₂ O ₄₀	[PW ₁₂ O ₄₀] ³⁻	3-	959	170	150
	[PW ₁₂ O ₄₀ ,TBA] ²⁻	2-	1559.8	222	207
	[(PW ₁₂ O ₄₀) ₂ (TBA) ₃] ³⁻	3-	2160.5	382	368
	[(PW ₁₂ O ₄₀) ₃ (TBA) ₅] ⁴⁻	4-	2460.9	536	524
TBA ₆ P ₂ W ₁₈ O ₆₂	[P ₂ W ₁₈ O ₆₂ ,H] ⁵⁻	5-	872.8	247	209
	[P ₂ W ₁₈ O ₆₂ ,2TBA] ⁴⁻	4-	1212	321	314
	[P ₂ W ₁₈ O ₆₂ ,2TBA,H] ³⁻	3-	1616.3	314	310
	[P ₂ W ₁₈ O ₆₂ ,3TBA] ³⁻	3-	1696.8	356	357
	[P ₂ W ₁₈ O ₆₂ ,4TBA] ²⁻	2-	2666.5	389	412

III.2. Comparaisons des $^{DT}CCS(He)$ avec nos $^{DT}CCS(N_2)$

Nous avons ensuite comparé pour les différents ions POM, nos valeurs de $^{DT}CCS(N_2)$ à 30°C avec nos valeurs de $^{DT}CCS(He)$ (23 °C, *fragmentor* 350V), ainsi qu'avec des valeurs de $^{DT}CCS(He)$ de l'étude de Surman *et al.*³. Nous avons pu observer des corrélations linéaires entre les $^{DT}CCS(N_2)$ et les $^{DT}CCS(He)$ (figure V.4).

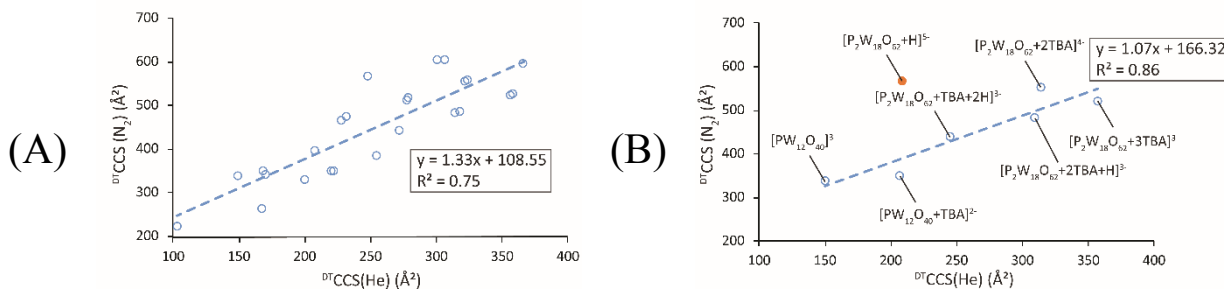


Figure V.4 : Comparaison des $^{DT}CCS(He)$ et $^{DT}CCS(N_2)$ (A) Valeurs de $^{DT}CCS(He)$ mesurées et $^{DT}CCS(N_2)$ mesurées (B) Valeurs de $^{DT}CCS(He)$ de Surman *et al.*³ et $^{DT}CCS(N_2)$ mesurées. L'ion $[P_2W_{18}O_{62}+H]^{5-}$ (*m/z* 873) (point orange) n'a pas été pris en compte, car bien en dehors de la corrélation.

Il serait tentant aux premiers abords de penser que les valeurs de $^{DT}CCS(He)$ de Surman *et al.*³ sont mieux corrélées que nos $^{DT}CCS(He)$ aux $^{DT}CCS(N_2)$ d'après les coefficients de corrélation (R^2) de la figure V.4 (respectivement de 0.75 pour la droite issue de nos valeurs de $^{DT}CCS(He)$ et 0.86 pour la droite issue des valeurs de $^{DT}CCS(He)$ de Surman *et al.*)

Cependant, si l'on sépare nos valeurs de $^{DT}CCS(He)$ selon l'état de charge, nous pouvons alors distinguer plusieurs courbes totalement corrélées (R^2 entre 0.994 et 0.999), et couvrant une large plage de CCS (figure V.5).

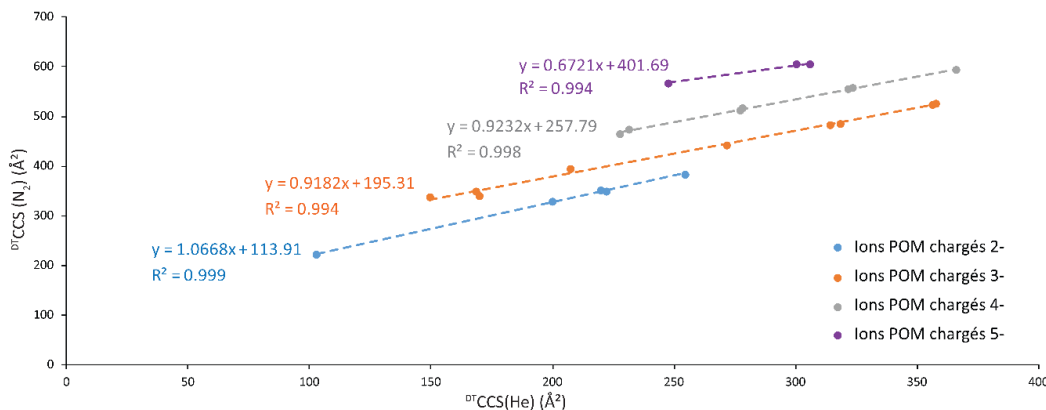


Figure V.5 : Courbes de nos valeurs de $^{DT}CCS(N_2)$ en fonction de nos valeurs de $^{DT}CCS(He)$ des ions POM selon plusieurs états de charge. Bleu : état de charge 2- ; Orange : état de charge 3- ; Gris : état de charge 4- ; Violet : état de charge 5-.

Les valeurs de $^{DT}CCS(He)$ déterminées à l'aide de l'appareil TOFWerk sont donc bien corrélées aux $^{DT}CCS(N_2)$ déterminées à l'aide de l'appareil Agilent et la corrélation dépend de l'état de charge.

Références

- (1) Campuzano, I.; Bush, M. F.; Robinson, C. V.; Beaumont, C.; Richardson, K.; Kim, H.; Kim, H. I. Structural Characterization of Drug-like Compounds by Ion Mobility Mass Spectrometry: Comparison of Theoretical and Experimentally Derived Nitrogen Collision Cross Sections. *Anal. Chem.* **2012**, *84* (2), 1026–1033.
- (2) Agilent. Agilent 6400 Series Triple Quadrupole LC/MS/MS Users Workshop, 2012.
- (3) Surman, A. J.; Robbins, P. J.; Ujma, J.; Zheng, Q.; Barran, P.; Cronin, L. Sizing and Discovery of Nanosized Polyoxometalate Clusters by Mass Spectrometry. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (11), 3824–3830.

*Chapitre 6 : Détermination des sections efficace de collision
théoriques des polyoxométallates standards*

Chapitre 6. Détermination des sections efficace de collision théoriques des polyoxométallates standards

Afin de confronter la mesure des CCS expérimentales de POM à des structures moléculaires, nous avons décidé de développer un cadre théorique qui nous permettra (1) de proposer des géométries cohérentes avec la phase gazeuse pour les POM et leurs adduits avec les cations TBA⁺, et (2) de calculer des CCS pour ces géométries qui présentent des atomes de Mo, W et P, atomes qui ne sont pas présents dans les logiciels actuels de calculs de CCS.

Dans une première partie, nous avons étudié les structures cristallines issues du *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC) pour recenser différentes positions possibles des contre ions TBA⁺ vis-à-vis des POM. Nous avons ensuite déterminé les meilleures conditions de calculs par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permettant d'obtenir des géométries en phase gazeuse et des charges partielles atomiques pour les POM Mo₆O₁₉²⁻, PMo₁₂O₄₀³⁻ et PW₁₂O₄₀³⁻ avec et sans contre-ion TBA⁺.

La modélisation et l'optimisation des structures POM ont été réalisées grâce au logiciel Gaussian09 et son interface graphique Gaussview¹. Ce logiciel de chimie computationnelle initialement créé en 1970 par John Pople², permet l'optimisation de molécules par DFT. Dans une troisième partie, nous avons cherché à paramétrer la description des atomes Mo, et W dans les calculs de CCS par la méthode des trajectoires de manière à obtenir des CCS calculées cohérentes avec nos résultats expérimentaux.

Dans notre cas, nous avons testé deux fonctionnelles hybrides d'échange corrélation afin d'optimiser les structures POM : B3LYP et ω B97x-D. Ce type de fonctionnelle offre un niveau de théorie relativement élevé sur l'échelle de Jacob de la DFT³, la fonctionnelle B3LYP étant très certainement à ce jour la fonctionnelle la plus couramment utilisée. La fonctionnelle hybride d'échange corrélation ω B97x-D possède la particularité d'inclure une correction de la dispersion, plus adaptée pour l'optimisation de systèmes avec interactions non covalentes.

Nous avons également testé plusieurs bases de représentation des orbitales atomiques. Tout comme les fonctionnelles, il existe de très nombreuses bases décrivant les orbitales atomiques, avec des descriptions électroniques plus ou moins détaillées. Ces bases sont typiquement notées de la forme X-YZg ou X représente le nombre de gaussiennes primitives comprenant chaque fonction de base d'orbitale atomique de cœur. Y et Z indiquent que les orbitales de valence sont

composées chacune de deux fonctions, la première étant composée d'une combinaison linéaire de Y fonctions gaussiennes primitives, l'autre d'une combinaison linéaire de Z fonctions gaussiennes primitives. Nous avons utilisé les bases de Pople 6-31G(d) et 6-31+G(d). Le signe + indiquant l'ajout d'une fonction diffuse, ce qui permet de donner de la flexibilité à la partie des orbitales atomiques éloignées du noyau, mais aussi de décrire les anions ou les moments dipolaires.

I. Choix des géométries de départ et des conditions d'optimisations

I.1. Détermination des géométries de départ de POM standards

Nous avons obtenu dans la base de données du CCDC les structures en sels de TBA⁺ des POM TBA₂Mo₆O₁₉⁴⁻, TBA₃PMo₁₂O₄₀⁵⁻, TBA₃PW₁₂O₄₀⁶⁻ et TBA₆P₂W₁₈O₆₂⁷⁻. Cependant, nous n'avons travaillé uniquement sur les trois premières structures pour la suite de cette étude.

Nous avons extrait de ces structures cristallines les jeux de coordonnées des trois structures POM seuls (sans contre-ion TBA⁺) Mo₆O₁₉²⁻, PMo₁₂O₄₀³⁻ et PW₁₂O₄₀³⁻, et avons créé trois fichiers d'entrées (*input*) pour le logiciel Gaussian afin de réaliser les futures optimisations DFT.

Il était ensuite important de choisir différents arrangements ou positions possibles des contre-ions TBA⁺ sur les POM, au sein des mailles cristallines des trois structures POM.

Pour cela, nous avons pris les fichiers de structures en sels de TBA⁺ des trois POM et avons utilisé le logiciel Avogadro⁸, afin de simuler les mailles cristallines (+0.5 mailles dans toutes les directions spatiales, afin d'être sûr d'avoir une maille complète) des trois POM avec contre-ion TBA⁺ (Figure VI.1).

Dans un deuxième temps, nous avons simplifié ce mélange de nombreux atomes, de façon à ne garder que l'azote des contre-ions TBA⁺, et l'atome central de chaque molécule POM (oxygènes pour Mo₆O₁₉ et phosphores pour PMo₁₂O₄₀ et PW₁₂O₄₀) (figure VI.1).

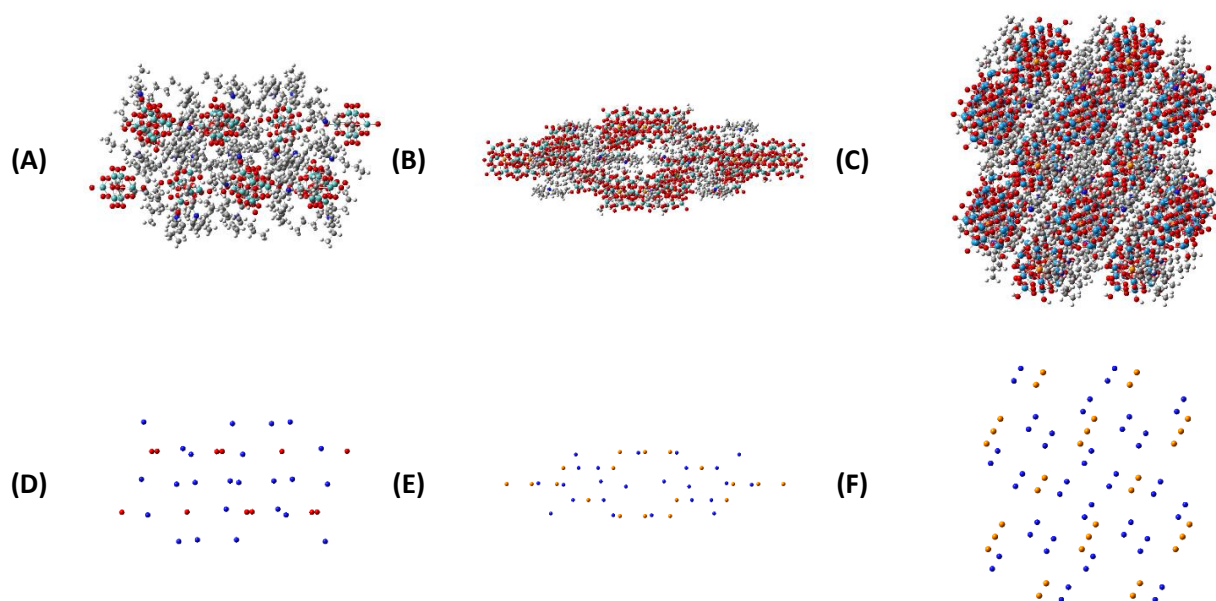


Figure VI.1 : Représentation des mailles cristallines de (A) $TBA_2Mo_6O_{19}$ (B) $TBA_3PMo_{12}O_{40}$ (C) $TBA_3PW_{12}O_{40}$ (D) $TBA_2Mo_6O_{19}$ (O central du POM et N du TBA^+ uniquement) (E) $TBA_3PW_{12}O_{40}$ (P central du POM et N du TBA^+ uniquement) (F) $TBA_3Mo_{12}O_{40}$ (P central du POM et N du TBA^+ uniquement).

Nous avons ensuite mesuré pour chaque couple azote- oxygène de $TBA_2Mo_6O_{19}$ ou azote - phosphore de $TBA_3PMo_{12}O_{40}$ et $TBA_3PW_{12}O_{40}$, la distance interatomique d_{NO} ou d_{NP} les séparant.

Le tableau des distances interatomiques d_{NO} dans $TBA_2Mo_6O_{19}$ est montré ci-dessous (tableau VI.1). Nous pouvons voir dans celui-ci six distances d_{NO} comprises entre 6.1 et 6.3 Å, ce qui semble indiquer que nous avons six positions possibles du TBA^+ autour du POM $Mo_6O_{19}^{2-}$.

Afin de confirmer que les structures $Mo_6O_{19}+TBA$ sont identiques pour une même distance interatomique, nous avons isolé trois structures $Mo_6O_{19}+TBA$ correspondant à une distance d_{NO} de 6.240 Å entre le POM et le TBA et réinséré tous les atomes supprimés pour avoir les molécules complètes. (figure VI.2) Sur ces trois structures, nous avons recherché les neuf distances les plus faibles entre atomes d'oxygène du POM et atomes d'hydrogène de la chaîne carbonée du contre-ion TBA^+ .

Tableau VI.1 : Distances interatomiques d_{NO} dans la maille cristalline de $TBA_2Mo_6O_{19}$. Couleur : six distances d_{NO} inférieures à 7.0 Å.

Distances d_{NO} (Å)	O ₂₅	O ₂₆	O ₂₇	O ₂₈	O ₂₉	O ₃₀	O ₃₁	O ₃₂	O ₃₃	O ₃₄	O ₃₅	O ₃₆
N ₁	-	-	-	-	6.240	-	-	6.200	-	17.996	-	-
N ₂	-	14.678	-	6.240	-	-	15.164	-	6.200	-	-	-
N ₃	-	6.240	-	14.103	-	-	6.200	-	14.653	-	-	17.996
N ₄	6.240	-	14.360	-	-	-	6.200	-	-	11.818	-	-
N ₅	-	-	6.240	-	-	-	17.996	-	-	-	-	6.200
N ₆	6.240	-	-	-	-	14.678	-	-	-	-	6.200	-
N ₇	-	-	-	-	-	6.240	-	-	-	6.200	-	-
N ₈	-	-	-	6.240	14.360	-	-	-	-	6.200	-	-
N ₉	6.275	-	20.188	-	-	-	-	-	-	-	14.335	-
N ₁₀	-	6.275	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15.363
N ₁₁	-	-	-	6.275	-	-	6.166	-	-	-	-	-
N ₁₂	-	-	-	12.379	6.275	-	6.166	-	-	15.363	-	-
N ₁₃	-	-	-	6.275	20.188	-	-	-	-	-	-	-
N ₁₄	-	-	-	-	-	6.275	-	15.363	-	-	-	-
N ₁₅	6.275	-	-	-	-	-	-	-	-	6.166	-	-
N ₁₆	12.379	-	6.275	-	-	-	15.363	-	-	6.166	-	-
N ₁₇	6.241	-	-	-	-	-	-	6.213	-	13.187	-	-
N ₁₈	-	6.241	-	-	-	-	-	-	6.213	-	-	-
N ₁₉	-	-	-	6.241	11.998	-	-	-	-	-	-	-
N ₂₀	-	-	-	-	6.241	-	-	-	-	-	-	-
N ₂₁	-	-	-	6.241	-	-	13.187	-	-	-	-	6.213
N ₂₂	-	-	-	-	-	6.241	-	-	-	-	6.213	-
N ₂₃	6.241	-	11.998	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N ₂₄	-	-	6.241	-	-	-	-	-	-	-	-	-

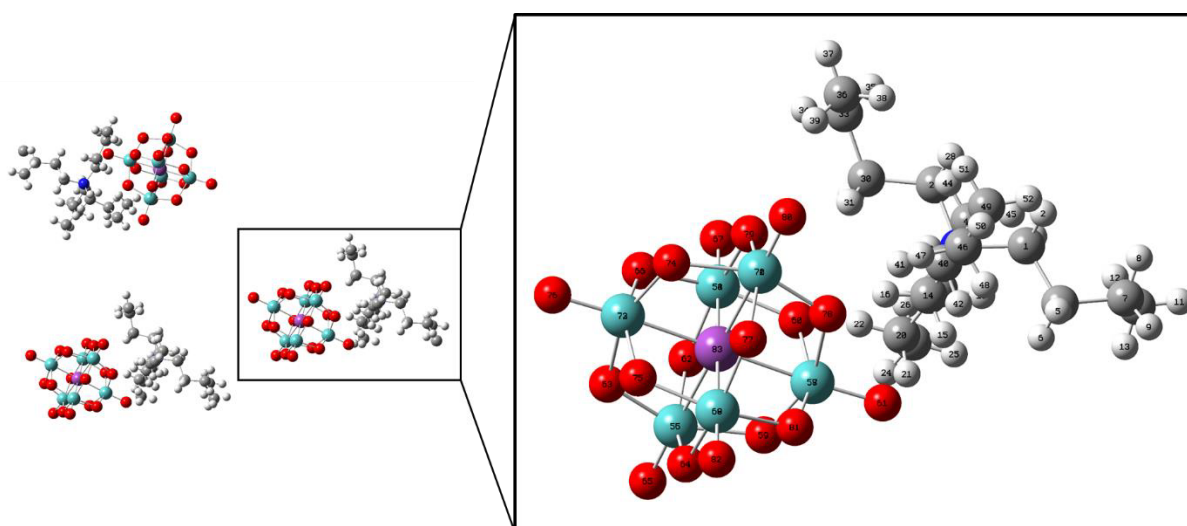


Figure VI.2 : (Gauche) Représentation de trois structures $[Mo_6O_{19},TBA]^-$ (d_{NO} identiques 6.240 Å) au sein de la maille cristalline de $TBA_2Mo_6O_{19}$. (Droite) Zoom de l'une des trois structures $[Mo_6O_{19},TBA]^-$. Le numéro des atomes est indiqué sur le zoom de droite. Turquoise : Atomes de molybdène, rouge : oxygènes, gris : carbone, blanc : hydrogènes, bleus : azotes, violet : molybdènes.

Le tableau VI.2 montre les neuf valeurs de moyennes et d'écart type de ces distances d_{OH} des atomes les plus proches pour les trois structures $Mo_6O_{19}+TBA$ (à la distance d_{NO} 6.240 Å). Nous pouvons voir un écart type quasiment nul montrant que les distances d_{OH} ne varient pas de manière significative entre ces trois structures, ce qui nous permet de penser qu'il n'existe qu'une seule position du TBA^+ à une distance interatomiques d_{NO} donnée. Il existe donc bien six positions possibles du TBA^+ autour du POM $Mo_6O_{19}^{2-}$.

Tableau VI.2 : Moyenne des distances d_{OH} des atomes les plus proches à partir des trois structures $Mo_6O_{19}+TBA$ (distance d_{NO} 6.240 Å) de la figure VI.2. La numérotation des atomes reprend celle visible sur la figure VI.2.

Couple d'atome	Distance d_{OH} moyenne (Å)	Ecart-type
$O_{60}-H_{16}$	2.3482	8.87E-09
$O_{60}-H_{31}$	2.8580	8.07E-09
$O_{60}-H_{41}$	2.8126	8.47E-09
$O_{61}-H_{15}$	2.8309	2.67E-10
$O_{61}-H_{42}$	2.7750	2.40E-09
$O_{78}-H_{41}$	2.4356	1.67E-09
$O_{78}-H_{47}$	2.6518	9.87E-09
$O_{79}-H_{31}$	2.8061	5.40E-09
$O_{79}-H_{39}$	2.9121	5.92E-31

De manière similaire, nous avons étudié la structure du POM $TBA_3PMO_{12}O_{40}$ et avons déterminé qu'il existait neuf distances minimales différentes d_{PO} comprises entre 7.6 et 9.1 Å, et correspondant à neuf positions possibles du TBA^+ autour du POM $PMO_{12}O_{40}^{3-}$.

Pour le POM $TBA_3PW_{12}O_{40}$, il existe aussi neuf distances minimales différentes d_{PO} comprises entre 7.8 et 9.0 Å, ce qui signifie que nous avons neuf positions possibles du TBA^+ autour du POM $PW_{12}O_{40}^{3-}$.

En complément des fichiers de structures des POM seuls $Mo_6O_{19}^{2-}$, $PMO_{12}O_{40}^{3-}$ et $PW_{12}O_{40}^{3-}$ créés précédemment, nous avons donc extrait les coordonnées et créé les fichiers d'entrées des six structures possibles pour l'ion $[Mo_6O_{19},TBA]^+$, ainsi que des neuf structures possibles POM+TBA pour l'ion $[PMO_{12}O_{40},TBA]^{2-}$ et des neuf structures possibles POM+TBA pour l'ion $[PW_{12}O_{40},TBA]^{2-}$.

I.2. Choix de la fonctionnelle

Nous avons testé deux fonctionnelles hybrides d'échange corrélation afin d'optimiser les structures POM : B3LYP et ω B97x-D. Ce type de fonctionnelle offre un niveau de théorie relativement élevé sur l'échelle de Jacob de la DFT,³ la fonctionnelle B3LYP étant très certainement à ce jour la fonctionnelle la plus couramment utilisée. La fonctionnelle hybride d'échange corrélation ω B97x-D possède la particularité d'inclure une correction de la dispersion, plus adaptée pour l'optimisation de systèmes avec interactions non covalentes.

Afin de nous décider dans le choix de la fonctionnelle B3LYP ou ω B97x-D, nous avons cherché à comparer les géométries issues des optimisations DFT par ces deux fonctionnelles pour $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ et $[\text{Mo}_6\text{O}_{19},\text{TBA}]^-$. A partir de la base de donnée du CCDC, nous avons un seul fichier de départ pour $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ mais six fichiers avec six positions possibles pour l'adduit $[\text{Mo}_6\text{O}_{19},\text{TBA}]^-$.

Préalablement, à l'étude, nous avons optimisé par DFT les six structures possibles $[\text{Mo}_6\text{O}_{19},\text{TBA}]^-$ avec les fonctionnelles B3LYP et ω B97x-D, et la base 6-31G(d).

Nous noterons que lors des optimisations, nous avons pu observer sur la majorité des structures la présence d'une fréquence imaginaire lors de l'étape du calcul des fréquences. La présence d'une fréquence négative élevée indique généralement la présence d'un état de transition dans la molécule⁹. Cependant, il est quasiment inévitable d'obtenir une petite fréquence négative lors de l'optimisation de clusters métalliques¹⁰. Bien qu'il soit conseillé de ré optimiser la géométrie obtenue, l'obtention d'une petite fréquence imaginaire (inférieure à 50 cm^{-1}) n'est donc pas étonnante ni problématique dans le cas des POM. La fréquence imaginaire obtenue sur les POM standards en possédant une ($\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$, $[\text{Mo}_6\text{O}_{19},\text{TBA}]^-$ (2)) étant faibles (15.78 et 42.68 cm^{-1}), nous avons donc ignoré ces fréquences imaginaires et considéré les géométries finales comme correctes.

Le tableau VI.3 montre les différences d'enthalpies libres de Gibbs (ΔG) de chacune des six structures $[\text{Mo}_6\text{O}_{19},\text{TBA}]^-$ ainsi que le $\Delta\Delta G$ entre chaque structure (B3LYP et ω B97x-D séparée). Nous avons également mesuré la distance d_{NO} avant et après optimisation DFT.

Tableau VI.3 : Comparaison des distances d_{NO} et enthalpies libres des six structures $[Mo_6O_{19},TBA]^-$ avant et après optimisation DFT (fonctionnelle B3LYP ou ω B97x-D). Gras : structure choisie pour le choix ultérieur de la fonctionnelle, base et charge.

Structure $Mo_6O_{19}+TBA$	Optimisation ω B97x-D				Optimisation B3LYP		
	Distance d_{NO} (Å) Structure RX	Distance d_{NO} (Å) Structure DFT	G° (kcal/mol)	ΔG° (kcal/mol)	Distance d_{NO} (Å) Structure DFT	G° (kcal/mol)	ΔG° (kcal/mol)
$Mo_6O_{19}+TBA$ (1)	6.241	5.965	-1584208	4	6.172	-1584642	1
$Mo_6O_{19}+TBA$ (2)	6.275	6.026	-1584212	0	6.177	-1584643	1
$Mo_6O_{19}+TBA$ (3)	6.240	6.038	-1584210	2	6.190	-1584643	1
$Mo_6O_{19}+TBA$ (4)	6.200	6.002	-1584210	2	6.194	-1584643	0
$Mo_6O_{19}+TBA$ (5)	6.166	5.885	-1584209	3	6.190	-1584642	1
$Mo_6O_{19}+TBA$ (6)	6.213	5.901	-1584210	2	6.098	-1584643	0

Nous pouvons constater quelle que soit la structure utilisée, que les différences d'enthalpies libres des six calculs sont similaires et peu significatives puisqu'elles ne diffèrent que de 1 à 4 kcal/mol entre les six structures $[Mo_6O_{19},TBA]^-$ pour ω B97x-D. et que de 1 kcal/mol pour B3LYP. La géométrie optimisée obtenue à partir de la deuxième structure $[Mo_6O_{19},TBA]^-$ (2) ($d_{NO} = 6.275$ Å pour la structure cristalline) est celle dont l'enthalpie libre est la plus faible parmi les six structures optimisées par DFT avec la fonctionnelle ω B97x-D. En revanche, ce sont les géométries issues des structures 4 et 6 (distances d_{NO} cristallines de 6.200 et 6.213 Å respectivement) qui ont les enthalpies libres minimum pour les optimisations par la fonctionnelle B3LYP, bien que les différences d'enthalpie libres soient peu significatives.

Les distances d_{NO} obtenues après optimisation sont toutes différentes suivant la géométrie d'entrée et la fonctionnelle ; elles diminuent toutes par rapport à la distance d_{NO} de départ, mais cette diminution est plus marquée avec la fonctionnelle ω B97x-D (-0.25 Å avec ω B97x-D contre -0.05 Å avec B3LYP), ce qui pourrait laisser penser que la géométrie optimisée est plus compacte en raison d'un rapprochement plus important du TBA^+ par rapport au POM.

Puisque les différences d'enthalpies libres de Gibbs ne sont pas significatives quel que soit la fonctionnelle utilisée, nous avons décidé d'utiliser une seule structure $[Mo_6O_{19},TBA]^-$ parmi les six disponibles pour les comparaisons suivantes entre les différentes fonctionnelles, ou les différentes bases dans la partie suivante. Nous avons choisi d'utiliser la deuxième structure $[Mo_6O_{19},TBA]^-$ (2) ($d_{NO} = 6.275$ Å pour la structure cristalline), dont l'enthalpie libre est la plus faible parmi les six structures optimisées par DFT avec la fonctionnelle ω B97x-D.

L'examen des deux structures optimisées de $[Mo_6O_{19},TBA]^-$ (2) avec la fonctionnelle B3LYP ou ω B97x-D (figure VI.3) confirme une différence de position finale du contre-ion TBA^+ par rapport au POM. Nous pouvons voir sur la figure VI.3 (A) ou nous avons superposé les deux

POM $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ que la fonctionnelle choisie n'affecte pas la configuration du POM. La figure VI.3 (A) peut laisser penser que le TBA^+ ne possède pas la même configuration dans les deux cas, mais une superposition des deux structures sur les atomes du TBA^+ (figure VI.3 (B)) montre que la forme de celui-ci varie très peu. Il semble en revanche y avoir une légère rotation du POM par rapport au TBA^+ d'après la figure VI.3 (B).

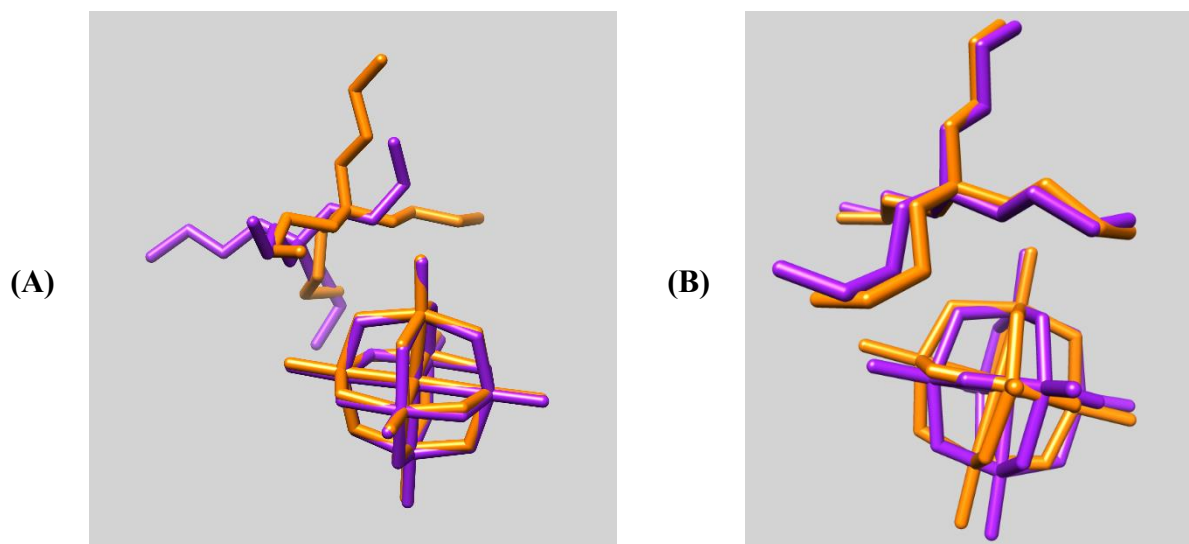


Figure VI.3 : Représentation tridimensionnelle bâton et semi-développée de $[\text{Mo}_6\text{O}_{19},\text{TBA}]^+$. Orange : structure optimisée avec la fonctionnelle B3LYP ; violet : structure optimisée avec la fonctionnelle $\omega\text{B97x-D}$ (A) Structures représentées avec les $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ superposés (B) Structures représentées avec les TBA^+ superposés.

Pour quantifier ces différences de géométries nous avons effectué des calculs de CCS préliminaires. Pour ces calculs de CCS, que nous noterons $^{\text{TJ}}\text{CCS}$, nous avons utilisé MOBCAL et la méthode des trajectoires dans l'hélium et l'azote avec sur chaque atome des charges partielles NPA (*natural population analysis*). Nous avons ajouté au MOBCAL original les paramètres de Lennard-Jones du molybdène et du tungstène directement extraits de l'UFF¹¹ (tableau VI.4). Ces valeurs de $^{\text{TJ}}\text{CCS}$ visent à comparer rapidement le caractère plus ou moins compact des géométries optimisées sans avoir à examiner les distances atomiques. Les valeurs obtenues sont toujours assez éloignées des valeurs de CCS expérimentales déterminées par mobilité ionique en tube de dérive, notées $^{\text{DT}}\text{CCS}(\text{He})$ ou $^{\text{DT}}\text{CCS}(\text{N}_2)$ suivant le gaz présent dans le tube de dérive. Le tableau VI.4 compare les $^{\text{TJ}}\text{CCS}$ obtenues après optimisation avec les fonctionnelles B3LYP ou $\omega\text{B97x-D}$ et la base 6-31G(d) des structures $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ et $[\text{Mo}_6\text{O}_{19},\text{TBA}]^+$ (2) dans l'hélium et dans l'azote.

Tableau VI.4 : Comparaison des $^{TJ}CCS(He)$ et $^{TJ}CCS(N_2)$ des structures $Mo_6O_{19}^{2-}$ et $[Mo_6O_{19},TBA]^-$ (2) en fonction de la fonctionnelle utilisée (B3LYP ou $\omega B97x-D$) avec la base 6-31G(d).

Ion POM	Fonctionnelle	$^{DT}CCS\ He$ (\AA^2)	$^{TJ}CCS\ He$ (\AA^2)	$^{DT}CCS\ N_2$ (\AA^2)	$^{TJ}CCS\ N_2$ (\AA^2)
$Mo_6O_{19}^{2-}$	B3LYP	103	90	220	199
	$\omega B97x-D$		90		199
$[Mo_6O_{19},TBA]^-$ (2)	B3LYP	168	167	263	258
	$\omega B97x-D$		161		249

Pour l'ion $Mo_6O_{19}^{2-}$, les CCS préliminaires calculées sont identiques dans l'hélium et dans l'azote ($^{TJ}CCS(He)$ 90 \AA^2 et $^{TJ}CCS(N_2)$ 199 \AA^2) pour les géométries optimisées par les deux fonctionnelles testées (B3LYP ou $\omega B97x-D$). Ici, le choix de la fonctionnelle ne semble donc pas avoir d'effet sur la géométrie obtenue. Les valeurs de ^{TJ}CCS sont cependant toutes inférieures aux ^{DT}CCS expérimentales ($^{DT}CCS(He)$ 103 \AA^2 et $^{DT}CCS(N_2)$ 220 \AA^2).

Pour la structure (2) de l'ion $[Mo_6O_{19},TBA]^-$, les CCS préliminaires calculées sont plus petites avec l'optimisation $\omega B97x-D$ qu'avec l'optimisation B3LYP ($^{TJ}CCS(He)$ 167 \AA^2 et 161 \AA^2 avec B3LYP et $\omega B97x-D$ respectivement et $^{TJ}CCS(N_2)$ 258 \AA^2 et 249 \AA^2 avec B3LYP et $\omega B97x-D$ respectivement). La géométrie obtenue par optimisation avec la fonctionnelle $\omega B97x-D$ est donc plus compacte.

Même si la valeur de $^{TJ}CCS(He)$ de la géométrie obtenue par optimisation B3LYP pour l'ion $[Mo_6O_{19},TBA]^-$ (167 \AA^2) est proche de la valeur déterminée expérimentalement (168 \AA^2), nous avons arrêté notre choix sur la fonctionnelle $\omega B97x-D$ qui nous semble mieux adaptée pour décrire l'interaction du POM avec le contre-ion TBA^+ . Pour cette fonctionnelle, toutes les valeurs de CCS restent inférieures aux ^{DT}CCS expérimentales, de manière cohérente entre elles.

I.3. Choix de la base

Une fois le choix de la fonctionnelle effectué, il est nécessaire d'établir quelle base de Pople utiliser préférentiellement entre les deux bases 6-31G(d) et 6-31+G(d) pour les optimisations. Tout comme les fonctionnelles, il existe de très nombreuses bases décrivant les orbitales atomiques, avec des descriptions électroniques plus ou moins détaillées. Ces bases sont typiquement notées de la forme $X\text{-}YZg$ ou X représente le nombre de gaussiennes primitives comprenant chaque fonction de base d'orbitale atomique de cœur. Y et Z indiquent que les orbitales de valence sont composées chacune de deux fonctions, la première étant composée d'une combinaison linéaire de Y fonctions gaussiennes primitives, l'autre d'une combinaison linéaire de Z fonctions gaussiennes primitives. Nous avons utilisé les bases de Pople 6-31G(d) et 6-31+G(d). Le signe + indiquant l'ajout d'une fonction diffuse, ce qui permet de donner de la flexibilité à la partie des orbitales atomiques éloignées du noyau, mais aussi de décrire les anions ou les moments dipolaires.

Nous avons réalisé les comparaisons sur deux structures d'entrée de calcul : $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ d'une part et sur la deuxième structure de départ de $[\text{Mo}_6\text{O}_{19},\text{TBA}]^-$ d'autre part. Pour comparer les géométries optimisées, nous avons effectué des calculs de CCS par la méthode des trajectoires avec MOBCAL. Les charges partielles utilisées étaient les charges atomiques NPA. Les paramètres de Lennard Jones utilisés sont directement extraits de l'UFF¹¹.

La $^{\text{TJ}}\text{CCS}$ de la géométrie obtenue à partir des structures cristalline de $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ et $[\text{Mo}_6\text{O}_{19},\text{TBA}]^-$ et des structures optimisées avec la base 6-31G(d) ou la base 6-31+G(d) sont montrées dans le tableau VI.5.

Nous pouvons voir que les $^{\text{TJ}}\text{CCS}$ obtenues sur les deux structures optimisées de $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ sont tout à fait similaires entre elles et très proches de la $^{\text{TJ}}\text{CCS}$ de la structure cristalline dans l'hélium et l'azote. Le choix de la base n'a donc aucune influence ici pour l'ion $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$.

De la même manière, nous avons comparé les $^{\text{TJ}}\text{CCS}$ de la structure $[\text{Mo}_6\text{O}_{19},\text{TBA}]^-$ (2) entre les structures cristallines, et optimisées avec les bases 6-31G(d) et 6-31+G(d). Les $^{\text{TJ}}\text{CCS}$ sont très proches quelque que soit la base utilisée. Nous obtenons par exemple une $^{\text{TJ}}\text{CCS}(\text{He})$ et une $^{\text{TJ}}\text{CCS}(\text{N}_2)$ respective de 161 \AA^2 et 249 \AA^2 tout à fait similaire aux $^{\text{TJ}}\text{CCS}$ avec la base 6-31+G(d), respectivement de 161 \AA^2 et 250 \AA^2 . Si l'on compare les $^{\text{TJ}}\text{CCS}$ des structures optimisées à celle obtenue avec la structure cristalline (où nous avons pris les charges NPA de la structure 6-31G(d)), nous obtenons une CCS légèrement supérieures pour la structure cristalline (de l'ordre de 3 \AA^2 pour les $^{\text{TJ}}\text{CCS}(\text{He})$ et de $8 \text{ à } 9 \text{ \AA}^2$ pour les $^{\text{TJ}}\text{CCS}(\text{N}_2)$).

Tableau VI.5 : Comparaison des $^{TJ}CCS(He \text{ et } N_2)$ des structures cristallines, optimisé avec la base 6-31G(d) ou optimisé avec la base 6-31+G(d) de $Mo_6O_{19}^{2-}$ et de $[Mo_6O_{19},TBA]^-$ (2).

	Structure cristalline		Base 6-31G(d)		Base 6-31+G(d)	
	$^{TJ}CCS(He)$	$^{TJ}CCS(N_2)$	$^{TJ}CCS(He)$	$^{TJ}CCS(N_2)$	$^{TJ}CCS(He)$	$^{TJ}CCS(N_2)$
	(\AA^2)	(\AA^2)	(\AA^2)	(\AA^2)	(\AA^2)	(\AA^2)
$Mo_6O_{19}^{2-}$	89	199	90	199	90	199
$[Mo_6O_{19},TBA]^-$ 2	164	257	161	249	161	250

La figure VI.4 montre la structure cristalline (rouge), les structures optimisées par DFT avec la base 6-31G(d) (violet) et avec la base 6-31+G(d) (orange) pour la structure (2) de l'ion $[Mo_6O_{19},TBA]^-$. Nous pouvons voir que quelle que soit la base utilisée, les structures résultantes de l'optimisation DFT se superposent parfaitement, et sont décalés de manière identique par rapport à la structure cristalline initiale.

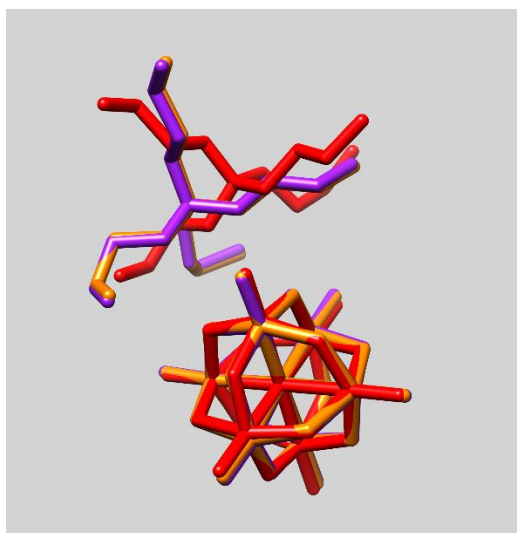


Figure VI.4 : Représentation tridimensionnelle bâton et semi-développée de $[Mo_6O_{19},TBA]^-$. Rouge : structure cristalline ; orange : structure optimisée avec la base 6-31+gd ; violet : structure optimisée avec la base 6-31gd.

Nous avons opté pour la base 6-31G(d) pour la suite des optimisations DFT. En effet, l'ajout de fonctions diffuses lors de l'optimisation DFT n'a pas permis de mettre en évidence de différences significatives entre les deux bases employées et l'ajout de fonctions diffuses augmente considérablement les temps de calculs et certains calculs ne convergent pas.

I.4. Choix du type de charges atomiques partielles

Nous avons observé que la présence de charges partielles atomiques affecte la ^{TJ}CCS . En effet, nous avons obtenu des valeurs aberrantes ou des échecs de calculs des ^{TJ}CCS lorsque les calculs sont réalisés sans aucune charge partielle atomique ou avec des charges partielles atomiques réparties de manière uniforme sur chaque atome dans le fichier d'entrée. Nous avons donc voulu étudier les différences de ^{TJ}CCS obtenues avec différents types de charges atomiques partielles. Une description complémentaire des différentes charges partielles utilisées est donnée dans la partie bibliographique.

Le tableau VI.6 et le tableau VI.7 comparent les ^{TJ}CCS dans l'hélium et dans l'azote obtenues pour quatre ions différents ($Mo_6O_{19}^{2-}$, la structure de départ (2) de $[Mo_6O_{19},TBA]^-$, $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ et la structure de départ (3) de $[PMo_{12}O_{40},TBA]^{2-}$) avec les charges de Mulliken, les charges NPA (*Natural Population Analysis*), les charges APT (*atomic polar tensor*) et les charges ESP HLYGat (*Electrostatic Potential*). La structure (3) de $[PMo_{12}O_{40},TBA]^{2-}$ a été choisie car elle présente la plus faible enthalpie libre parmi les neuf possibles après optimisation avec la fonctionnelle $\omega B97x-D$ et la base 6-31G(d).

Nous pouvons voir que les $^{TJ}CCS(He)$ des quatre structures $Mo_6O_{19}^{2-}$, $[Mo_6O_{19},TBA]^-$ et $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ et $[PMo_{12}O_{40},TBA]^{2-}$ sont similaires quel que soit la charge utilisée. Nous noterons juste une différence non significative sur la $^{TJ}CCS(He)$ de l'ion $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ avec les charges APT (156 Å²). Nous signalerons que les calculs des $^{TJ}CCS(He)$ de l'ion $[PMo_{12}O_{40},TBA]^{2-}$ ont été réalisés avec une conservation de l'énergie comprise entre 95% et 105 %, contrairement aux valeurs standards (99% et 101%).

Si l'on compare à présent les $^{TJ}CCS(N_2)$ selon les différentes charges utilisées, nous constatons qu'elles sont tout à fait similaires pour les structures $Mo_6O_{19}^{2-}$ et $[Mo_6O_{19},TBA]^-$. De même, les $^{TJ}CCS(N_2)$ des ions $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ et $[PMo_{12}O_{40},TBA]^{2-}$ sont similaires entre les charges de Mulliken, ESP et NPA. Nous pouvons cependant constater quelques différences non significatives sur les $^{TJ}CCS(N_2)$ des structures $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ (302 Å²) et $[PMo_{12}O_{40},TBA]^{2-}$ (321 Å²) avec les charges APT.

Tableau VI.6 : Comparaison des $^{TJ}CCS(He)$ selon les charges de Mulliken, NPA, ESP et APT des structures $[Mo_6O_{19}]^{2-}$, $[Mo_6O_{19},TBA]^-$, $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ et $[PMo_{12}O_{40},TBA]^{2-}$ optimisée avec la fonctionnelle $\omega b97x-D$ et la base 6-31G(d).

	$^{DT}CCS(He)$ (\AA^2)	$^{TJ}CCS(He)$ (\AA^2)			
		Charges de Mulliken	Charges NPA	Charges ESP	Charges APT
$Mo_6O_{19}^{2-}$	103	89	90	89	90
$[Mo_6O_{19},TBA]^-$	168	161	161	160	161
$PMo_{12}O_{40}^{3-}$	168	159	160	159	156
$[PMo_{12}O_{40},TBA]^{2-}$	220	214	215	213	212

Tableau VI.7 : Comparaison des $^{TJ}CCS(N_2)$ selon les charges de Mulliken, NPA, ESP et APT des structures $[Mo_6O_{19}]^{2-}$, $[Mo_6O_{19},TBA]^-$, $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ et $[PMo_{12}O_{40},TBA]^{2-}$ optimisée avec la fonctionnelle $\omega b97x-D$ et la base 6-31G(d).

	$^{DT}CCS(N_2)$ (\AA^2)	$^{TJ}CCS(N_2)$ (\AA^2)			
		Charges de Mulliken	Charges NPA	Charges ESP	Charges APT
$Mo_6O_{19}^{2-}$	220	199	199	199	200
$[Mo_6O_{19},TBA]^-$	263	249	249	246	248
$PMo_{12}O_{40}^{3-}$	343	307	310	308	302
$[PMo_{12}O_{40},TBA]^{2-}$	348	328	328	323	321

La figure VI.5 offre un aperçu de la répartition des charges partielles ESP et APT sur chaque atome des ions $Mo_6O_{19}^{2-}$ et $[Mo_6O_{19},TBA]^-$. Nous pouvons voir par l'intensité de l'échelle de couleur que les charges APT se situent dans une gamme plus large de valeurs que les charges ESP, sur les deux structures $Mo_6O_{19}^{2-}$ et $[Mo_6O_{19},TBA]^-$. Nous pouvons également observer que les deux structures POM $Mo_6O_{19}^{2-}$ conservent la même répartition de charge APT ou ESP avec ou sans contre-ion TBA^+ .

Les charges partielles APT ou ESP réparties sur le contre-ion TBA^+ se trouvent dans une gamme beaucoup plus restreinte de valeurs que le POM (échelle de couleur moins intense), mais nous pouvons cependant voir des charges partielles négatives sur les carbones des chaînes butyle (rouge foncé) et des charges partielles positives sur les hydrogènes (vert foncé), ce qui est concordant avec l'électronégativité des atomes au sein d'une molécule.

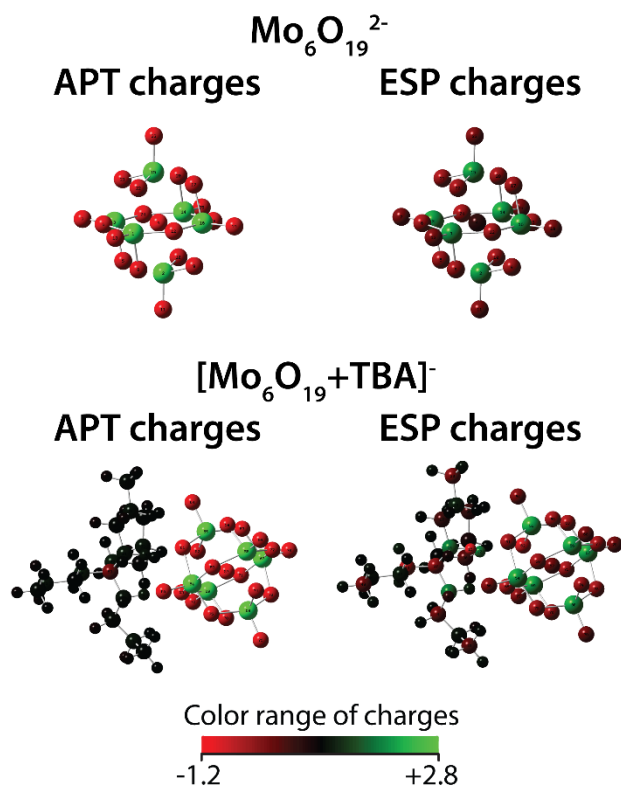


Figure VI.5 : Comparaison des charges atomiques partielles ESP et APT sur les structures $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ et $[\text{Mo}_6\text{O}_{19},\text{TBA}]^-$ optimisées par DFT (fonctionnelle $\omega\text{B97x-D}$ et base 6-31G(d)).

Ne pouvant pas mettre en évidence de différences significatives en évidence sur l'utilisation de charges partielles spécifiques, nous avons décidé pour la suite de cette étude d'utiliser les charges partielles issues du potentiel électrostatique (ESP) pour l'optimisation des paramètres de Lennard Jones du molybdène et du tungstène, comme cela a pu déjà être fait dans la littérature^{12,13}.

I.5. Détermination des structures de plus basses énergie de $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40},\text{TBA}]^{2-}$ et $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40},\text{TBA}]^{2-}$

Suite au choix de la fonctionnelle $\omega\text{B97x-D}$ et la base 6-31G(d), nous avons ensuite optimisé les neuf structures possibles de $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40},\text{TBA}]^{2-}$ et $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40},\text{TBA}]^{2-}$ afin de n'utiliser qu'une seule structure de plus basse énergie, de la même façon que pour $[\text{Mo}_6\text{O}_{19},\text{TBA}]^-$.

Le tableau VI.8 recense les neuf structures possibles de $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40},\text{TBA}]^{2-}$ ainsi que les distances d_{PN} avant et après optimisation Gaussian, et les différences d'enthalpies de Gibbs pour chaque structure, tandis que le tableau VI.9 recense les neuf structures possibles de $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40},\text{TBA}]^{2-}$, ainsi que les distances d_{PN} avant et après optimisation Gaussian, et les différences d'enthalpies de Gibbs pour chaque structure.

Si l'on compare les distances d_{PN} avant et après optimisation Gaussian sur les neuf structures possibles $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40},\text{TBA}]^{2-}$, nous pouvons voir que toutes les distances d_{PN} diminuent pour les structures optimisées, avec des diminutions allant de 0.354 Å pour la structure $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40},\text{TBA}]^{2-}$ (2), à 1.807 Å pour la structure $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40},\text{TBA}]^{2-}$ (9).

De même, si l'on compare les distances d_{PN} avant et après optimisation Gaussian sur les neuf structures possibles $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40},\text{TBA}]^{2-}$, nous pouvons voir que toutes les distances d_{PN} diminuent pour les structures optimisées, avec des diminutions allant de 0.256 Å pour la structure $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40},\text{TBA}]^{2-}$ (1), à 1.78 Å pour la structure $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40},\text{TBA}]^{2-}$ (9).

Par ailleurs, les structures $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40},\text{TBA}]^{2-}$ (3) et $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40},\text{TBA}]^{2-}$ (9) présente les plus faibles enthalpies libres parmi les toutes les structures possibles après optimisation avec la fonctionnelle $\omega\text{B97x-D}$ et la base 6-31G(d). De la même manière que pour $[\text{Mo}_6\text{O}_{19},\text{TBA}]^-$, nous avons donc utilisé exclusivement les deux structures $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40},\text{TBA}]^{2-}$ (3) et $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40},\text{TBA}]^{2-}$ (9) parmi les différentes structures $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40},\text{TBA}]^{2-}$ ou $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40},\text{TBA}]^{2-}$ pour la suite de cette étude.

Tableau VI.8 : Comparaison des distances d_{PN} et enthalpies libres des neuf structures $[PMo_{12}O_{40}, TBA]^{2-}$ avant et après optimisation DFT avec la fonctionnelle $\omega B97X-D$, base 6-31G(d).

Structure $PMo_{12}O_{40} + TBA$	Distance P_{POM}/N_{TBA} (Å)		G° (kcal/mol)	$\Delta G^\circ_{relatif}$ (kcal/mol)
	Structure RX	Structure Gaussian avec $\omega B97X-D$, 6-31G(d)		
(1)	7.618	7.014	-3046941	3
(2)	7.763	7.409	-3046938	5
(3)	7.844	6.926	-3046943	0
(4)	8.195	7.122	-3046939	4
(5)	8.200	7.247	-3046943	1
(6)	8.306	7.201	-3046942	2
(7)	8.728	7.202	-3046940	3
(8)	8.826	7.627	-3046932	11
(9)	9.023	7.216	-3046821	122

Tableau VI.9 : Comparaison des distances d_{PN} et enthalpies libres des neuf structures $[PW_{12}O_{40}, TBA]^{2-}$ avant et après optimisation DFT avec la fonctionnelle $\omega B97X-D$, base 6-31G(d).

Structure $PW_{12}O_{40} + TBA$	Distance P_{POM}/N_{TBA} (Å)		G° (kcal/mol)	$\Delta G^\circ_{relatif}$ (kcal/mol)
	Structure RX	Structure Gaussian avec $\omega B97X-D$, 6-31G(d)		
(1)	7.780	7.524	-3039294	4
(2)	8.086	7.514	-3039296	2
(3)	8.123	7.409	-3039293	5
(4)	8.159	7.042	-3039294	4
(5)	8.179	7.288	-3039292	6
(6)	8.261	7.514	-3039296	2
(7)	8.512	7.606	-3039290	8
(8)	8.919	7.202	-3039298	0
(9)	8.958	7.178	-3039298	0

II. Ajustement des paramètres atomiques du molybdène et du tungstène.

Les ^{TJ}CCS calculées jusque maintenant ont été calculées sur une version modifiée de MOBCAL à laquelle nous avons incorporé les paramètres de Lennard Jones du molybdène et du tungstène à partir des valeurs de l'UFF. Cependant, les ^{TJ}CCS obtenues avec cette version modifiée de MOBCAL ne correspondent pas aux CCS expérimentales déterminées précédemment en DTIMS dans l'hélium et l'azote.

Nous sommes donc partis des deux géométries de POM $Mo_6O_{19}^{2-}$ et $PW_{12}O_{40}^{3-}$, optimisées par DFT avec la fonctionnelle $\omega B97x-D$ et la base 6-31G(d), et en prenant les charges atomiques ESP afin d'effectuer les calculs de CCS par la méthode des trajectoires de MOBCAL dans l'hélium et l'azote.

Afin de faire correspondre les CCS expérimentales et théoriques des deux structures de POM standards, nous avons appliqué un facteur multiplicatif aux paramètres de Lennard Jones des atomes Mo et W issus de l'UFF, comme ont pu le faire Lalli *et al.* dans une étude précédente¹³. Les paramètres du phosphore n'étant pas décrits dans le code source hélium de MOBCAL, nous avons pris pour les calculs des valeurs identiques au silicium, les rayons atomiques de ces deux atomes étant proches (respectivement 1.1 et 1.0 Å).

La figure VI.6 montre la courbe des ^{TJ}CCS dans l'hélium en fonction du facteur multiplicatif pour l'ion $Mo_6O_{19}^{2-}$. Nous avons déterminé un facteur multiplicatif optimal de 1.26 sur les paramètres de Lennard Jones du molybdène à partir de la ^{DT}CCS expérimentale dans l'hélium (103 \AA^2).

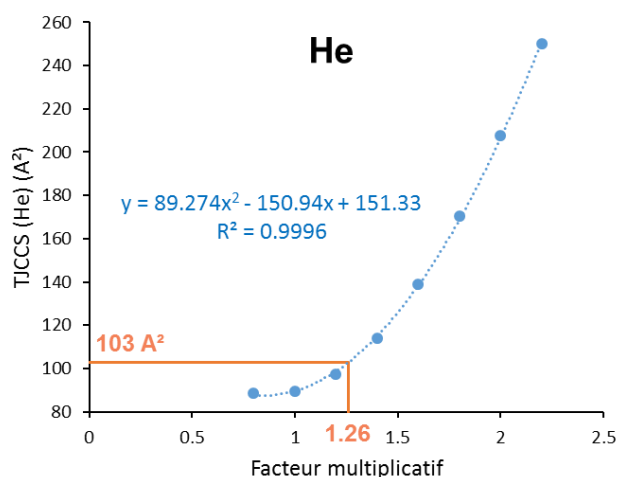


Figure VI.6 : Courbe représentant la ^{TJ}CCS (He) (\AA^2) en fonction du facteur multiplicatif appliqué sur les paramètres de Lennard Jones du molybdène dans l'hélium. Orange : Valeur de ^{DT}CCS expérimentales et facteur multiplicatif optimal de l'ion $Mo_6O_{19}^{2-}$.

La figure VI.7 montre la courbe des ^{TJ}CCS dans l'azote en fonction du facteur multiplicatif pour l'ion $Mo_6O_{19}^{2-}$. Nous avons déterminé un facteur multiplicatif optimal de 2.00 sur les paramètres de Lennard Jones du molybdène à partir de la ^{DT}CCS expérimentale dans l'azote (220 \AA^2).

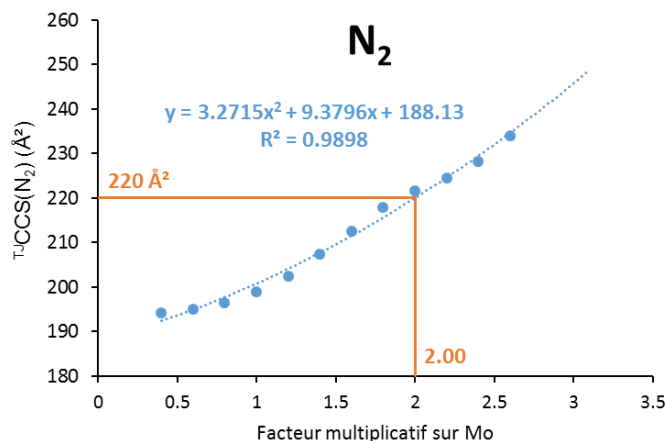


Figure VI.7 : Courbe représentant la $^{TJ}CCS(N_2)$ (\AA^2) en fonction du facteur multiplicatif appliqué sur les paramètres de Lennard Jones du molybdène dans l'azote. Orange : Valeur de ^{DT}CCS expérimentales et facteur multiplicatif optimal de l'ion $Mo_6O_{19}^{2-}$.

La figure VI.8 montre la courbe des ^{TJ}CCS dans l'hélium en fonction du facteur multiplicatif pour l'ion $PW_{12}O_{40}^{3-}$. Nous avons déterminé un facteur multiplicatif optimal de 1.27 sur les paramètres de Lennard Jones du tungstène à partir de la ^{DT}CCS expérimentale dans l'hélium (170 \AA^2).

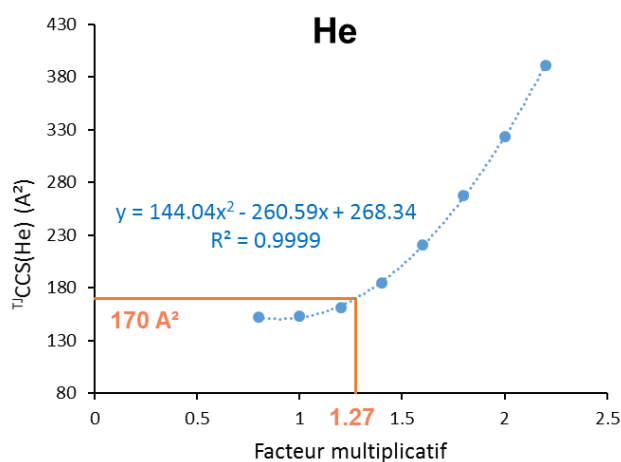


Figure VI.8 : Courbe représentant la $^{TJ}CCS(He)$ (\AA^2) en fonction du facteur multiplicatif appliqué sur les paramètres de Lennard Jones du tungstène dans l'hélium. Orange : Valeur de ^{DT}CCS expérimentales et facteur multiplicatif optimal de l'ion $PW_{12}O_{40}^{3-}$.

La figure VI.9 montre la courbe des $T^J\text{CCS}$ dans l'azote en fonction du facteur multiplicatif pour l'ion $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$. Nous avons déterminé un facteur multiplicatif optimal de 2.04 sur les paramètres de Lennard Jones du tungstène à partir de la ^{DT}CCS expérimentale dans l'azote (337 \AA^2).

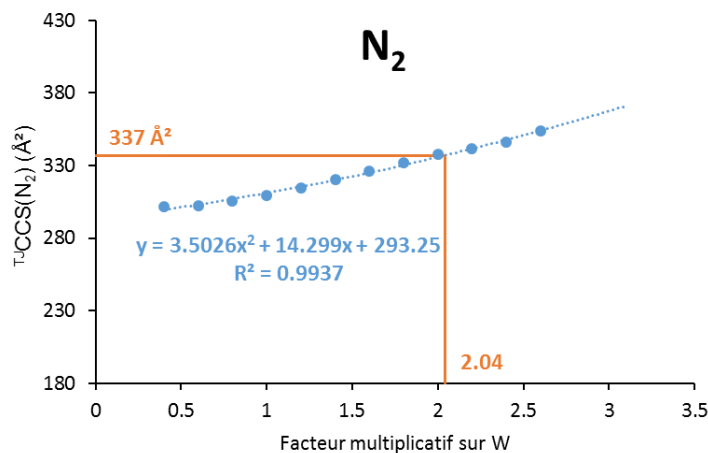


Figure VI.9 : Courbe représentant la $T^J\text{CCS}(\text{N}_2)$ (Å^2) en fonction du facteur multiplicatif appliqué sur les paramètres de Lennard Jones du molybdène dans l'azote. Orange : Valeur de ^{DT}CCS expérimentales et facteur multiplicatif optimal de l'ion $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$.

Les paramètres atomiques des atomes de molybdène et de tungstène extrait des courbes de CCS en fonction du facteur multiplicatif sont répertoriés dans le tableau VI.10 et le tableau VI.11.

Tableau VI.10 : Paramètres de Lennard Jones déterminés pour l'atome de molybdène à partir de la structure $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ dans l'hélium et l'azote.

Molybdène	Valeur originale UFF ¹¹	Valeurs He (UFF values x 1.26)	Valeurs N ₂ (UFF values x 2.00)
ϵ_0 LJ (meV)	2.428	3.059	4.856
ϵ_0 LJ (kcal/mol)	0.056	0.071	0.112
R_0 LJ (Å)	3.052	3.846	6.104

Tableau VI.11 : Paramètres de Lennard Jones déterminés pour l'atome de tungstène à partir de la structure $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ dans l'hélium et l'azote.

Tungstène	Valeur originale UFF ¹¹	Valeurs He (UFF values x 1.27)	Valeurs N ₂ (UFF values x 2.04)
ϵ_0 LJ (meV)	2.905	3.689	5.926
ϵ_0 LJ (kcal/mol)	0.067	0.085	0.137
R_0 LJ (Å)	3.069	3.898	6.261

III. Test des nouveaux paramètres atomiques du tungstène et du molybdène

Afin de vérifier la validité des nouveaux paramètres atomiques déterminés pour le molybdène et le tungstène, nous avons utilisé les autres structures de POM disponibles et optimisées par DFT, et avons calculé leurs CCS par la méthode des trajectoires avec une version de Mobcal dans l'hélium et l'azote où nous avons incorporé ces nouveaux paramètres atomiques pour le tungstène et le molybdène (tableau VI.12).

Nous pouvons voir que le test de ces nouveaux paramètres sur cinq structures de POM optimisées par DFT ($[Mo_6O_{19},TBA]^-$, $PMo_{12}O_{40}^{3-}$, $[PMo_{12}O_{40},TBA]^{2-}$, $PW_{12}O_{40}^{3-}$, $[PW_{12}O_{40},TBA]^{2-}$) montre des erreurs relatives entre la CCS expérimentales et théoriques comprises entre -1.9 % et 3.8 % dans l'hélium et -2.4 % et 2.2 % dans l'azote.

Tableau VI.12 : Calculs de ^{TJ}CCS dans l'hélium et l'azote avec les nouveaux paramètres de Lennard Jones déterminés pour les atomes de Mo et W. Italique : ions ayant servis à la détermination des nouveaux paramètres de Lennard-Jones des atomes de Mo et W.

Structure	$^{TJ}CCS(He)$ (Å ²)	$^{DT}CCS(He)$ (Å ²)	Erreur relative He (%)	$^{TJ}CCS(N_2)$ (Å ²)	$^{DT}CCS(N_2)$ (Å ²)	Erreur relative N ₂ (%)
<i>Mo₆O₁₉²⁻</i>	<i>102</i>	<i>103</i>	<i>1.5</i>	<i>222</i>	<i>220</i>	<i>0.9</i>
[Mo ₆ O ₁₉ ,TBA] ⁻	168	168	-0.4	262	263	-0.4
PMo ₁₂ O ₄₀ ³⁻	162	168	3.8	335	343	-2.4
[PMo ₁₂ O ₄₀ ,TBA] ²⁻	214	220	2.9	344	348	-1.2
<i>PW₁₂O₄₀³⁻</i>	<i>168</i>	<i>170</i>	<i>1.3</i>	<i>337</i>	<i>337</i>	<i>0.0</i>
[PW ₁₂ O ₄₀ ,TBA] ²⁻	227	222	-1.9	357	349	2.2

Références

- (1) M. J. Frisch; G. W. Trucks; H. B. Schlegel; G. E. Scuseria; M. A. Robb; J. R. Cheeseman; G. Scalmani; V. Barone; B. Mennucci; G. A. Petersson; et al. *Gaussian 09, Revision D.01*; Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2013.
- (2) Hehre, W. J.; Lathan, W. A.; Ditchfield, R.; Newton, M. D.; Pople, J. A. *Gaussian 70 (Quantum Chemistry Program Exchange, Program No. 237, 1970)*.; 1970.
- (3) Perdew, J. P. Jacob's Ladder of Density Functional Approximations for the Exchange-Correlation Energy; AIP, 2001; Vol. 577, pp 1–20.
- (4) Tucher, J.; Wu, Y.; Nye, L. C.; Ivanovic-Burmazovic, I.; Khusniyarov, M. M.; Streb, C. CCDC 831885: Experimental Crystal Structure Determination, 2013.
- (5) Dang, D.-B.; Jin, Y.-N.; Bai, Y.; Pan, X.-J.; Wang, J.-P. CCDC 647440: Experimental Crystal Structure Determination, 2010.
- (6) Gabb, D.; Pradeep, C. P.; Boyd, T.; Mitchell, S. G.; Miras, H. N.; Long, D.-L.; Cronin, L. CCDC 891265: Experimental Crystal Structure Determination, 2013.
- (7) Long, D.-L.; Streb, C.; Song, Y.-F.; Mitchell, S.; Cronin, L. CCDC 685202: Experimental Crystal Structure Determination, 2008.
- (8) *Avogadro, Logiciel Libre de Visualisation et d'édition de Molécules*.
- (9) Ochterski, J. W. Vibrational Analysis in Gaussian. 10.
- (10) When calculating with gaussian 09, if the frequency becomes negative what should be done?
https://www.researchgate.net/post/In_calculated_with_software_of_gaussian_09_if_frequency_become_negative_what_do_you_do (accessed Oct 13, 2018).
- (11) Rappe, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard, W. A.; Skiff, W. M. UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (25), 10024–10035.
- (12) Campuzano, I.; Bush, M. F.; Robinson, C. V.; Beaumont, C.; Richardson, K.; Kim, H.; Kim, H. I. Structural Characterization of Drug-like Compounds by Ion Mobility Mass Spectrometry: Comparison of Theoretical and Experimentally Derived Nitrogen Collision Cross Sections. *Anal. Chem.* **2012**, *84* (2), 1026–1033.
- (13) Lalli, P. M.; Corilo, Y. E.; Fasciotti, M.; Riccio, M. F.; de Sa, G. F.; Daroda, R. J.; Souza, G. H. M. F.; McCullagh, M.; Bartberger, M. D.; Eberlin, M. N.; et al. Baseline Resolution of Isomers by Traveling Wave Ion Mobility Mass Spectrometry: Investigating the Effects of Polarizable Drift Gases and Ionic Charge Distribution: Polarizable Drift Gases and Isomer Separation. *J. Mass Spectrom.* **2013**, *48* (9), 989–997.

***Chapitre 7 : Etalonnage de la cellule de mobilité ionique de type
Travelling Wave***

Chapitre 7. Etalonnage de la cellule de mobilité ionique de type Travelling Wave

Suite à la détermination et l'obtention d'une série de ^{DT}CCS dans l'hélium et l'azote pour les composés étalons POM, nous avons pu utiliser ces valeurs de ^{DT}CCS afin d'étalonner la cellule de mobilité ionique de type TWIMS de notre appareil de laboratoire, le Synapt G2 (Waters). En effet, la cellule TWIMS possède un champ électrique non uniforme et non constant et il est impossible de déterminer une valeur de CCS *via* la mesure du temps de dérive t_D sans un étalonnage préalable.

L'emploi d'étalons POM contrairement à l'utilisation d'autres étalons s'est justifié ici par le fait qu'il soit préférable d'avoir des composés de même nature entre les étalons et les analytes, comme ont pu le montrer Hines *et al.*¹.

Afin d'étalonner la cellule TWIMS, nous avons utilisé une version modifiée de la méthode de Smith *et al.*², comme décrite dans la partie bibliographique. Cette méthode permet de corréliser la CCS réduite Ω' d'un ion et son temps de dérive t_D , à l'aide d'une fonction puissance où les termes A' et B permettent de prendre en compte les différents paramètres de la cellule TWIMS (équation VII.1).

$$\Omega' = A' t_D^B \quad \text{Équation (VII.1)}$$

Dans notre cas, nous avons préféré tracer le logarithme de cette courbe, de la forme $\ln(\Omega') = f(\ln(t_D))$ afin d'obtenir une droite de la forme $\ln(\Omega') = \ln(A') + B \ln(t_D)$ qui est strictement équivalente à la fonction puissance.

Il est ensuite aisé de déterminer la CCS réduite expérimentale Ω' d'un ion inconnu à partir de son temps de dérive t_D , en utilisant l'équation de la droite d'étalonnage.

Nous présentons dans la première partie de ce chapitre, un récapitulatif des ions étudiés sur la cellule TWIMS.

Dans une deuxième partie, nous réalisons l'étalonnage de la cellule TWIMS dans l'azote à partir des valeurs de $^{DT}CCS(N_2)$ de nos étalons POM et d'autres étalons de la littérature (polyalanine et dextran).

Afin de vérifier les deux étalonnages réalisés, nous avons déterminé les $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow N_2)$ des ions du POM $TBA_9P_2Nb_3W_{15}O_{62}$ avec les deux étalonnages, et avons calculé l'erreur relative entre les $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow N_2)$ déterminées et les $^{DT}CCS(N_2)$ connues.

De façon similaire à la deuxième partie, nous avons ensuite réalisé l'étalonnage de la cellule TWIMS dans l'hélium à partir des valeurs de $^{DT}CCS(He)$ de nos étalons POM et d'autres étalons de la littérature (POM, dT₁₀, polyalanine et dextran).

Afin de vérifier les différents étalonnages réalisés dans l'hélium, nous avons ensuite déterminé les $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow He)$ des ions du POM TBA₉P₂Nb₃W₁₅O₆₂ avec les différents étalonnages, et avons calculé l'erreur relative entre les $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow He)$ déterminées et les $^{DT}CCS(He)$ connues.

I. Mesure des temps de dérive, des largeurs de pic à mi-hauteur et des intensités sur la cellule TWIMS

Nous avons réalisé des expériences TWIMS-MS sur l'appareil Synapt G2 HDMS (Waters Corp, Manchester, Royaume-Uni) sous ionisation *electrospray* en mode d'ionisation négatif sur une gamme m/z 50-5000. Nous avons utilisé l'azote en tant que gaz tampon dans la cellule TWIMS. Les débits de gaz ont été fixés à 20 mL.min⁻¹ dans le guide d'ions *stacked ring*, à 180 mL.min⁻¹ dans la cellule d'hélium et à 70 mL.min⁻¹ dans la cellule de mobilité ionique. Les tensions des cellules de collisions *trap* et *transfer* ont été fixées à 4 et 0 V respectivement. Les vitesses de vague IMS ont été fixées à 300 m.s⁻¹ en source et en *trap* avec des tensions de vague respective de 0.2 V et 5.0 V, et une vitesse de vague dans la cellule IMS et en *transfer* à 350 m.s⁻¹ avec des tensions de vague respectives de 15.0 V et 5.0 V.

Les pressions au sein de la cellule IMS sont maintenues en moyenne à 0.0210 mbar pour la cellule *trap*, 1.41 bar pour la cellule d'hélium, 3.00 mbar pour la cellule IMS et 0.0227 mbar pour la cellule de *transfer*.

Le tableau VII.1 répertorie les valeurs de $^{DT}CCS(He)$ et de $^{DT}CCS(N_2)$ des POM déterminées précédemment, ainsi que les $^{DT}CCS(He)$ de la littérature³. Le tableau VII.2 répertorie les $^{DT}CCS(He)$ et $^{DT}CCS(N_2)$ de différents ions étalons présents dans la littérature (polyalanine⁴, dextran⁵ et oligothymidine⁶). Seuls les ions apparaissant sur la cellule TWIMS sont présentés dans ces deux tableaux. Nous avons mesuré pour chacun des ions le temps de dérive (t_D), la largeur de pic à mi-hauteur (FWHM) et l'intensité (uniquement pour les ions POM) observés en TWIMS. Toutes les mesures sur le Synapt G2 ont été réalisées en *triplicata* séparé de plusieurs mois afin d'améliorer la précision. Les écarts types obtenus à partir du *triplicata* sont faibles (respectivement de 0.11 ms et 0.02 ms sur le t_D et la FWHM).

Pour les ions POM, nous pouvons voir que les temps de dérive sont logiquement inférieurs lorsque l'état de charge augmente (par exemple pour les ions PMO₁₂O₄₀³⁻ et [PMO₁₂O₄₀,TBA]²⁻

, avec des temps de dérive respectifs de 3.24 ms et 7.74 ms). Nous pouvons également constater que les largeurs de pics à mi-hauteur (FWHM) augmentent lorsque le temps de dérive augmente (par exemple pour les ions $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ et $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40},\text{TBA}]^{2-}$, avec des FWHM respectifs de 0.29 ms et 0.48 ms).

A un état de charge identique et un m/z similaire, tel $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40},\text{TBA}]^{2-}$, m/z 1560 et $(\text{T}_{10}-2\text{H})^{2-}$, m/z 1488, la $^{\text{DT}}\text{CCS}(\text{He})$ de l'ion POM est nettement inférieure à celle de l'ion de l'oligothymidine (respectivement 222 \AA^2 et 447 \AA^2), de même que son temps de dérive (respectivement 7.87 ms et 19.09 ms) traduisant ici aussi une structure beaucoup plus compacte des ions POM par rapport à d'autres étalons.

A un état de charge identique et un m/z proche, tel $[\text{Mo}_6\text{O}_{19},\text{TBA}]^-$, m/z 1122 et $(\text{Glc})_6^-$, m/z 989, la $^{\text{DT}}\text{CCS}(\text{He})$ de l'ion POM est nettement inférieure à celle de l'ion du glucoside (respectivement 263 \AA^2 et 297 \AA^2), de même que son temps de dérive (respectivement 16.55 ms et 21.67 ms) traduisant ici aussi une structure beaucoup plus compacte des ions POM par rapport à d'autres étalons de la littérature.

Tableau VII.1 : Moyennes des temps de dérive (t_D) et des largeurs de pic à mi-hauteur (FWHM) observés sur la cellule TWIMS du Synapt G2 des ions POM dont les $^{DT}CCS(He)$ et/ou les $^{DT}CCS(N_2)$ ont été déterminées précédemment, selon un *triplicata* étendu à plusieurs mois dans les mêmes conditions d'analyses. Seul les ions apparaissant en TWIMS ou les ions non issus de fragmentation de POM ont été répertoriés par rapport aux listes de $^{DT}CCS(He)$ et de $^{DT}CCS(N_2)$ précédentes (les ions $[W_{10}O_{32},2H]^{2-}$ (m/z 1176) et $[P_2Nb_3W_{15}O_{62},5H]^{4-}$ (m/z 1023) n'apparaissent pas en TWIMS). Valeurs de $^{DT}CCS(He)$ en gras et rouge : ions non utilisés pour l'étalonnage TWIMS dans l'hélium. Valeurs de $^{DT}CCS(N_2)$ en gras et rouge : ions non utilisés pour l'étalonnage TWIMS dans l'azote. Ions en gras du POM TBA₉P₂Nb₃W₁₅O₆₂* : ions utilisés pour calculer les erreurs relatives en TWIMS.

Composé	Ion observé	m/z	z	^{DT}CCS (He) (Å ²) 350 V	^{DT}CCS (He) (Å ²) 600 V	$^{DT}CCS(He)$ littérature	$^{DT}CCS(N_2)$ (30°C) (Å ²)	$^{DT}CCS(N_2)$ (60°C) (Å ²)	t_D moyen (ms)	Ecart type t_D (ms)	FWHM moyen (ms)	Ecart type FWHM (ms)	Intensité moyenne
TBA ₂ Mo ₆ O ₁₉	$[Mo_6O_{19}]^{2-}$	439.7	2-	103	104	-	220	217	3.00	0.01	0.24	0.01	9318043
	$[Mo_6O_{19},TBA]^-$	1122.1	1-	168	168	-	263	254	16.61	0.11	1.03	0.02	73901
TBA ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	$[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$	607.4	3-	168	-	-	343	331	3.24	0.01	0.29	0.01	7420013
	$[PMo_{12}O_{40},TBA]^{2-}$	1032.3	2-	220	221	-	348	340	7.74	0.04	0.48	0.03	2075500
TBA ₃ PW ₁₂ O ₄₀	$[PW_{12}O_{40}]^{3-}$	959.0	3-	170	171	150	337	331	3.24	0.01	0.31	0.01	6952367
	$[PW_{12}O_{40},TBA]^{2-}$	1559.8	2-	222	224	207	349	341	7.87	0.05	0.55	0.03	573088
	$[(PW_{12}O_{40})_2,3TBA]^{3-}$	2160.5	3-	382	382	368	-	-	9.22	0.07	0.38	0.02	14061
TBA ₄ W ₁₀ O ₃₂	$[W_{10}O_{32},H]^{3-}$	783.8	3-	149	-	-	335	322	2.89	0.00	0.23	0.03	1446197
	$[W_{10}O_{32},C_4H_9]^{3-}$	802.5	3-	209	-	-	-	-	3.14	0.01	0.29	0.01	627459
	$[W_{10}O_{32},TBA]^{3-}$	864.3	3-	207	-	-	391	376	4.06	0.01	0.25	0.02	110407
	$[W_{10}O_{32},2H]^{2-}$	1176.2	2-	-	-	-	266	257	-	-	-	-	-
	$[W_{10}O_{32},TBA,H]^{2-}$	1296.9	2-	200	201	-	327	319	6.88	0.05	0.38	0.03	474645
	$[W_{10}O_{32},2TBA]^{2-}$	1417.7	2-	255	256	-	383	375	9.61	0.07	0.43	0.01	188424
TBA ₆ P ₂ W ₁₈ O ₆₂	$[P_2W_{18}O_{62},H]^{5-}$	872.8	5-	247	-	209	560	534	2.76	0.01	0.19	0.02	10071583
	$[P_2W_{18}O_{62},C_4H_9]^{5-}$	884.0	5-	300	-	-	-	-	2.86	0.01	0.21	0.02	4979547
	$[P_2W_{18}O_{62},TBA]^{5-}$	921.1	5-	306	-	-	598	571	3.21	0.04	0.48	0.09	57265
	$[P_2W_{18}O_{62},2H]^{4+}$	1091.3	4-	228	-	-	462	442	3.21	0.02	0.29	0.01	846520
	$[P_2W_{18}O_{62},TBA,H]^{4+}$	1151.6	4-	277	-	-	507	486	3.91	0.01	0.24	0.02	3006687
	$[P_2W_{18}O_{62},2TBA]^{4+}$	1212.0	4-	321	-	314	550	527	4.51	0.01	0.29	0.02	3609957
	$[P_2W_{18}O_{62},TBA,2H]^{3+}$	1535.9	3-	-	-	245	438	427	5.68	0.06	0.27	0.01	16328
	$[P_2W_{18}O_{62},2TBA,H]^{3+}$	1616.3	3-	314	319	310	481	469	6.74	0.07	0.33	0.05	737146
	$[P_2W_{18}O_{62},3TBA]^{3+}$	1696.8	3-	356	360	357	520	506	7.80	0.04	0.47	0.02	721142
	$[P_2W_{18}O_{62},4TBA]^{2-}$	2666.5	2-	389	388	412	-	-	18.11	0.15	0.90	0.05	17115
$[(P_2W_{18}O_{62})_2,8TBA]^{4+}$	2666.5	4-	625	-	-	-	-	12.11	0.11	0.46	0.09	3060	
TBA ₉ P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ *	$[P_2Nb_3W_{15}O_{62},TBA,3H]^{5-}$	867.4	5-	307	-	-	-	-	2.89	0.02	0.30	0.10	131477
	$[P_2Nb_3W_{15}O_{62},5H]^{4+}$	1023.8	4-	-	-	-	469	-	-	-	-	-	-
	$[P_2Nb_3W_{15}O_{62},TBA,4H]^{4+}$	1083.5	4-	278	-	-	513	-	3.95	0.01	0.26	0.03	799911
	$[P_2Nb_3W_{15}O_{62},TBA,C_4H_9,3H]^{4+}$	1097.8	4-	291	-	-	-	-	4.10	0.01	0.26	0.02	1106318
	$[P_2Nb_3W_{15}O_{62},2TBA,3H]^{4+}$	1144.6	4-	323	-	-	552	-	4.53	0.02	0.34	0.03	588455
	$[P_2Nb_3W_{15}O_{62},2TBA,C_4H_9,2H]^{4+}$	1158.4	4-	335	-	-	-	-	4.74	0.03	0.32	0.02	818783
	$[P_2Nb_3W_{15}O_{62},3TBA,2H]^{4+}$	1204.9	4-	-	-	-	589	-	5.16	0.04	0.25	0.02	309005
	$[P_2Nb_3W_{15}O_{62},TBA,5H]^{3+}$	1445.7	3-	272	-	-	440	-	5.70	0.04	0.29	0.00	306404
	$[P_2Nb_3W_{15}O_{62},TBA,C_4H_9,4H]^{3+}$	1464.1	3-	286	-	-	-	-	6.00	0.05	0.31	0.05	255028
	$[P_2Nb_3W_{15}O_{62},2TBA,4H]^{3+}$	1526.8	3-	318	-	-	483	-	6.77	0.06	0.37	0.05	489391
	$[P_2Nb_3W_{15}O_{62},2TBA,C_4H_9,3H]^{3+}$	1544.1	3-	328	-	-	-	-	7.10	0.05	0.37	0.02	481359
	$[P_2Nb_3W_{15}O_{62},3TBA,3H]^{3+}$	1607.6	3-	358	-	-	523	-	7.82	0.04	0.52	0.03	233509
	$[P_2Nb_3W_{15}O_{62},3TBA,C_4H_9,2H]^{3+}$	1625.6	3-	368	374	-	-	-	8.20	0.06	0.48	0.02	240170
	$[P_2Nb_3W_{15}O_{62},3TBA,4H]^{2-}$	2412.3	2-	357	356	-	-	-	15.69	0.11	0.85	0.01	12201
	$[P_2Nb_3W_{15}O_{62},3TBA,C_4H_9,3H]^{2-}$	2439.4	2-	366	366	-	-	-	16.33	0.12	0.86	0.04	9261
$[P_2Nb_3W_{15}O_{62},4TBA,3H]^{2-}$	2531.0	2-	388	387	-	-	-	18.08	0.15	1.04	0.10	6448	
$[P_2Nb_3W_{15}O_{62},4TBA,C_4H_9,2H]^{2-}$	2559.5	2-	396	395	-	-	-	18.67	0.15	1.01	0.06	5326	

Tableau VII.2 : Moyennes des temps de dérive (t_D) et des largeurs de pic à mi-hauteur (FWHM) observés sur la cellule TWIMS du Synapt G2 des ions de la polyalanine, du dextran et de l'oligothymidine dT₁₀, selon un *triplicata* étendu à plusieurs mois dans les mêmes conditions d'analyses. Seul les ions apparaissant en TWIMS ont été répertoriés.

Composé	Ion observé	m/z	z	$^{DT}CCS(He)$ (Å ²)	$^{DT}CCS(N_2)$ (Å ²)	t_D moyen (ms)	Ecart type t_D (ms)	FWHM moyen (ms)	
Polyalanine	(Ala) ₃	230.2	1-	89	151	5.78	0.015	0.38	
	(Ala) ₄	301.3	1-	104	166	7.17	0.161	0.44	
	(Ala) ₅	372.4	1-	117	181	8.57	0.054	0.51	
	(Ala) ₆	443.5	1-	131	196	10.20	0.092	0.66	
	(Ala) ₇	514.6	1-	143	210	11.72	0.093	0.92	
	(Ala) ₈	585.6	1-	155	224	13.20	0.104	0.95	
	(Ala) ₉	656.7	1-	167	239	14.94	0.104	1.01	
	(Ala) ₁₀	727.8	1-	179	253	16.67	0.100	1.16	
	(Ala) ₁₁	798.9	1-	190	266	18.38	0.107	1.50	
	(Ala) ₁₂	869.9	1-	200	278	20.00	0.120	1.84	
	(Ala) ₁₃	941.0	1-	213	293	22.11	0.257	1.80	
	Dextran	(Glc) ₂	341.1	1-	107	175	7.38	0.037	0.50
		(Glc) ₃	503.2	1-	137	202	10.79	0.066	0.66
(Glc) ₄		665.2	1-	165	234	14.21	0.091	0.96	
(Glc) ₅		827.3	1-	190	266	17.76	0.116	1.22	
(Glc) ₆		989.3	1-	216	297	21.67	0.116	1.61	
Oligothymidine		(T ₁₀ -6H) ⁶⁻	495.4	6-	641	-	6.32	0.039	0.24
	(T ₁₀ -5H) ⁵⁻	594.7	5-	627	-	7.93	0.049	0.43	
	(T ₁₀ -4H) ⁴⁻	743.6	4-	537	-	8.96	0.059	0.58	
	(T ₁₀ -3H) ³⁻	991.8	3-	446	-	10.41	0.051	0.61	
	(T ₁₀ -2H) ²⁻	1488.3	2-	447	-	19.09	0.097	1.32	

II. Etalonnage de la cellule de mobilité ionique de type TWIMS à partir de CCS d'ions étalons dans l'azote

II.1. Droites d'étalonnages de la cellule TWIMS selon les différents étalons

Après avoir mesuré les temps de dérive des différents ions étalons sur la cellule TWIMS, nous avons calculés les masses réduites μ de chaque ion ainsi que les CCS réduites Ω' de chaque ion (tableau VII.3). A côté de la série d'ions issue des POM étalons, nous avons employé une autre série d'ions, issue de la polyalanine et du dextran monochargés afin de comparer les résultats entre les deux étalonnages dans l'azote.

Tableau VII.3 : Calculs des masses réduites (μ) et des CCS réduites (Ω') des ions POM à partir des $^{DT}CCS(N_2)$ déterminées précédemment (30.0°C), et calculs des masses réduites (μ) et des CCS réduites (Ω') des ions de la polyalanine et du dextran. Gras : Ions non utilisés pour les étalonnages TWIMS.

Ion observé	m/z	z	t_D (ms)	$^{DT}CCS(N_2)$ des POM	μ	Ω'	$\ln(\Omega')$	$\ln(t_D)$
[Mo ₆ O ₁₉] ²⁻	439.8	2	3.01	220	27.149	573.150	6.351	1.102
[Mo ₆ O ₁₉ ,TBA] ⁻	1122.0	1	16.54	263	27.331	1374.942	7.226	2.806
[W₁₀O₃₂,H]³⁻	784.5	3	2.89	335	27.684	587.541	6.376	1.061
[W ₁₀ O ₃₂ ,TBA] ³⁻	864.3	3	4.06	391	27.714	686.129	6.531	1.401
[W ₁₀ O ₃₂ ,TBA,H] ²⁻	1296.9	2	6.88	327	27.714	860.734	6.758	1.929
[W ₁₀ O ₃₂ ,2TBA] ²⁻	1417.7	2	9.53	383	27.739	1008.597	6.916	2.254
[PMO ₁₂ O ₄₀] ³⁻	607.4	3	3.25	343	27.589	600.542	6.398	1.179
[PMO ₁₂ O ₄₀ ,TBA] ²⁻	1032.3	2	7.72	348	27.638	914.758	6.819	2.044
[PW ₁₂ O ₄₀] ³⁻	959.0	3	3.24	337	27.743	591.682	6.383	1.176
[PW ₁₂ O ₄₀ ,TBA] ²⁻	1559.8	2	7.86	349	27.764	919.471	6.824	2.062
[P₂W₁₈O₆₂,H]⁵⁻	872.8	5	2.76	560	27.835	590.898	6.382	1.015
[P ₂ W ₁₈ O ₆₂ ,2H] ⁴⁻	1091.3	4	3.23	462	27.835	609.364	6.412	1.172
[P₂W₁₈O₆₂,TBA,H]⁴⁻	1151.6	4	3.93	507	27.844	668.829	6.506	1.369
[P ₂ W ₁₈ O ₆₂ ,2TBA] ⁴⁻	1212.0	4	4.51	550	27.853	725.663	6.587	1.506
[P ₂ W ₁₈ O ₆₂ ,TBA,2H] ³⁻	1535.9	3	5.68	438	27.844	770.407	6.647	1.737
[P ₂ W ₁₈ O ₆₂ ,2TBA,H] ³⁻	1616.3	3	6.77	481	27.853	846.168	6.741	1.913
[P ₂ W ₁₈ O ₆₂ ,3TBA] ³⁻	1696.8	3	7.80	520	27.860	914.901	6.819	2.054

Ion observé	m/z	z	t_D (ms)	$^{DT}CCS(N_2)$ de la polyalanine et dextran	μ	Ω'	$\ln(\Omega')$	$\ln(t_D)$
(Ala) ₃	230.2	-1	5.78	151	24.975	753.62	6.625	1.754
(Ala) ₄	301.3	-1	7.17	166	25.631	837.872	6.731	1.97
(Ala) ₅	372.4	-1	8.57	181	26.054	921.832	6.826	2.148
(Ala) ₆	443.5	-1	10.2	196	26.349	1007.121	6.915	2.322
(Ala) ₇	514.6	-1	11.72	210	26.567	1083.956	6.988	2.461
(Ala) ₈	585.6	-1	13.2	224	26.735	1156.653	7.053	2.58
(Ala) ₉	656.7	-1	14.94	239	26.867	1236.236	7.12	2.704
(Ala) ₁₀	727.8	-1	16.67	253	26.975	1312.984	7.18	2.814
(Ala) ₁₁	798.9	-1	18.38	266	27.064	1383.825	7.233	2.911
(Ala) ₁₂	869.9	-1	20	278	27.14	1449.301	7.279	2.996
(Ala) ₁₃	941.0	-1	22.11	293	27.204	1527.161	7.331	3.096

Ion observé	m/z	z	t_D (ms)	$^{DT}CCS(N_2)$ de la polyalanine et dextran	μ	Ω'	$\ln(\Omega')$	$\ln(t_D)$
(Glc) ₂	341.1	-1	7.38	175	25.887	888.36	6.789	1.999
(Glc) ₃	503.2	-1	10.79	202	26.536	1042.112	6.949	2.379
(Glc) ₄	665.2	-1	14.21	234	26.881	1212.709	7.101	2.654
(Glc) ₅	827.3	-1	17.76	265	27.096	1381.507	7.231	2.877
(Glc) ₆	989.3	-1	21.67	297	27.242	1548.595	7.345	3.076

Nous avons ensuite tracé les courbes d'étalonnage à partir des valeurs de $^{DT}CCS(N_2)$ du tableau VII.3 en traçant les courbes $\ln(t_D)=f(\ln(\Omega'))$ (figure VII.1). Lors du tracé de ces courbes d'étalonnage, nous avons également représenté les bandes de prédiction à 90% (courbes rouges) liées à la qualité de l'étalonnage.⁷ Ces bandes de prédictions nous permettent par ailleurs de calculer des pourcentages d'incertitudes relatives pour chaque ^{TW}CCS déterminées sur la cellule TWIMS. Les pourcentages d'incertitudes relatives des ^{TW}CCS sont donc directement dépendants de la qualité des étalonnages TWIMS.

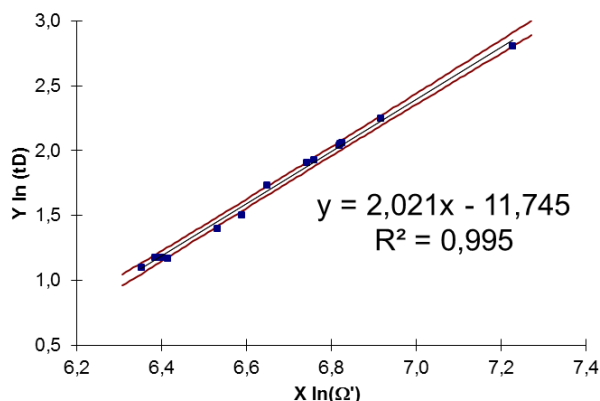


Figure VII.1 : Exemple de courbe d'étalonnage TWIMS obtenue à partir des $^{DT}CCS(N_2)$ avec représentation de l'intervalle de prédiction à 90% (courbes rouges).

La figure VII.2 compare les courbes d'étalonnage TWIMS à partir des $^{DT}CCS(N_2)$ des ions POM (vert) et des ions de la polyalanine et du dextran (bleu). Ces courbes d'étalonnages ainsi que toutes celles ultérieures sont représentées avec le $\ln(t_D)$ en abscisse et le $\ln(\Omega')$ en ordonnée. Parmi les $^{DT}CCS(N_2)$ des POM, la valeur à m/z 1176 $[W_{10}O_{32},2H]^{2-}$ a été exclue, car cet ion n'apparaissait pas lors des analyses TWIMS. Nous n'avons pas utilisé les valeurs m/z 784 $[W_{10}O_{32},H]^{3-}$, m/z 872 $[P_2W_{18}O_{62},H]^{5-}$, m/z 921 $[P_2W_{18}O_{62},TBA]^{5-}$ et m/z 1151 $[P_2W_{18}O_{62},TBA,H]^{4-}$, car ces dernières dégradent la qualité de la corrélation. Il faut noter que la valeur à m/z 872 avait déjà été exclue lors de la comparaison entre les $^{DT}CCS(He)$ de Surman *et al.*³ et nos $^{DT}CCS(N_2)$ (Figure V.4 (B)). Enfin, les ions du POM $TBA_9P_2Nb_3W_{15}O_{62}$ n'ont pas été utilisés car nous les avons utilisés pour valider les $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow N_2)$ déterminées avec les droites d'étalonnage.

Les deux droites d'étalonnage obtenues à partir des quatorze valeurs de $^{DT}CCS(N_2)$ des ions POM et des valeurs de $^{DT}CCS(N_2)$ des ions de la polyalanine et du dextran présentent une tendance similaire, avec un coefficient de détermination linéaire de 0.997 pour l'étalonnage polyalanine et dextran et 0.995 pour l'étalonnage POM. Les droites d'étalonnage des POM et de la polyalanine et dextran sont également beaucoup plus similaires dans l'azote que dans l'hélium, avec des pentes respectives de 0.49 et 0.53. Comme pour l'hélium, nous avons observé

un léger décalage de l'ordonnée à l'origine entre les ions de référence à charge unique et les ions de référence à charge multiple (5.84 et 5.70, respectivement, dans l'azote). Il convient de noter que l'étalonnage POM à partir des 14 valeurs de $^{DT}CCS(N_2)$ couvre une gamme plus large de CCS réduites (Ω') et de temps de dérive que la polyalanine et du dextran, en particulier à des temps de dérive et des valeurs de (Ω') inférieures.

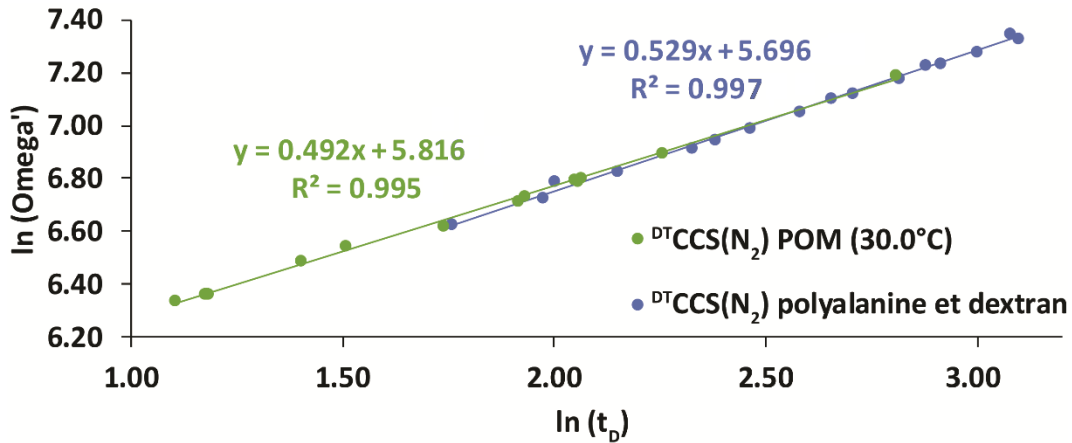


Figure VII.2 : Courbes d'étalonnages du logarithme de la CCS réduites ($\ln \Omega'$) en fonction du logarithme du temps de dérive ($\ln t_D$) à partir des $^{DT}CCS(N_2)$ des ions POM (30.0°C) déterminées précédemment (cercle vert) et de la polyalanine/dextran^{4,5} (cercle bleu foncé) de la littérature.

Une corrélation a également été testée en utilisant les valeurs de $^{DT}CCS(N_2)$ mesurées à 59,9°C (figure VII.3). Nous obtenons un coefficient de détermination identique (0.998). La pente et l'ordonnée à l'origine sont également similaires.

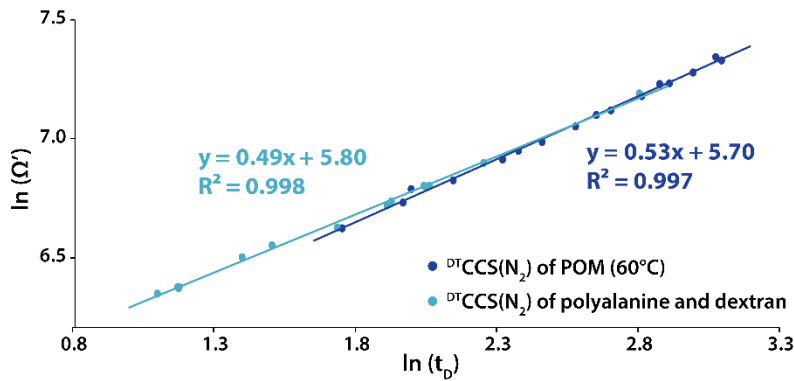


Figure VII.3 : Courbes d'étalonnage CCS réduite (Ω') en fonction du temps de dérive à partir de nos valeurs de $^{DT}CCS(N_2)$ des ions POM (60°C) (cyan) et des $^{DT}CCS(N_2)$ de la littérature de la polyalanine et du dextran (bleu foncé).

II.2. Mesure de CCS et calculs d'erreurs relatives sur la cellule TWIMS dans l'azote

Afin de vérifier l'étalonnage de la cellule TWIMS, nous avons utilisé les six ions du POM TBA₉P₂Nb₃W₁₅O₆₂ (l'ion [P₂Nb₃W₁₅O₆₂,5H]⁴⁻, *m/z* 1023 est exclu car il n'apparaît pas en TWIMS) dont les ^{DT}CCS(N₂) ont été mesurées, et nous avons calculé leur ^{TW}CCS(N₂→N₂) avec l'étalonnage POM et l'étalonnage polyalanine et dextran (tableau VII.4).

Tableau VII.4 : Récapitulatif des ^{TW}CCS(N₂→N₂) des ions du POM TBA₉P₂Nb₃W₁₅O₆₂ déterminées à partir des étalonnages TWIMS des deux séries d'étalons : POM standards ; polyalanine et dextran. Comparaison entre les ^{TW}CCS(N₂→N₂) et les ^{DT}CCS(N₂) et calcul des erreurs relatives.

Ion observé	<i>m/z</i>	<i>z</i>	^{DT} CCS(N ₂) (Å ²)	^{TW} CCS(N ₂ →N ₂) avec étalonnage POM (Å ²)	Erreur relative (%)	^{TW} CCS(N ₂ →N ₂) avec étalonnage polyalanine et dextran (Å ²)	Erreur Relative (%)
[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,TBA,4H] ⁴⁻	1084.2	4-	513	501	-2.4	467	-9.9
[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,2TBA,3H] ⁴⁻	1144.6	4-	552	536	-2.9	501	-10.1
[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,3TBA,2H] ⁴⁻	1204.9	4-	589	571	-3.1	537	-9.7
[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,TBA,5H] ³⁻	1446.0	3-	440	450	2.3	425	-3.6
[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,2TBA,4H] ³⁻	1526.4	3-	483	491	1.6	466	-3.6
[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,3TBA,3H] ³⁻	1606.9	3-	523	526	0.6	502	-4.2

La figure VII.4 montre les deux droites d'étalonnages obtenues à partir des quatorze valeurs de ^{DT}CCS(N₂) des ions POM et des valeurs de ^{DT}CCS(N₂) des ions de la polyalanine et du dextran. Les points bleus foncés correspondent aux ions du POM TBA₉P₂Nb₃W₁₅O₆₂ qui ont été incorporés sur chaque droite d'étalonnage à partir de leurs temps de dérive en TWIMS. Nous pouvons voir que tous les ions de TBA₉P₂Nb₃W₁₅O₆₂ s'inscrivent parfaitement dans la gamme d'étalonnage des POM (figure VII.4 (A)), tandis que quatre ions sont hors de la plage d'étalonnage avec la polyalanine et le dextran (figure VII.4 (B)). Malgré cela, et en utilisant les équations des droites d'étalonnage, nous avons déterminé les ^{TW}CCS(N₂→N₂) des ions dérivés de P₂Nb₃W₁₅O₆₂ et les avons comparés à leurs ^{DT}CCS(N₂).

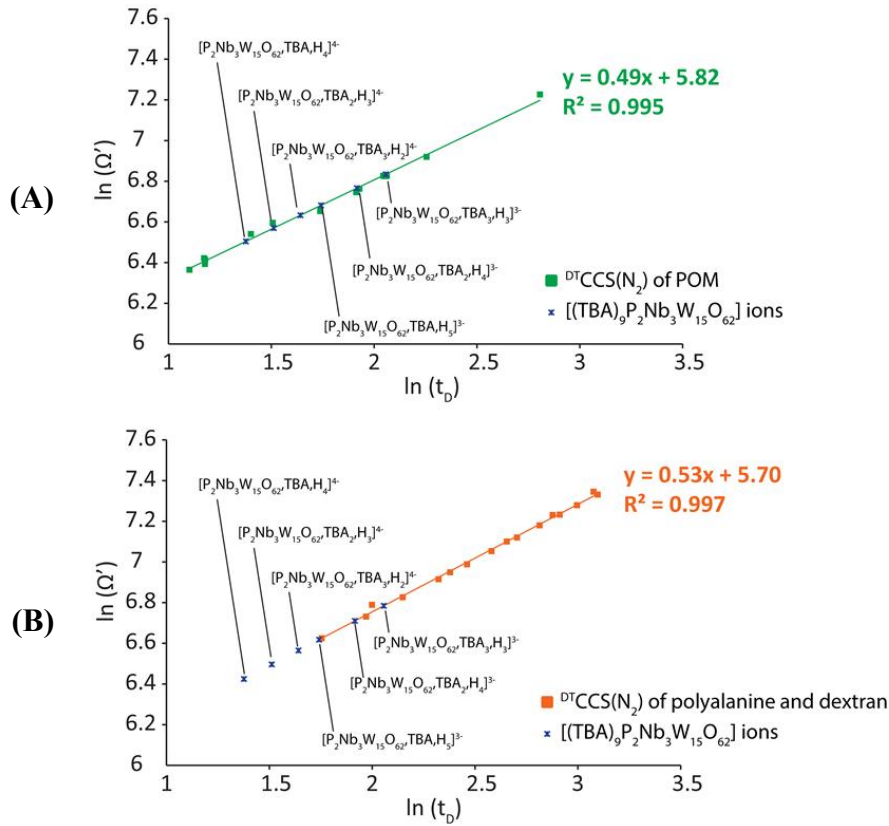


Figure VII.4 : Courbes des CCS réduites Ω' en fonction du temps de dérive à partir des valeurs de $^{DT}CCS(N_2)$ de (A) ions POM déterminées précédemment (B) ions de la polyalanine et du dextran. Les croix bleues foncées correspondent aux ions du POM $TBA_9P_2Nb_3W_{15}O_{62}$ incorporés sur chaque droite d'étalonnage à partir de leurs temps de dérive afin de calculer leur $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow N_2)$.

L'erreur relative obtenue avec les intervalles de prédictions à 90% pour l'étalonnage polyalanine et dextran est comprise entre -3.6 % et -10.1 % (moyenne de -6.9 %) pour les ions $TBA_9P_2Nb_3W_{15}O_{62}$ avec des erreurs relatives beaucoup plus élevées à l'état de charge 4-. Toutes les $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow N_2)$ des ions sont sous-estimées par rapport au $^{DT}CCS(N_2)$, ce qui suggère un biais systématique lors de l'étalonnage avec une classe de composés différente et réalisés sur différents appareils de mobilité ionique à tube de dérive.

L'erreur relative obtenue avec l'étalonnage POM se situe elle entre -3.1 % et 0.6 % (-1.9 % en moyenne). L'étalonnage réalisé avec les $^{DT}CCS(N_2)$ des POM conduit par conséquent à des erreurs relatives plus faibles que lorsque les calibrants classiques polyalanine et dextran sont utilisés. Ces deux étalonnages ne prennent pas en compte les différences d'état de charge entre analyte et étalons.

Nous avons séparé les états de charges 2- 3- et 4- et examiné les étalonnages selon l'état de charge (figure VII.5). Nous avons obtenu une excellente corrélation linéaire entre les cinq ions à l'état de charge 2- (R^2 de 0.999 contre un R^2 de 0.997 avec tous les états de charge). A l'état de charge 3-, la courbe est légèrement moins bien corrélée ($R^2 = 0.992$). L'état de charge 4- ne permet d'obtenir que deux points.

Les croix foncées correspondent aux ions du POM $\text{TBA}_9\text{P}_2\text{Nb}_3\text{W}_{15}\text{O}_{62}$ incorporés sur les droites d'étalonnage selon chaque état de charge afin de déterminer les $^{\text{TW}}\text{CCS}(\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2)$ (figure VII.5).

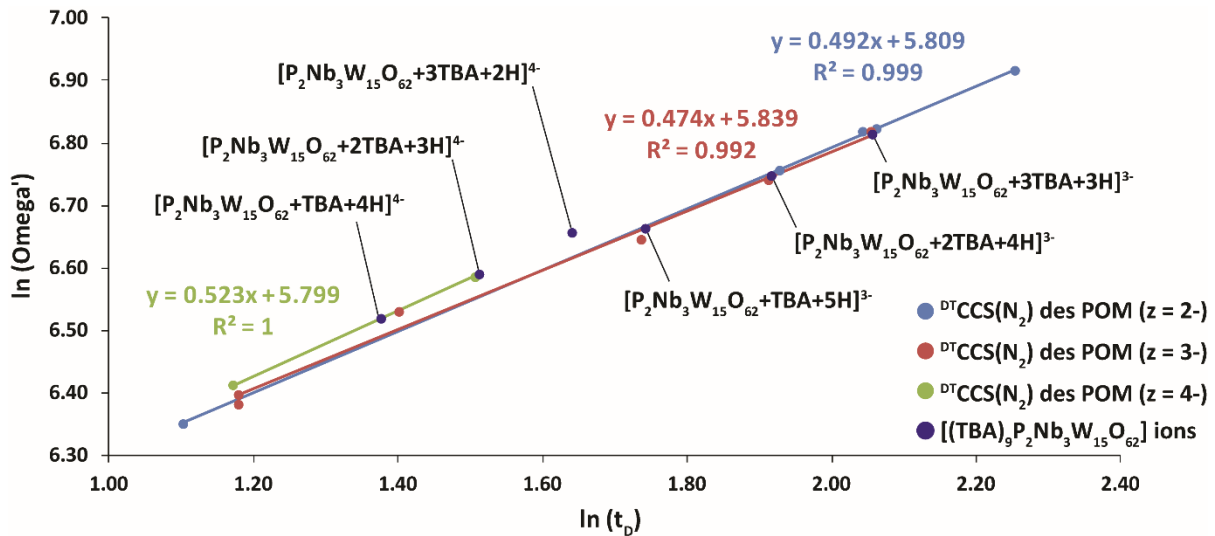


Figure VII.5 : Courbes d'étalonnages du logarithme de la CCS réduites ($\ln \Omega'$) en fonction du logarithme du temps de dérive ($\ln t_D$) à partir des $^{\text{DT}}\text{CCS}(\text{He})$ des ions POM (30.0°C) déterminées précédemment selon l'état de charge. Vert : état de charge 4- ; Rouge : état de charge 3- ; Bleu : état de charge 2-. Les ronds pleins indexés correspondent aux ions du POM $\text{TBA}_9\text{P}_2\text{Nb}_3\text{W}_{15}\text{O}_{62}$ incorporés sur les droites d'étalonnage selon leurs états de charge à partir de leurs temps de dérive afin de calculer leur $^{\text{TW}}\text{CCS}(\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2)$.

Le tableau VII.5 montre les $^{\text{TW}}\text{CCS}(\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2)$ calculées des ions dérivés du POM $\text{P}_2\text{Nb}_3\text{W}_{15}\text{O}_{62}$ comparées aux $^{\text{DT}}\text{CCS}(\text{N}_2)$ absolues selon chaque état de charge.

Nous obtenons des erreurs relatives comprises entre -1.34 % et 1.08 % lorsque l'on sépare les étalonnages TWIMS selon l'état de charge dans l'azote. Le pourcentage moyen d'erreur relative entre des POM séparés par état de charge (0.6 %) est inférieur à celui obtenu à partir de la droite d'étalonnage TWIMS des POM sans distinction d'état de charge (1.9 %).

Tableau VII.5 : Récapitulatif des $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow N_2)$ des ions du POM TBA₉P₂Nb₃W₁₅O₆₂ déterminées à partir des étalonnages TWIMS POM selon l'état de charge. Comparaison entre les $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow N_2)$ et les $^{DT}CCS(N_2)$ et calcul des erreurs relatives.

Ion observé	m/z	z	$^{DT}CCS(N_2)$ 350V (A ²)	t_D mesuré en TWIMS (ms)	μ	Equation de droite selon la charge	Ω' selon la charge	$^{TW}CCS(N_2 \rightarrow N_2)$ selon la charge	Erreur relative (%)
[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,TBA,4H] ⁴⁻	1084.2	4-	513	3.96	27.834	$y = 0.523x + 5.799$	677.92	514	-0.19
[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,2TBA,3H] ⁴⁻	1144.6	4-	552	4.54	27.843		728.19	552	0.00
[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,3TBA,2H] ⁴⁻	1204.9	4-	589	5.16	27.852		778.63	590	-0.20
[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,TBA,5H] ³⁻	1445.9	3-	440	5.71	27.834	$y = 0.474x + 5.839$	784.18	446	-1.34
[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,2TBA,4H] ³⁻	1526.4	3-	483	6.8	27.843		851.83	484	-0.27
[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,3TBA,3H] ³⁻	1606.9	3-	523	7.82	27.852		910.13	517	1.08

III. Etalonnage de la cellule de mobilité ionique de type TWIMS à partir de CCS d'ions étalons dans l'hélium

III.1. Droites d'étalonnages de la cellule TWIMS selon différents étalons dans l'hélium

De manière similaire à ce qui a été fait avec les étalonnages précédents dans l'azote, nous avons calculés les masses réduites μ de chaque ion ainsi que les CCS réduites Ω' de chaque ion à partir de leur $^{DT}CCS(He)$ (tableau VII.6 à VII.8).

Les $^{DT}CCS(He)$ obtenues aux deux valeurs différentes de *fragmentor* étant très proches (différences de 2 Å² au maximum), nous avons décidé d'utiliser uniquement les $^{DT}CCS(He)$ obtenue au *fragmentor* 350 V. A côté de cette série d'ions issue des POM étalons, nous avons employé trois autres séries d'ions, à partir des ions monochargés de la polyalanine et du dextran, à partir des ions de l'oligothymidine dT₁₀ et à partir des ions POM dont les $^{DT}CCS(He)$ ont été mesurés par Surman *et al.*³.

Tableau VII.6 : Calculs des masses réduites (μ) et des CCS réduites (Ω') des ions de la polyalanine, du dextran et de l'oligothymidine dT₁₀. Gras : Ions non utilisés pour les étalonnages TWIMS.

Composé	Ion observé	m/z	z	t_D (ms)	$^{DT}CCS(He)$ (Å ²)	μ	Ω'	$\ln(\Omega')$	$\ln(t_D)$	
Polyalanine	(Ala) ₃	230.2	1-	5.78	89	3.934	176.530	5.173	1.754	
	(Ala) ₄	301.3	1-	7.17	104	3.950	206.699	5.331	1.970	
	(Ala) ₅	372.4	1-	8.57	117	3.960	232.828	5.450	2.148	
	(Ala) ₆	443.5	1-	10.20	131	3.967	260.910	5.564	2.322	
	(Ala) ₇	514.6	1-	11.72	143	3.972	284.987	5.652	2.461	
	(Ala) ₈	585.6	1-	13.20	155	3.975	309.046	5.733	2.580	
	(Ala) ₉	656.7	1-	14.94	167	3.978	333.095	5.808	2.704	
	(Ala) ₁₀	727.8	1-	16.67	179	3.981	357.136	5.878	2.814	
	(Ala) ₁₁	798.9	1-	18.38	190	3.983	379.175	5.938	2.911	
	(Ala) ₁₂	869.9	1-	20.00	200	3.984	399.213	5.989	2.996	
	(Ala) ₁₃	941.0	1-	22.11	213	3.986	425.235	6.053	3.096	
	Dextran	(Glc) ₂	341.1	1-	7.38	107	3.956	212.029	5.357	1.999
		(Glc) ₃	503.2	1-	10.79	137	3.971	272.208	5.607	2.379
(Glc) ₄		665.2	1-	14.21	165	3.979	328.121	5.793	2.654	
(Glc) ₅		827.3	1-	17.76	190	3.983	379.008	5.938	2.877	
(Glc) ₆		989.3	1-	21.67	216	3.986	431.069	6.066	3.076	
Olygothymidine		(T ₁₀ -6H) ⁶⁻	495.4	6-	6.32	641	3.997	213.592	5.364	1.844
	(T ₁₀ -5H) ⁵⁻	594.7	5-	7.93	627	3.997	250.713	5.524	2.071	
	(T ₁₀ -4H) ⁴⁻	743.6	4-	8.96	537	3.997	268.407	5.593	2.193	
	(T ₁₀ -3H) ³⁻	991.8	3-	10.41	446	3.997	297.230	5.695	2.343	
	(T ₁₀ -2H) ²⁻	1488.3	2-	19.09	447	3.997	446.845	6.102	2.949	

Tableau VII.7 : Calculs des masses réduites (μ) et des CCS réduites (Ω') des ions POM à partir des $^{DT}CCS(He)$ de Surman *et al.* Gras : Ions non utilisés pour les étalonnages TWIMS.

Composé	Ion observé	m/z	z	t_D (ms)	$^{DT}CCS(He)$		μ	Ω'	$\ln(\Omega')$	$\ln(t_D)$
					des POM de Surman <i>et al.</i>					
POM	$[P_2W_{18}O_{62},H]^{5-}$	872.8	5-	2.76	209	3.999	83.589	4.426	1.015	
	$[PW_{12}O_{40}]^{3-}$	959.0	3-	3.24	150	3.997	99.963	4.605	1.176	
	$[P_2W_{18}O_{62},2TBA]^{4-}$	1212.0	4-	4.51	314	3.999	156.986	5.056	1.506	
	$[P_2W_{18}O_{62},TBA,2H]^{3-}$	1535.9	3-	5.68	245	3.999	163.315	5.096	1.737	
	$[PW_{12}O_{40},TBA]^{2-}$	1559.7	2-	7.86	207	3.997	206.935	5.332	2.062	
	$[P_2W_{18}O_{62},2TBA,H]^{3-}$	1617.4	3-	6.77	310	3.999	206.649	5.331	1.913	
	$[P_2W_{18}O_{62},3TBA]^{3-}$	1696.9	3-	7.80	357	3.999	237.984	5.472	2.054	
	$[(PW_{12}O_{40})_2,3TBA]^{3-}$	2160.5	3-	9.14	368	4.000	245.337	5.503	2.213	
	$[(PW_{12}O_{40})_3,5TBA]^{4-}$	2461.0	4-	-	524	-	-	-	-	
$[P_2W_{18}O_{62},4TBA]^{4-}$	2666.5	2-	18.05	412	4.000	411.979	6.021	2.893		

 Tableau VII.8 : Calculs des masses réduites (μ) et des CCS réduites (Ω') des ions POM à partir des $^{DT}CCS(He)$ déterminées précédemment (*fragmentor* 350 V). Gras : Ions non utilisés pour les étalonnages TWIMS.

Composé	Ion observé	m/z	z	t_D (ms)	$^{DT}CCS(He)$		μ	Ω'	$\ln(\Omega')$	$\ln(t_D)$
					POM Fragmentor 350 V					
TBA ₂ Mo ₆ O ₁₉	$[Mo_6O_{19}]^{2-}$	439.7	2-	3.00	103	3.984	102.710	4.632	1.098	
	$[Mo_6O_{19},TBA]^-$	1122.1	1-	16.61	168	3.988	-	-	-	
TBA ₃ PMO ₁₂ O ₄₀	$[PMO_{12}O_{40}]^{3-}$	607.4	3-	3.24	168	3.994	112.075	4.719	1.175	
	$[PMO_{12}O_{40},TBA]^{2-}$	1032.3	2-	7.74	220	3.995	219.750	5.392	2.046	
TBA ₃ PW ₁₂ O ₄₀	$[PW_{12}O_{40}]^{3-}$	959.0	3-	3.24	170	3.997	113.293	4.730	1.174	
	$[PW_{12}O_{40},TBA]^{2-}$	1559.8	2-	7.87	222	3.997	222.231	5.404	2.063	
	$[PW_{12}O_{40},2,3TBA]^{3-}$	2160.5	3-	9.22	382	4.000	254.551	5.539	2.222	
TBA ₄ W ₁₀ O ₃₂	$[W_6O_{19}]^{2-}$	703.5	2-	3.05	-	3.991	-	-	-	
	$[(W_{10}O_{32},H)]^{3-}$	783.8	3-	2.89	149	3.996	99.484	4.600	1.061	
	$[W_{10}O_{32},C_4H_9]^{3-}$	802.5	3-	3.14	209	3.996	-	-	-	
	$[W_7O_{22}]^{2-}$	819.4	2-	3.66	92	3.993	-	-	-	
	$[W_{10}O_{32},TBA]^{3-}$	864.3	3-	4.06	207	3.996	138.177	4.929	1.401	
	$[W_8O_{25}]^{2-}$	935.4	2-	3.89	94	3.994	-	-	-	
	$[W_{10}O_{32},TBA,H]^{2-}$	1296.9	2-	6.88	200	3.996	199.780	5.297	1.929	
	$[W_{10}O_{32},2TBA]^{2-}$	1417.7	2-	9.61	255	3.997	254.720	5.540	2.263	
TBA ₆ P ₂ W ₁₈ O ₆₂	$[P_2W_{18}O_{62},H]^{5-}$	872.8	5-	2.76	247	3.999	98.905	4.594	1.016	
	$[P_2W_{18}O_{62},C_4H_9]^{5-}$	884.0	5-	2.86	300	3.999	120.101	4.788	1.053	
	$[P_2W_{18}O_{62},TBA]^{5-}$	921.1	5-	3.21	306	3.999	122.309	4.807	1.167	
	$[P_2W_{18}O_{62},2H]^{4+}$	1091.3	4-	3.21	228	3.999	113.949	4.736	1.167	
	$[P_2W_{18}O_{62},TBA,H]^{4+}$	1151.6	4-	3.91	277	3.999	138.513	4.931	1.365	
	$[P_2W_{18}O_{62},2TBA]^{4+}$	1212.0	4-	4.51	321	3.999	160.640	5.079	1.507	
	$[P_2W_{18}O_{62},2TBA,H]^{3-}$	1616.3	3-	6.74	314	3.999	209.361	5.344	1.908	
	$[P_2W_{18}O_{62},3TBA]^{3-}$	1696.8	3-	7.80	356	3.999	237.526	5.470	2.054	
	$[P_2W_{18}O_{62},4TBA]^{2-}$	2666.5	2-	18.11	389	4.000	388.854	5.963	2.896	
$[(P_2W_{18}O_{62})_2,8TBA]^{4+}$	2666.5	4-	12.11	625	4.001	312.718	5.745	2.494		
TBA ₉ P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂	$[P_2Nb_3W_{15}O_{62},TBA,3H]^{5-}$	867.4	5-	2.89	307	3.999	122.640	4.809	1.060	
	$[P_2Nb_3W_{15}O_{62},TBA,4H]^{4+}$	1083.5	4-	3.95	278	3.999	139.064	4.935	1.373	
	$[P_2Nb_3W_{15}O_{62},TBA,C_4H_9,3H]^{4+}$	1097.8	4-	4.10	291	3.999	145.616	4.981	1.411	
	$[P_2Nb_3W_{15}O_{62},2TBA,3H]^{4+}$	1144.6	4-	4.53	323	3.999	161.555	5.085	1.511	
	$[P_2Nb_3W_{15}O_{62},2TBA,C_4H_9,2H]^{4+}$	1158.4	4-	4.74	335	3.999	167.244	5.119	1.557	
	$[P_2Nb_3W_{15}O_{62},TBA,5H]^{3-}$	1445.7	3-	5.70	272	3.999	181.064	5.199	1.741	
	$[P_2Nb_3W_{15}O_{62},TBA,C_4H_9,4H]^{3-}$	1464.1	3-	6.00	286	3.999	190.911	5.252	1.792	
	$[P_2Nb_3W_{15}O_{62},2TBA,4H]^{3-}$	1526.8	3-	6.77	318	3.999	212.149	5.357	1.912	
	$[P_2Nb_3W_{15}O_{62},2TBA,C_4H_9,3H]^{3-}$	1544.2	3-	7.10	328	3.999	218.903	5.389	1.960	
	$[P_2Nb_3W_{15}O_{62},3TBA,3H]^{3-}$	1607.6	3-	7.82	358	3.999	238.557	5.475	2.057	
	$[P_2Nb_3W_{15}O_{62},3TBA,C_4H_9,2H]^{3-}$	1625.6	3-	8.20	368	3.999	245.088	5.502	2.105	
	$[P_2Nb_3W_{15}O_{62},3TBA,4H]^{2-}$	2412.3	2-	15.69	357	3.999	357.384	5.879	2.753	
	$[P_2Nb_3W_{15}O_{62},3TBA,C_4H_9,3H]^{2-}$	2439.4	2-	16.33	366	3.999	366.412	5.904	2.793	
	$[P_2Nb_3W_{15}O_{62},4TBA,3H]^{2-}$	2531.0	2-	18.08	388	3.999	387.844	5.961	2.895	
	$[P_2Nb_3W_{15}O_{62},4TBA,C_4H_9,2H]^{2-}$	2559.5	2-	18.67	396	3.999	396.421	5.982	2.927	

La figure VII.6 montre les droites d'étalonnage $\ln(\Omega')$ en fonction de $\ln(t_D)$ sur la cellule TWIMS à partir de nos valeurs de $^{DT}CCS(He)$ des ions POM (droite verte), des valeurs de $^{DT}CCS(He)$ des ions POM de Surman *et al.* (droite orange), des valeurs de $^{DT}CCS(He)$ des ions de la polyalanine et du dextran (droite bleue foncée) et des valeurs de $^{DT}CCS(He)$ des ions de l'oligothymidine (droite bleue claire).

Les courbes d'étalonnage obtenues avec les $^{DT}CCS(He)$ de la polyalanine et du dextran ou de la dT_{10} ont montré des coefficients de détermination R^2 supérieurs à 0.999, et des pentes similaires (respectivement 0.665 et 0.654). Nous observons cependant une différence au niveau de l'ordonnée à l'origine (correspondant au facteur multiplicatif de la fonction de puissance) entre les ions monochargés et multichargés comme déjà observé par Gelb *et al.*⁸.

La droite d'étalonnage obtenue à partir des valeurs $^{DT}CCS(He)$ de neuf ions POM mesurées par Surman *et al.*³ couvre une gamme plus large de CCS réduites (Ω') et de temps de dérive. Cependant, dans nos conditions d'analyse, la corrélation montre un coefficient de détermination R^2 (0.974) inférieur aux deux droites précédentes et montre une différence significative de la pente (0.84) et de l'ordonnée à l'origine (4.63).

La droite d'étalonnage obtenue à partir de nos valeurs de $^{DT}CCS(He)$ de seize ions POM couvre une gamme de CCS réduites (Ω') et de temps de dérive similaire à celle de Surman *et al.*, et nous obtenons un coefficient de détermination R^2 légèrement plus élevé (0.987 contre 0.975) avec nos valeurs de $^{DT}CCS(He)$. Nous observons également une différence significative de la pente (0.84) et de l'ordonnée à l'origine (4.63), qui auraient tendance à se rapprocher d'avantage des valeurs obtenues avec la polyalanine / dextran et le dT_{10} .

Il est à noter que nous avons exclu de l'étalonnage plusieurs ions dont les $^{DT}CCS(He)$ ont été déterminées car ils dégradent la qualité de la corrélation ($[Mo_6O_{19}]^{2-}$, m/z 439 ; $[Mo_6O_{19},TBA]^-$, m/z 1122 ; $[PW_{12}O_{40})_2,3TBA]^{3-}$ m/z 2160 ; $[W_6O_{19}]^{2-}$ m/z 802 ; $[W_{10}O_{32},C_4H_9]^{3-}$ m/z 802 ; $[W_7O_{22}]^{2-}$ m/z 819 ; $[W_8O_{25}]^{2-}$ m/z 935 ; $[P_2W_{18}O_{62},C_4H_9]^{5-}$ m/z 884 et $[(P_2W_{18}O_{62})_2,8TBA]^{4-}$ m/z 2666). Enfin les quinze ions observés en TWIMS provenant du POM $TBA_9P_2Nb_3W_{15}O_{62}$ n'ont pas été incorporés dans la droite d'étalonnage car nous les avons ensuite utilisés afin de vérifier l'étalonnage de la cellule TWIMS.

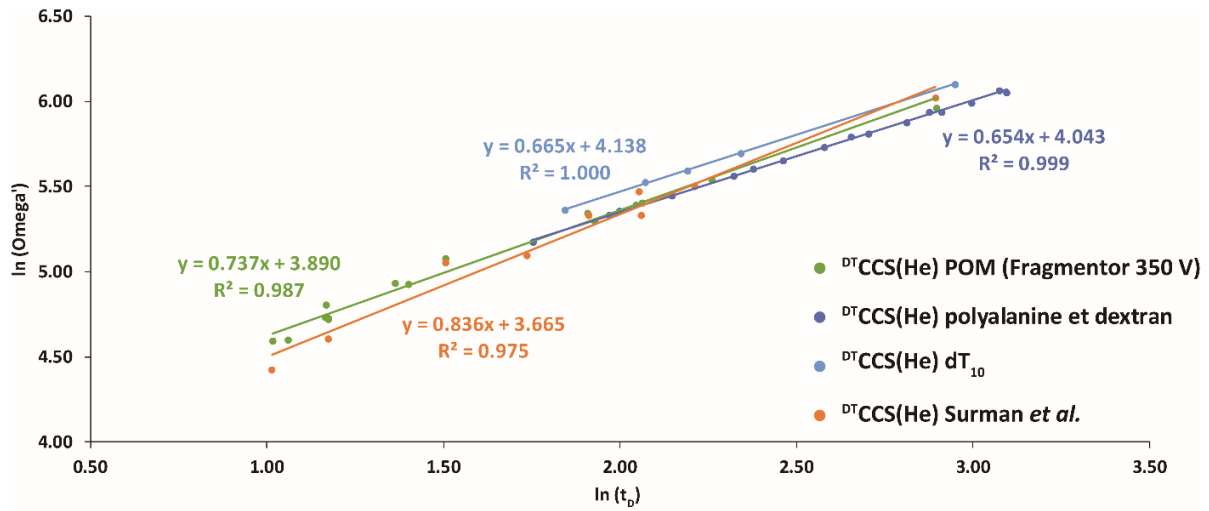


Figure VII.6 : Courbes d'étalonnages du logarithme de la CCS réduites ($\ln \Omega'$) en fonction du logarithme du temps de dérive ($\ln t_D$) à partir des $^{DT}CCS(He)$ des ions POM (Fragmentor 350V) déterminées précédemment (cercle vert), de la polyalanine/dextran^{5,9} (cercle bleu foncé), de l'oligothymidine dT₁₀⁶ (cercle bleu clair) et des ions POM³ de la littérature.

III.2. CCS et erreurs relatives sur la cellule TWIMS dans l'hélium

Afin de vérifier l'étalonnage de la cellule TWIMS, nous avons utilisé les quinze ions du POM TBA₉P₂Nb₃W₁₅O₆₂ (structure de Dawson) dont les $^{DT}CCS(He)$ ont été mesurées, et nous avons calculé leur $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow He)$ avec les deux étalonnages POM, l'étalonnage polyalanine et dextran, et l'étalonnage dT₁₀ afin de les comparer aux $^{DT}CCS(He)$ (tableau VII.9).

Si l'on étudie les gamme d'étalonnage des différents étalons, les ions du POM TBA₉P₂Nb₃W₁₅O₆₂ possède des $\ln(t_D)$ compris au minimum entre 1.06 pour l'ion [P₂Nb₃W₁₅O₆₂,TBA,3H]⁵⁻ et au maximum 2.93 pour l'ion [P₂Nb₃W₁₅O₆₂,4TBA,C₄H₉,2H]²⁻. Les différents ions du POM TBA₉P₂Nb₃W₁₅O₆₂ s'inscrivent donc parfaitement dans la gamme d'étalonnage de nos POM standards (gamme d'étalonnage $\ln(t_D)$ comprise entre 1.02 et 2.90), de même que dans la gamme d'étalonnage des POM de la littérature (gamme d'étalonnage $\ln(t_D)$ comprise entre 1.02 et 2.89), mis à part pour l'ion [P₂Nb₃W₁₅O₆₂,4TBA,C₄H₉,2H]²⁻ ($\ln(t_D) = 2.93$).

Avec l'étalonnage réalisé à partir des ions de la polyalanine et du dextran (gamme d'étalonnage $\ln(t_D)$ comprise entre 1.75 et 3.10), cinq ions sont hors de la plage d'étalonnage, tandis qu'avec l'étalonnage réalisé à partir des ions de l'oligothymidine (gamme d'étalonnage $\ln(t_D)$ comprise entre 1.84 et 2.95), sept ions sont hors de la plage d'étalonnage. Nous avons tout de même déterminé les $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow He)$ des ions dérivés de P₂Nb₃W₁₅O₆₂ à partir de ces étalons en utilisant les équations des droites d'étalonnage et les avons comparés aux $^{DT}CCS(He)$ absolues (tableau VII.9).

Tableau VII.9 : Récapitulatif des $^{TW}CCS_{(He \rightarrow He)}$ des ions du POM TBA₉P₂Nb₃W₁₅O₆₂ déterminées à partir des étalonnages TWIMS des quatre séries d'étalons : POM standards, POM de la littérature³, polyalanine et dextran^{5,9} et oligothymidine⁶. Comparaison entre les $^{TW}CCS_{(He \rightarrow He)}$ et les $^{DT}CCS(He)$ et calcul des erreurs relatives absolues. Gras : valeurs estimés comme aberrantes, avec un pourcentage d'erreur relative supérieur à 5 %.

Ion observé	m/z	z	$^{DT}CCS(He)$ 350V (A ²)	t_D mesuré en TWIMS(ms)	μ	$^{TW}CCS(He \rightarrow He)$ Avec étalons POM		$^{TW}CCS(He \rightarrow He)$ Avec étalons polyalanine et dextran		$^{TW}CCS(He \rightarrow He)$ Avec étalons dT ₁₀		$^{TW}CCS(He \rightarrow He)$ Avec étalons POM (^{DT}CCS Surman)	
						Erreur relative (%)	Erreur relative (%)	Erreur relative (%)	Erreur relative (%)				
						$y = 0.737x + 3.890$		$y = 0.654x + 4.043$		$y = 0.665x + 4.138$		$y = 0.836x + 3.665$	
[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,TBA,3H] ⁵⁻	867.4	5-	307	2.89	3.999	266	13.3	285	7.1	318	3.6	233	23.9
[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,TBA,4H] ⁴⁻	1083.5	4-	278	3.95	3.999	268	3.5	280	0.5	313	12.4	244	12.3
[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,TBA,C ₄ H ₉ ,3H] ⁴⁻	1097.8	4-	291	4.10	3.999	276	5.2	287	1.6	321	10.1	252	13.5
[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,2TBA,3H] ⁴⁻	1144.6	4-	323	4.53	3.999	297	8.0	306	5.3	343	6.1	274	15.1
[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,2TBA,C ₄ H ₉ ,2H] ⁴⁻	1158.4	4-	335	4.74	3.999	308	8.0	315	5.8	353	5.6	285	14.7
[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,TBA,5H] ³⁻	1445.7	3-	272	5.70	3.999	265	2.5	267	1.8	299	10.3	251	7.7
[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,TBA,C ₄ H ₉ ,4H] ³⁻	1464.1	3-	286	6.00	3.999	275	3.9	276	3.7	310	8.2	262	8.5
[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,2TBA,4H] ³⁻	1526.8	3-	318	6.77	3.999	301	5.4	299	6.2	336	5.5	291	8.7
[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,2TBA,C ₄ H ₉ ,3H] ³⁻	1544.2	3-	328	7.10	3.999	312	5.0	308	6.2	347	5.6	303	7.9
[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,3TBA,3H] ³⁻	1607.6	3-	358	7.82	3.999	335	6.3	328	8.3	370	3.3	329	8.1
[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,3TBA,C ₄ H ₉ ,2H] ³⁻	1625.6	3-	368	8.20	3.999	347	5.5	338	8.0	382	3.8	342	6.9
[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,3TBA,4H] ²⁻	2412.3	2-	357	15.69	3.999	376	5.2	345	3.5	392	9.6	398	11.4
[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,3TBA,C ₄ H ₉ ,3H] ²⁻	2439.4	2-	366	16.33	3.999	387	5.7	354	3.3	402	9.8	412	12.5
[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,4TBA,3H] ²⁻	2531.0	2-	388	18.08	3.999	418	7.7	379	2.4	431	11.0	450	16.0
[P ₂ Nb ₃ W ₁₅ O ₆₂ ,4TBA,C ₄ H ₉ ,2H] ²⁻	2559.5	2-	396	18.67	3.999	428	8.0	387	2.5	440	10.9	462	16.6

Avec notre étalonnage POM, nous obtenons une erreur relative absolue comprise entre 2.5 % et 13.3 % entre les $^{DT}CCS(He)$ et $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow He)$ des ions du POM $TBA_9P_2Nb_3W_{15}O_{62}$. Si nous fixons une limite de tolérance maximum de 5 %, seul trois valeurs parmi les quinze sont inférieures à la limite de tolérance.

Avec l'étalonnage de la polyalanine et du dextran, nous obtenons une erreur relative absolue comprise entre 0.5 % et 8.3 % entre les $^{DT}CCS(He)$ et $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow He)$ des ions du POM $TBA_9P_2Nb_3W_{15}O_{62}$, mais il faut rappeler que cinq des ions ne sont pas compris dans la gamme d'étalonnage de la polyalanine et du dextran. Nous pouvons également noter que mis à part l'ion $[P_2Nb_3W_{15}O_{62}, TBA, 4H]^{4-}$, toutes les $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow He)$ sont sous-estimées par rapport aux $^{DT}CCS(He)$, ce qui suggère un biais systématique lors de l'étalonnage avec une classe de composés différente et réalisés sur différents appareils de mobilité ionique à tube de dérive.

Avec l'étalonnage dT_{10} , nous obtenons une erreur relative absolue comprise entre 3.3 % et 12.4 % entre les $^{DT}CCS(He)$ et $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow He)$ des ions du POM $TBA_9P_2Nb_3W_{15}O_{62}$. Seules trois valeurs de $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow He)$ sur les quinze se situe en dessous de notre limite de tolérance.

Avec l'étalonnage des POM de Surman *et al.*³, nous obtenons une erreur relative absolue comprise entre 6.9 % et 23.9 % entre les $^{DT}CCS(He)$ et $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow He)$ des ions du POM $TBA_9P_2Nb_3W_{15}O_{62}$. Ces valeurs sont très nettement supérieures à celles obtenues avec les trois autres droites d'étalonnage, et aucune valeur de $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow He)$ ne se situe en dessous de la limite de tolérance de 5 %.

Face à ces résultats préliminaires, nous avons donc ensuite décidé de décomposer la droite d'étalonnage réalisée avec nos valeurs de $^{DT}CCS(He)$ selon l'état de charge (figure VII.7, rond vides). Nous pouvons constater que chaque droite obtenue de l'état de charge 2- à 5- suit une corrélation linéaire bien meilleure que précédemment. Les coefficients de détermination sont supérieurs à 0.999 à l'état de charge 2-, 3- et 4-. Nous pouvons également voir que la pente de la droite augmente lorsque l'état de charge augmente (0.680 à l'état de charge 2-, 0.858 à l'état de charge 3-, 1.009 à l'état de charge 4- et 1.401 à l'état de charge 5-). A l'inverse, l'ordonnée à l'origine elle diminue lorsque l'état de charge augmente (3.996 à l'état de charge 2-, 3.710 à l'état de charge 3-, 3.558 à l'état de charge 4- et 3.171 à l'état de charge 5-).

Si l'on incorpore sur ces droites d'étalonnages les ions du POM $TBA_9P_2Nb_3W_{15}O_{62}$ de $^{DT}CCS(He)$ connues selon leurs états de charge, nous pouvons voir que ces derniers sont tous compris dans les gammes d'étalonnage à quelques exceptions près ($[P_2Nb_3W_{15}O_{62}, 4TBA, C_4H_9, 2H]^{2-}$, m/z 2560, $[P_2Nb_3W_{15}O_{62}, 3TBA, C_4H_9, 2H]^{3-}$, m/z 1626 et

$[P_2Nb_3W_{15}O_{62}, 2TBA, C_4H_9, 2H]^4+$, m/z 1158), mais restent cependant proches des limites de gamme d'étalonnage.

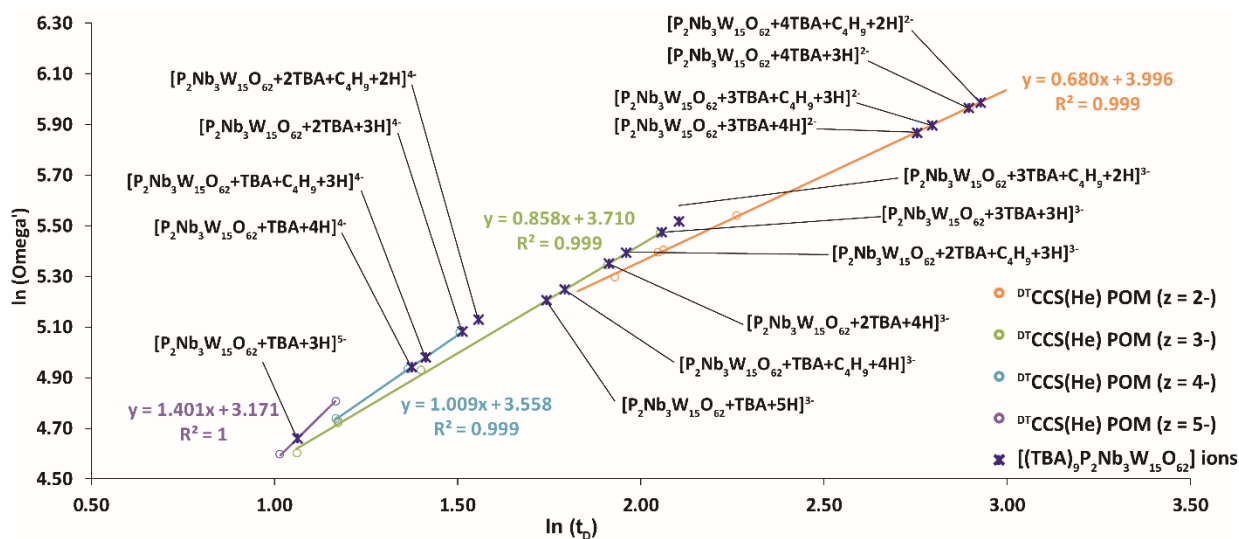


Figure VII.7 : Courbes d'étalonnages du logarithme de la CCS réduites ($\ln \Omega'$) en fonction du logarithme du temps de dérive ($\ln t_D$) à partir des $DTCCS(He)$ des ions POM (Fragmentor 350V) déterminées précédemment selon l'état de charge. Violet : état de charge 5- ; turquoise : état de charge 4- ; vert : état de charge 3- ; orange : état de charge 2-. Les ronds pleins indexés correspondent aux ions du POM $TBA_9P_2Nb_3W_{15}O_{62}$ incorporés sur les droites d'étalonnage selon leurs états de charge.

Si l'on calcule les $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow He)$ des ions dérivés de $P_2Nb_3W_{15}O_{62}$ et que nous les comparons aux $^{DT}CCS(He)$ absolues (tableau VII.10) selon chaque état de charge, nous obtenons à l'état de charge 4-, 3- et 2- des erreurs relatives entre les $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow He)$ et les $^{DT}CCS(He)$ est comprise entre 0.03 % et 1.49 %. Seule une valeur de $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow He)$ pour l'ion $[(P_2Nb_3W_{15}O_{62}, TBA, 3H)]^5-$ présente une erreur relative de 14.0 %.

La droite d'étalonnage à l'état de charge 5- ayant été réalisé avec deux ions uniquement ($[P_2W_{18}O_{62}, H]^5-$ m/z 873 et $[P_2W_{18}O_{62}, TBA]^5-$, m/z 921).

Nous pouvons donc établir que la détermination de CCS sur la cellule TWIMS est meilleur quand l'état de charge des ions utilisés pour l'étalonnage est identique à celui des analytes.

Tableau VII.10 : Récapitulatif des $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow He)$ des ions du POM $TBA_9P_2Nb_3W_{15}O_{62}$ déterminées à partir des étalonnages TWIMS des étalons POM selon l'état de charge. Comparaison entre les $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow He)$ et les $^{DT}CCS(He)$ et calcul des erreurs relatives absolues. Rouge : Valeurs estimées comme aberrantes.

Ion observé	m/z	z	$^{DT}CCS(He)$ 350V (A ²)	t_D mesuré en TWIMS(ms)	μ	Equation de droite selon la charge	Ω' selon la charge	$^{TW}CCS(He \rightarrow He)$ selon la charge	Erreur relative (%)
$[P_2Nb_3W_{15}O_{62},TBA,3H]^{5-}$	867.4	5-	307	2.89	3.999	$y = 1.401x + 3.171$	105.4	264	14.02
$[P_2Nb_3W_{15}O_{62},TBA,4H]^{4-}$	1083.5	4-	278	3.95	3.999	$y = 1.009x + 3.558$	140.2	280	0.81
$[P_2Nb_3W_{15}O_{62},TBA,C_4H_9,3H]^{4-}$	1097.8	4-	291	4.10	3.999		145.6	291	0.03
$[P_2Nb_3W_{15}O_{62},2TBA,3H]^{4-}$	1144.6	4-	323	4.53	3.999		161.0	322	0.34
$[P_2Nb_3W_{15}O_{62},2TBA,C_4H_9,2H]^{4-}$	1158.4	4-	335	4.74	3.999		168.5	337	0.77
$[P_2Nb_3W_{15}O_{62},TBA,5H]^{3-}$	1445.7	3-	272	5.70	3.999	$y = 0.858x + 3.710$	182.1	273	0.56
$[P_2Nb_3W_{15}O_{62},TBA,C_4H_9,4H]^{3-}$	1464.1	3-	286	6.00	3.999		190.2	285	0.35
$[P_2Nb_3W_{15}O_{62},2TBA,4H]^{3-}$	1526.8	3-	318	6.77	3.999		211.0	317	0.54
$[P_2Nb_3W_{15}O_{62},2TBA,C_4H_9,3H]^{3-}$	1544.2	3-	328	7.10	3.999		219.8	330	0.42
$[P_2Nb_3W_{15}O_{62},3TBA,3H]^{3-}$	1607.6	3-	358	7.82	3.999		238.8	358	0.10
$[P_2Nb_3W_{15}O_{62},3TBA,C_4H_9,2H]^{3-}$	1625.6	3-	368	8.20	3.999		248.8	373	1.49
$[P_2Nb_3W_{15}O_{62},3TBA,4H]^{2-}$	2412.3	2-	357	15.69	3.999	$y = 0.580x + 3.996$	353.8	354	1.01
$[P_2Nb_3W_{15}O_{62},3TBA,C_4H_9,3H]^{2-}$	2439.4	2-	366	16.33	3.999		363.5	364	0.78
$[P_2Nb_3W_{15}O_{62},4TBA,3H]^{2-}$	2531.0	2-	388	18.08	3.999		389.6	390	0.44
$[P_2Nb_3W_{15}O_{62},4TBA,C_4H_9,2H]^{2-}$	2559.5	2-	396	18.67	3.999		398.2	398	0.45

Le tableau VII.11 compare les moyennes des erreurs relatives absolues des cinq ions communs de $TBA_9P_2Nb_3W_{15}O_{62}$ ($[P_2Nb_3W_{15}O_{62},TBA,4H]^4-$, m/z 1084 ; $[P_2Nb_3W_{15}O_{62},2TBA,3H]^4-$, m/z 1145 ; $[P_2Nb_3W_{15}O_{62},TBA,5H]^3-$, m/z 1446 ; $[P_2Nb_3W_{15}O_{62},2TBA,4H]^3-$, m/z 1527 et $[P_2Nb_3W_{15}O_{62},3TBA,3H]^3-$, m/z 1608) selon le gaz (He ou N_2) et l'étalonnage utilisé (état de charge global ou séparé).

Nous pouvons voir que l'effet de la charge est beaucoup moins visible dans l'azote que dans l'hélium selon l'emploi d'un étalonnage avec plusieurs états de charge réunis ou des états de charge séparés (respectivement 5.1 % et 0.5 % dans l'hélium et 1.9 % et 0.6 % dans l'azote).

Cela se confirme également par les équations des droites d'étalonnage POM. Dans l'hélium, nous observons une différence importante de pente entre la courbe d'étalonnage globale des POM ($y = 0.737x + 3.890$) et aux différents états de charge (Charge 4- : $y = 1.009x + 3.558$; Charge 3- : $y = 0.858x + 3.710$; Charge 2- : $y = 0.680x + 3.996$).

Dans l'azote, les équations des droites d'étalonnage POM avec plusieurs états de charge réunis ($y = 0.494x + 5.785$) ou des états de charge séparés (Charge 4- : $y = 0.523x + 5.799$; Charge 3- : $y = 0.474x + 5.839$) sont beaucoup plus proches. A la vue de ces résultats, nous pouvons donc estimer qu'il est nécessaire de décomposer les droites d'étalonnage selon l'état de charge quand des valeurs de $^{DT}CCS(He)$ sont utilisées pour l'étalonnage, alors que cela est moins utile avec des valeurs de $^{DT}CCS(N_2)$.

Tableau VII.11 : moyennes des erreurs relatives absolues des cinq ions communs de $TBA_9P_2Nb_3W_{15}O_{62}$ selon le gaz (He ou N_2) et l'étalonnage utilisé (état de charge ensemble ou séparé).

Gaz	% d'erreur relative Etat de charge global	% d'erreur relative Etat de charge séparé
He	5.1 %	0.5 %
N_2	1.9 %	0.6 %

Références

- (1) Hines, K. M.; May, J. C.; McLean, J. A.; Xu, L. Evaluation of Collision Cross Section Calibrants for Structural Analysis of Lipids by Traveling Wave Ion Mobility-Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **2016**, *88* (14), 7329–7336.
- (2) Smith, D.; Knapman, T.; Campuzano, I.; Malham, R.; Berryman, J.; Radford, S.; Ashcroft, A. Deciphering Drift Time Measurements from Travelling Wave Ion Mobility Spectrometry-Mass Spectrometry Studies. *Eur. J. Mass Spectrom.* **2009**, *15* (5), 113.
- (3) Surman, A. J.; Robbins, P. J.; Ujma, J.; Zheng, Q.; Barran, P.; Cronin, L. Sizing and Discovery of Nanosized Polyoxometalate Clusters by Mass Spectrometry. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**.
- (4) Forsythe, J. G.; Petrov, A. S.; Walker, C. A.; Allen, S. J.; Pellissier, J. S.; Bush, M. F.; Hud, N. V.; Fernández, F. M. Collision Cross Section Calibrants for Negative Ion Mode Traveling Wave Ion Mobility-Mass Spectrometry. *The Analyst* **2015**, *140* (20), 6853–6861.
- (5) Hofmann, J.; Struwe, W. B.; Scarff, C. A.; Scrivens, J. H.; Harvey, D. J.; Pagel, K. Estimating Collision Cross Sections of Negatively Charged *N*- Glycans Using Traveling Wave Ion Mobility-Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **2014**, *86* (21), 10789–10795.
- (6) Cherokee S. Hoaglund; Yansheng Liu; Andrew D. Ellington; Marty Pagel; David E. Clemmer. Gas-Phase DNA: Oligothymidine Ion Conformers. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9051–9052.
- (7) Haler, J. R. N.; Kune, C.; Massonnet, P.; Comby-Zerbino, C.; Jordens, J.; Honing, M.; Mengerink, Y.; Far, J.; De Pauw, E. Comprehensive Ion Mobility Calibration: Poly(Ethylene Oxide) Polymer Calibrants and General Strategies. *Anal. Chem.* **2017**, *89* (22), 12076–12086.
- (8) Gelb, A. S.; Jarratt, R. E.; Huang, Y.; Dodds, E. D. A Study of Calibrant Selection in Measurement of Carbohydrate and Peptide Ion-Neutral Collision Cross Sections by Traveling Wave Ion Mobility Spectrometry. *Anal. Chem.* **2014**, *86* (22), 11396–11402.
- (9) Albrieux, F.; Calvo, F.; Chirot, F.; Vorobyev, A.; Tsybin, Y. O.; Lepère, V.; Antoine, R.; Lemoine, J.; Dugourd, P. Conformation of Polyalanine and Polyglycine Dications in the Gas Phase: Insight from Ion Mobility Spectrometry and Replica-Exchange Molecular Dynamics. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114* (25), 6888–6896.

*Partie 2 : Etude de polyoxométallates hybrides et d'auto-
assemblages de polyoxométallates hybrides par spectrométrie de
masse couplée à la spectrométrie de mobilité ionique*

La deuxième partie résultats et discussions portera sur l'étude de polyoxométallates hybrides organiques-inorganiques et d'auto-assemblages de coordination en présence de cations métalliques par MS, IMS-MS et chimie computationnelle.

Dans le **chapitre VIII**, nous étudierons par MS et TWIMS-MS des polyoxométallates hybrides organiques-inorganiques et nous déterminerons les ^{TW}CCS expérimentales de ces composés sur la cellule TWIMS grâce aux étalonnages POM. Nous avons décomposé cette étude selon trois classes de composés. La première série (**K_{Sn}[I]**, **D_{Sn}[I]** et **D_{Si}[2I]**) concerne des POM hybrides sans sites de coordination et servant à la synthèse de POM plus complexes. La deuxième série de POM hybrides (**K_{Sn}[pyr]**, **D_{Sn}[pyr]**, **K_{Sn}[tpy]** et **D_{Sn}[tpy]**) possède un site de coordination tandis que la troisième série de POM hybrides (**K_{Si}[2pyr]**, **K_{Sn}[pyr₂]**, **D_{Sn}[pyr₂]** et **D_{Si}[2tpy]**) possède deux sites de coordinations grâce à des groupements pyridines ou terpyridines.

Dans le **chapitre IX**, nous étudierons des POM hybrides à un ou deux sites de coordination en présence de cations métalliques et formant des complexes de coordination auto-assemblés par MS et IMS-MS. Nous étudierons ainsi une série de complexes de coordination linéaires, où le cation métallique doit s'insérer entre deux POM hybrides, puis des complexes de coordination multimériques grâce aux deux sites disponibles sur le POM hybride. De manière analogue aux ions des POM hybrides, nous déterminerons les ^{TW}CCS expérimentales de ces composés auto-assemblés.

Le **chapitre X** conclut cette deuxième partie résultats et discussions par la modélisation et le calcul de CCS théoriques d'une série de POM hybrides et de complexes de coordination POM en présence de cations métalliques, et leur comparaison avec les valeurs expérimentales.

*Chapitre 8 : Etude de polyoxométallates hybrides par spectrométrie
de mobilité ionique couplée à la spectrométrie de masse*

Chapitre 8. Etude de polyoxométallates hybrides par spectrométrie de mobilité ionique couplée à la spectrométrie de masse

Ce chapitre présente l'étude par spectrométrie de mobilité ionique couplée à la spectrométrie de masse de trois séries de POM hybrides selon leur nombre de site de coordination (tableau VIII.1).

Le nombre de site de coordination du POM hybride offre la possibilité de réaliser des réactions d'auto-assemblages en présence d'un cation métallique, que nous verrons dans le chapitre suivant.

Dans une première partie nous étudierons par IMS-MS trois POM hybrides parents sans site de coordination ($\mathbf{K}_{Sn}[\mathbf{I}]$, $\mathbf{D}_{Sn}[\mathbf{I}]$ et $\mathbf{D}_{Si}[\mathbf{2I}]$) afin de les caractériser et de déterminer leurs sections efficaces de collision. Nous pourrons ainsi comparer ces résultats aux structures de POM standards et étudier l'influence de l'ajout d'une partie organique sur le POM.

Dans une deuxième partie, nous étudierons par IMS-MS quatre POM hybrides possédant un site de coordination ($\mathbf{K}_{Sn}[\mathbf{pyr}]$, $\mathbf{D}_{Sn}[\mathbf{pyr}]$, $\mathbf{K}_{Sn}[\mathbf{tpy}]$ et $\mathbf{D}_{Sn}[\mathbf{tpy}]$) afin de les caractériser et de déterminer leurs sections efficaces de collision. Ces POM hybrides avec un site de coordination sont formés à partir de structures hybrides parentes où les parties organiques sont modifiées.

Dans une troisième et dernière partie, nous étudierons par IMS-MS quatre POM hybrides possédant deux sites de coordinations ($\mathbf{K}_{Si}[\mathbf{2pyr}]$, $\mathbf{K}_{Sn}[\mathbf{pyr}_2]$, $\mathbf{D}_{Sn}[\mathbf{pyr}_2]$ et $\mathbf{D}_{Si}[\mathbf{2tpy}]$) afin de les caractériser et de déterminer leurs sections efficaces de collision. Tous comme les précédents, ces POM hybrides à deux sites de coordination sont formés à partir de structures hybrides parentes où les parties organiques sont modifiées.

Tableau VIII.1 : Récapitulatif des POM hybrides étudiés (masse moyenne, nombre de site de coordination et cation nécessaire pour l'auto-assemblage).

POM hybride	Formule brute	Masse moyenne (POM seul) (g/mol)	Nombre de site de coordination	Cation pour l'auto-assemblage
$K_{Sn}[I]$	$TBA_4[PW_{11}O_{39}Sn(C_6H_4I)]$	2998.92	0	\emptyset (parent)
$D_{Sn}[I]$	$TBA_7[P_2W_{17}O_{61}Sn(C_6H_4I)]$	4484.93	0	\emptyset (parent)
$D_{Si}[2I]$	$TBA_6[P_2W_{17}O_{62}Si_2(C_6H_4I)_2]$	4641.39	0	\emptyset (parent)
$K_{Sn}[pyr]$	$TBA_4[PW_{11}O_{39}Sn(C_{13}H_8N)]$	2974.13	1	Pd^{2+}
$D_{Sn}[pyr]$	$TBA_7[P_2W_{17}O_{61}Sn(C_{13}H_8N)]$	4460.14	1	Pd^{2+}
$K_{Sn}[tpy]$	$TBA_4[PW_{11}O_{39}Sn(C_{29}H_{18}N_3)]$	3204.39	1	Co^{2+}
$D_{Sn}[tpy]$	$TBA_7[P_2W_{17}O_{61}Sn(C_{29}H_{18}N_3)]$	4690.41	1	Co^{2+}
$K_{Si}[2pyr]$	$TBA_3[PW_{11}O_{40}Si_2(C_{13}H_8N)_2]$	3105.80	2	Pd^{2+}
$K_{Sn}[pyr_2]$	$TBA_4[PW_{11}O_{39}Sn(C_{28}H_{15}N_2)]$	3175.35	2	Pd^{2+}
$D_{Sn}[pyr_2]$	$TBA_7[P_2W_{17}O_{61}Sn(C_{28}H_{15}N_2)]$	4661.36	2	Pd^{2+}
$D_{Si}[2tpy]$	$TBA_6[P_2W_{17}O_{62}Si_2(C_{29}H_{18}N_3)_2]$	5052.34	2	Co^{2+}

I. Polyoxométallates hybrides sans site de coordination

Nous avons tout d'abord étudié les POM hybrides parent $K_{Sn}[I]$, $D_{Sn}[I]$ et $D_{Si}[2I]$. Ces trois POM hybrides ne possèdent pas de site de coordination, mais peuvent servir pour l'élaboration d'autres POM hybrides par modification de leur fonction organique.

Le POM $K_{Sn}[I]$ (figure VIII.1 (A)) est un dérivé de Keggin mono-lacunaire $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ auquel a été incorporé un atome d'étain Sn. Une partie organique C_6H_4I est ensuite greffée sur l'atome d'étain. Le POM $K_{Sn}[I]$ a pour formule brute $TBA_4[PW_{11}O_{39}Sn(C_6H_4I)]$ et une masse moyenne de 2998.92 g/mol pour le POM seul sans ses quatre contre-ions TBA^+ .

Le POM $D_{Sn}[I]$ (figure VIII.1 (B)) est similaire au POM $K_{Sn}[I]$. C'est un dérivé de Dawson mono-lacunaire $[P_2W_{17}O_{61}]^{10-}$ auquel a été incorporé un atome d'étain Sn. Une partie organique C_6H_4I a ensuite été greffée sur l'atome d'étain. Le POM $D_{Sn}[I]$ a pour formule brute $TBA_7[P_2W_{17}O_{61}Sn(C_6H_4I)]$ et une masse moyenne de 4484.93 g/mol pour le POM seul sans ses sept contre-ions TBA^+ .

Le POM $D_{Si}[2I]$ (figure VIII.1 (C)) est un dérivé de Dawson mono-lacunaire $[P_2W_{17}O_{61}]^{10-}$ auquel a été incorporé un pont Si-O-Si. Deux parties organiques C_6H_4I ont ensuite été greffées

sur les atomes de silicium. Le POM **D_{Si}[2I]** a pour formule brute $\text{TBA}_6[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{62}\text{Si}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{I})_2]$ et une masse moyenne de 4641.39 g/mol pour le POM seul sans ses six contre-ions TBA^+ .

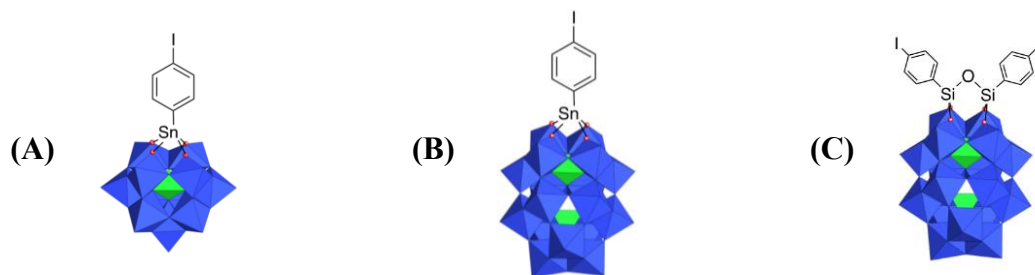


Figure VIII.1 : Structure des POM hybrides parents étudiés sans sites de coordination (A) **K_{Sn}[I]** (B) **D_{Sn}[I]** (C) **D_{Si}[2I]**.

I.1. POM hybrides sans site de coordination par spectrométrie de masse

L'analyse par spectrométrie de masse sous ionisation *electrospray* en mode négatif du POM **K_{Sn}[I]** (figure VIII.2 (A)) nous a permis de mettre en évidence l'ion correspondant au POM seul ($[\text{K}_{\text{Sn}}[\text{I}]]^{4-}$; m/z 749) ainsi que des adduits de $\text{K}_{\text{Sn}}[\text{I}]^{4-}$ avec un à deux contre-ions TBA^+ ($[\text{K}_{\text{Sn}}[\text{I}],\text{TBA}]^{3-}$; m/z 1080 et $[\text{K}_{\text{Sn}}[\text{I}],2\text{TBA}]^{2-}$; m/z 1741). Nous observons également des ions adduits à des états de charge compris entre 3- et 2-, avec C_4H_9^+ ou H^+ , de manière similaire aux POM standards observés précédemment. Nous observons également un ion correspondant à la structure $[\text{PW}_{11}\text{O}_{40}\text{Sn}]^{4-}$ (m/z 702), pouvant provenir de la fragmentation du POM hybride lors de son analyse. La superposition des distributions isotopiques expérimentales (zoom rouge) et théoriques (zoom gris) pour les ions à m/z 749, 1080, et 1741, et appartenant respectivement aux ions $\text{K}_{\text{Sn}}[\text{I}]^{4-}$, $[\text{K}_{\text{Sn}}[\text{I}],\text{TBA}]^{3-}$ et $[\text{K}_{\text{Sn}}[\text{I}],2\text{TBA}]^{2-}$, montre une bonne correspondance (figure VIII.2 (A)).

L'analyse du POM hybride **D_{Sn}[I]** par spectrométrie de masse sous ionisation *electrospray* (figure VIII.2 (B)) n'a pas montré la présence du POM seul en solution mais la présence de clusters $\text{D}_{\text{Sn}}[\text{I}]^{7-}$ avec trois et quatre contre-ions TBA^+ : $[\text{D}_{\text{Sn}}[\text{I}],3\text{TBA}]^{4-}$ (m/z 1303) et $[\text{D}_{\text{Sn}}[\text{I}],4\text{TBA}]^{3-}$ (m/z 1818). Nous observons également la présence d'ions adduits à des états de charge compris entre 5- et 3- avec des contre-ions que le TBA^+ et H^+ , comme par exemple les ions $[\text{D}_{\text{Sn}}[\text{I}],2\text{TBA},\text{H}]^{4-}$ (m/z 1242) et $[\text{D}_{\text{Sn}}[\text{I}],3\text{TBA},\text{H}]^{3-}$ (m/z 1737). Nous pouvons voir sur la figure VIII.2 (B) une bonne superposition des distributions isotopiques expérimentales (zoom rouge) et théoriques (zoom gris) pour les ions à m/z 1242, et 1737, correspondant respectivement aux ions $[\text{D}_{\text{Sn}}[\text{I}],2\text{TBA},\text{H}]^{4-}$ et $[\text{D}_{\text{Sn}}[\text{I}],3\text{TBA},\text{H}]^{3-}$.

L'analyse du POM hybride **D_{Si}[2I]** par spectrométrie de masse (figure VIII.2 (C)) n'a pas montré la présence du POM seul en solution mais la présence de clusters $\text{D}_{\text{Si}}[2\text{I}]^{6-}$ avec deux

et trois contre-ions TBA⁺ : **D_{Si}[2I],2TBA]⁴⁻** (*m/z* 1281) et **[D_{Si}[2I],3TBA]³⁻** (*m/z* 1789). Nous observons également la présence d'ions adduits à des états de charge compris entre 5- et 3-, avec d'autres contre-ions que le TBA⁺ : C₄H₉⁺ ou H⁺. Tout comme les deux autres POM hybrides, nous pouvons voir une bonne superposition des distributions isotopiques expérimentales (zoom rouge) et théoriques (zoom gris) pour les ions à *m/z* 928, 1281, et 1789, correspondant respectivement aux ions **[D_{Si}[2I],H]⁵⁻**, **[D_{Si}[2I],2TBA]⁴⁻** et **[D_{Si}[2I],3TBA]³⁻**.

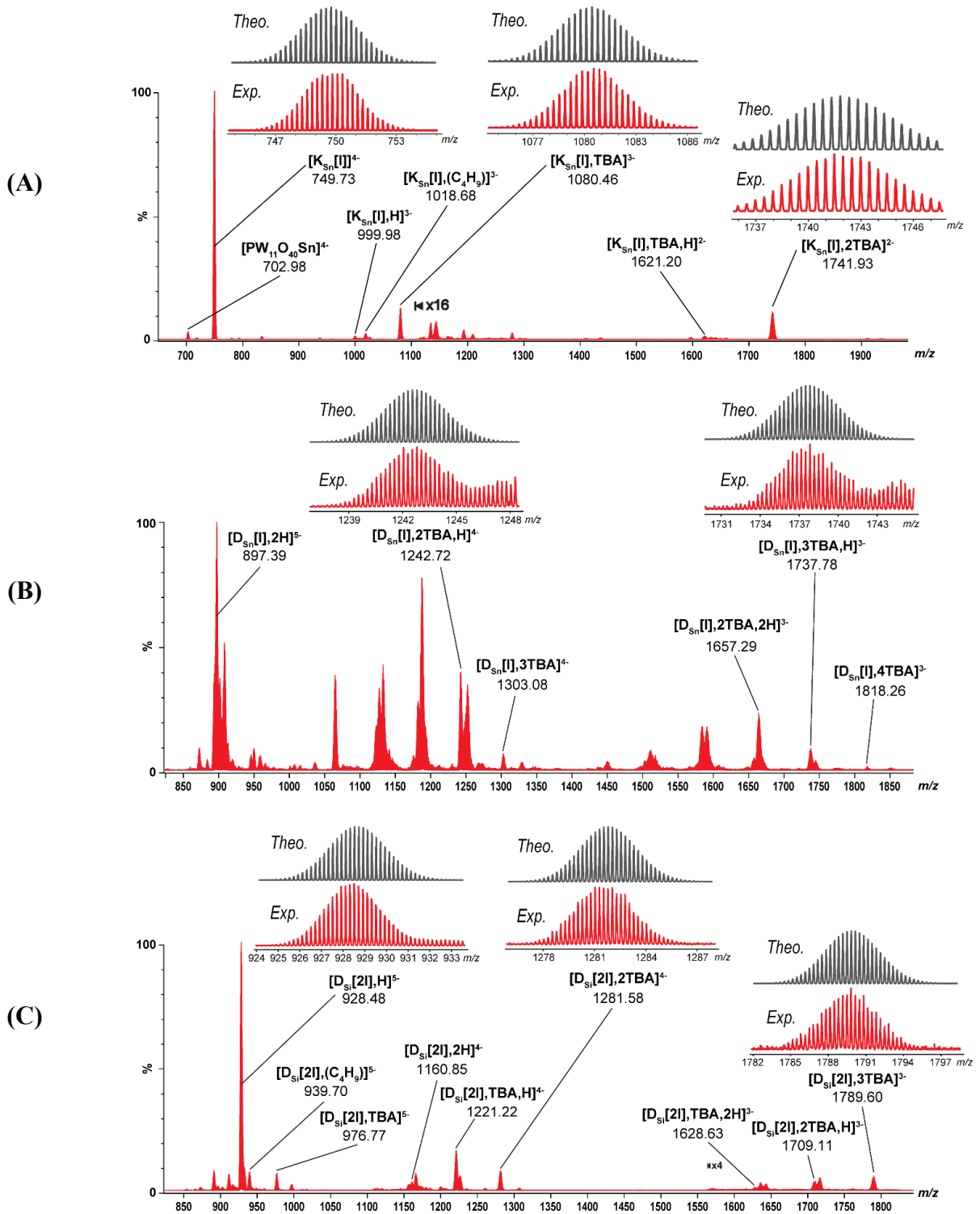


Figure VIII.2 : Spectre de masse sous ionisation *electrospray* des solutions de POM hybrides sans site de coordination dans l'acétonitrile. (A) $K_{Sn}[I]$ (10 μM) ; zoom : comparaison des massifs isotopiques expérimentaux (rouge) et théoriques (gris) aux rapports m/z 749, 1080 et 1741, correspondant respectivement aux ions $K_{Sn}[I]^{4-}$, $[K_{Sn}[I], TBA]^{3-}$, et $[K_{Sn}[I], 2TBA]^{2-}$ (B) $D_{Sn}[I]$ (10 μM) ; zoom : comparaison des massifs isotopiques expérimentaux (rouge) et théoriques (gris) aux rapports m/z 1242 et 1737, correspondant respectivement aux ions $[D_{Sn}[I], 2TBA, H]^{4-}$, et $[D_{Sn}[I], 3TBA, H]^{3-}$ (C) $D_{Si}[2I]$ (10 μM) (ACN, 1% DMSO) ; zoom : comparaison des massifs isotopiques expérimentaux (rouge) et théoriques (gris) aux rapports m/z 928, 1281 et 1789, correspondant respectivement aux ions $[D_{Si}[2I], H]^{5-}$, $[D_{Si}[2I], 2TBA]^{4-}$ et $[D_{Si}[2I], 3TBA]^{3-}$.

I.2. POM hybrides sans site de coordination par IMS-MS

Les trois POM hybrides parents ont été analysés par TWIMS-MS afin de déterminer les ^{TW}CCS des ions observés à partir des étalonnages POM standards.

Pour ce faire, nous avons mesuré les temps de dérive, largeurs de pic à mi-hauteur (FWHM) et intensités moyennes de chaque ion POM hybride selon un *triplicata* de mesures sur différents jours, mis à part pour le POM hybride **D_{Si}[2I]**, pour lequel les valeurs ne proviennent que d'une seule mesure, et avec des paramètres de mobilité ionique identiques aux étalons POM.

La mesure des temps de dérive et des FWHM nous a permis de calculer un pouvoir de résolution (quotient du t_D par la FWHM) compris entre 9 et 25 et en moyenne de 18 à partir des différents ions. La valeur à 9 correspond à l'ion **K_{Sn}[I]⁴⁺** ce qui est *a priori* surprenant car cet ion sans contre-ion TBA⁺ avec un partie organique C₆H₄I rigide ne devrait pas présenter plusieurs conformations. L'ion **K_{Sn}[I]⁴⁺** présente un signal de très forte intensité (1.7×10^7) contrairement à d'autres ions comme l'ion **[K_{Sn}[I],2TBA]²⁻** présent sur les spectres de masse en plus faible intensité (1.0×10^5) et qui présentent un pouvoir de résolution de 20. De manière générale, nous avons estimé que les différents ions observés ne possédaient qu'une seule conformation moyenne, avec ou sans présence de contre-ion TBA⁺.

Tous les ions observés et issus des POM hybrides **K_{Sn}[I]**, **D_{Sn}[I]** et **D_{Si}[2I]** se situent dans la gamme d'étalonnage des POM standards, mis à part l'ion fragment **[PW₁₁O₄₀Sn]⁴⁻** (m/z 703 et $\ln(t_D)$ 1.01).

Le tableau VIII.2 récapitule les $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow He)}$ et les $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow N_2)}$ calculées à partir du $\ln(t_D)$ de chaque ion et des équations de droite établies à partir des $^{DT}CCS(He)$ et des $^{DT}CCS(N_2)$ des POM standards.

Nous signalerons que bien que les erreurs relatives absolues entre les ^{DT}CCS et les ^{TW}CCS soient plus petites lorsque nous réalisons l'étalonnage de la cellule TWIMS à des états de charge séparés, nous avons décidé d'utiliser ici la droite d'étalonnage où les états de charges sont mélangés. Ce choix a été fait étant donné que nous n'avons que deux ions pour tracer les droites d'étalonnages à l'état de charge 5- dans l'hélium et aucun dans l'azote, et seulement deux ions pour tracer les droites d'étalonnages à l'état de charge 4- dans l'azote.

L'intervalle de prédiction à 90 % lié aux corrélations utilisées pour l'étalonnage de la cellule TWIMS avec les états de charge mélangés conduit à des pourcentages d'incertitudes relatives moyens de 2.2 % pour les $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow N_2)}$ et de 5.4 % pour les $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow He)}$. La qualité de l'étalonnage POM tout état de charge confondu étant meilleure dans l'azote, nous obtenons de fait un pourcentage d'incertitude relative plus faible pour les $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow N_2)}$. Nous noterons

que ces pourcentages d'incertitudes relatives sont similaires pour les autres ions étudiés dans ce chapitre.

Tableau VIII.2 : Récapitulatif des $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow He)}$ et des $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow N_2)}$ des ions issus des solutions de POM hybrides $\mathbf{K}_{Sn}[I]$, $\mathbf{D}_{Sn}[I]$ et $\mathbf{D}_{Si}[2I]$ (10 μ M), déterminées à partir des courbes d'étalonnages TWIMS établies à partir des $^{DT}CCS_{(He)}$ mesurées et des $^{DT}CCS_{(N_2)}$ mesurées des POM standards. $\mathbf{D}_{Si}[I]$ * : valeurs provenant d'une seule mesure.

POM	Ion observé	m/z	z	t_D (ms)	$^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow He)}$	+/-	% incertitude relative	$^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow N_2)}$	+/-	% incertitude relative
$\mathbf{K}_{Sn}[I]$	$[PW_{11}O_{40}Sn]^{4-}$	702.98	4-	2.74	204	12	5.8%	418	11	2.5%
	$[K_{Sn}[I]]^{4-}$	749.73	4-	3.01	219	13	5.6%	438	11	2.4%
	$[K_{Sn}[I],H]^{3-}$	999.98	3-	3.92	200	11	5.3%	374	9	2.2%
	$[K_{Sn}[I],(C_6H_9)]^{3-}$	1018.68	3-	4.22	212	12	5.2%	388	9	2.2%
	$[K_{Sn}[I],TBA]^{3-}$	1080.46	3-	5.11	244	14	5.1%	426	10	2.1%
	$[K_{Sn}[I],TBA,H]^{2-}$	1621.20	2-	9.38	256	16	5.5%	384	10	2.2%
	$[K_{Sn}[I],2TBA]^{2-}$	1741.93	2-	12.02	308	21	5.9%	434	12	2.4%
$\mathbf{D}_{Sn}[I]$	$[D_{Sn}[I],2H]^{5-}$	897.39	5-	3.11	281	16	5.6%	555	14	2.4%
	$[D_{Sn}[I],2TBA,H]^{4-}$	1242.72	4-	4.96	318	18	5.1%	560	12	2.1%
	$[D_{Sn}[I],3TBA]^{4-}$	1303.08	4-	5.57	347	19	5.1%	592	13	2.1%
	$[D_{Sn}[I],2TBA,2H]^{3-}$	1657.29	3-	7.57	327	19	5.3%	517	12	2.1%
	$[D_{Sn}[I],3TBA,H]^{3-}$	1737.78	3-	8.64	361	22	5.4%	552	13	2.2%
	$[D_{Sn}[I],4TBA]^{3-}$	1818.26	3-	9.76	396	25	5.6%	587	14	2.3%
$\mathbf{D}_{Si}[2I]$ *	$[D_{Si}[2I],H]^{5-}$	928.48	5-	3.34	296	17	5.5%	575	14	2.3%
	$[D_{Si}[2I],(C_4H_9)]^{5-}$	939.70	5-	3.48	305	17	5.4%	587	14	2.3%
	$[D_{Si}[2I],TBA]^{5-}$	976.77	5-	3.79	326	18	5.3%	613	14	2.2%
	$[D_{Si}[2I],2H]^{4-}$	1160.85	4-	4.13	277	16	5.2%	511	12	2.2%
	$[D_{Si}[2I],TBA,H]^{4-}$	1221.22	4-	4.73	307	17	5.1%	547	12	2.1%
	$[D_{Si}[2I],2TBA]^{4-}$	1281.58	4-	5.39	339	19	5.1%	583	13	2.1%
	$[D_{Si}[2I],TBA,2H]^{3-}$	1628.63	3-	7.19	315	18	5.2%	504	11	2.1%
	$[D_{Si}[2I],2TBA,H]^{3-}$	1709.11	3-	8.27	350	21	5.3%	541	13	2.2%
$[D_{Si}[2I],3TBA]^{3-}$	1789.60	3-	9.33	383	24	5.5%	574	14	2.2%	

Afin de simplifier les comparaisons, nous privilégierons les valeurs de $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow N_2)}$ pour les comparaisons, les incertitudes relatives des $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow N_2)}$ étant inférieures aux $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow He)}$. Nous pouvons voir que nous obtenons des valeurs de $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow N_2)}$ comprises entre 374 et 438 Å² pour la structure de Keggin $\mathbf{K}_{Sn}[I]$. Ces valeurs sont logiquement inférieures aux $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow N_2)}$ des deux structures de Dawson $\mathbf{D}_{Sn}[I]$ et $\mathbf{D}_{Si}[2I]$ comprises entre 504 et 613 Å². Nous noterons également que les $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow N_2)}$ des deux structures de Dawson sont du même ordre de grandeur, comme par exemple pour les ions $[D_{Sn}[I],2H]^{5-}$ (555 Å²) et $[D_{Si}[2I],H]^{5-}$ (575 Å²). Les $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow N_2)}$ légèrement plus élevées pour les ions du POM $\mathbf{D}_{Si}[2I]$ pouvant provenir de la ramification C₆H₄I supplémentaire par rapport au POM $\mathbf{D}_{Sn}[I]$.

Si l'on compare la $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow N_2)}$ de l'ion $[K_{Sn}[I]]^{3-}$ (374 Å²) à la $^{DT}CCS_{(N_2)}$ de l'ion $PW_{12}O_{40}^{3-}$ (337 Å²) (même structure de Keggin, même état de charge et sans contre-ion TBA⁺), nous pouvons voir une CCS plus élevée pour la structure possédant la ramification C₆H₄I.

Si l'on compare les CCS des ions $[D_{Sn}[I],2H]^{5-}$ (555 Å²) et $[P_2W_{18}O_{62},H]^{5-}$ (560 Å²), nous pouvons voir en revanche que celle-ci sont relativement proches malgré l'ajout d'une partie organique sur le POM hybride.

Nous constatons également à des états de charge identiques, une augmentation de la ${}^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2)}$ lors de l'ajout d'un contre-ion TBA^+ , comme par exemple entre les ions $[\text{D}_{\text{Sn}}[\text{I}], 2\text{TBA}, 2\text{H}]^{3-}$ (517 \AA^2), $[\text{D}_{\text{Sn}}[\text{I}], 3\text{TBA}, \text{H}]^{3-}$ (552 \AA^2) et $[\text{D}_{\text{Sn}}[\text{I}], 4\text{TBA}]^{3-}$ (587 \AA^2). Cela nous permet de signaler un effet important de l'état de charge sur la valeur de ${}^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2)}$, de façon similaire aux ${}^{\text{DT}}\text{CCS}$ des POM standards. Par exemple, nous obtenons des ${}^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2)}$ respectives de 426 et 384 \AA^2 pour les ions $[\text{K}_{\text{Sn}}[\text{I}], \text{TBA}]^{3-}$ et $[\text{K}_{\text{Sn}}[\text{I}], \text{TBA}, \text{H}]^{2-}$, malgré un nombre de cation TBA^+ identiques.

II. Polyoxométallates à un site de coordination

Suite à l'analyse des POM hybrides parents, nous avons étudié les POM hybrides $\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}]$, $\text{D}_{\text{Sn}}[\text{pyr}]$, $\text{K}_{\text{Sn}}[\text{tpy}]$ et $\text{D}_{\text{Sn}}[\text{tpy}]$. Ces structures hybrides sont formées à partir des POM parents $\text{K}_{\text{Sn}}[\text{I}]$ et $\text{D}_{\text{Sn}}[\text{I}]$ par modification de la partie organique.

Les POM $\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}]$ et $\text{K}_{\text{Sn}}[\text{tpy}]$ (figure VIII.3) sont des dérivés de Keggin mono-lacunaires $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ auxquels ont été incorporés un atome d'étain Sn. La partie organique $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}$ ou $\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{N}_3$ rattachée *via* l'atome d'étain possède un site de coordination grâce à la fonction pyridine ou terpyridine. Le POM $\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}]$ a pour formule brute $\text{TBA}_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}(\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N})]$ et une masse moyenne de 2974.13 g/mol pour le POM seul sans ses quatre contre-ions TBA^+ , tandis que le POM $\text{K}_{\text{Sn}}[\text{tpy}]$ a pour formule brute $\text{TBA}_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}(\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{N}_3)]$ et une masse moyenne de 3204.39 g/mol pour le POM seul sans ses quatre contre-ions TBA^+ .

Les POM $\text{D}_{\text{Sn}}[\text{pyr}]$ et $\text{D}_{\text{Sn}}[\text{tpy}]$ (figure VIII.3) sont des dérivés de Dawson mono-lacunaires $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ auxquels ont été incorporés un atome d'étain Sn. La partie organique $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}$ ou $\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{N}_3$ rattachée *via* l'atome d'étain possède un site de coordination grâce à la fonction pyridine ou terpyridine. Le POM $\text{D}_{\text{Sn}}[\text{pyr}]$ a pour formule brute $\text{TBA}_7[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Sn}(\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N})]$ et une masse moyenne de 4460.14 g/mol pour le POM seul sans ses sept contre-ions TBA^+ , et le POM $\text{D}_{\text{Sn}}[\text{tpy}]$ a pour formule brute $\text{TBA}_7[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Sn}(\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{N}_3)]$ et une masse moyenne de 4690.41 g/mol pour le POM seul sans ses sept contre-ions TBA^+ .

Ces quatre POM hybrides possèdent donc un site de coordination *via* leur fonction pyridine ou terpyridine, et peuvent possiblement former un auto-assemblage en présence d'un cation métallique, comme nous le verrons dans le chapitre suivant.

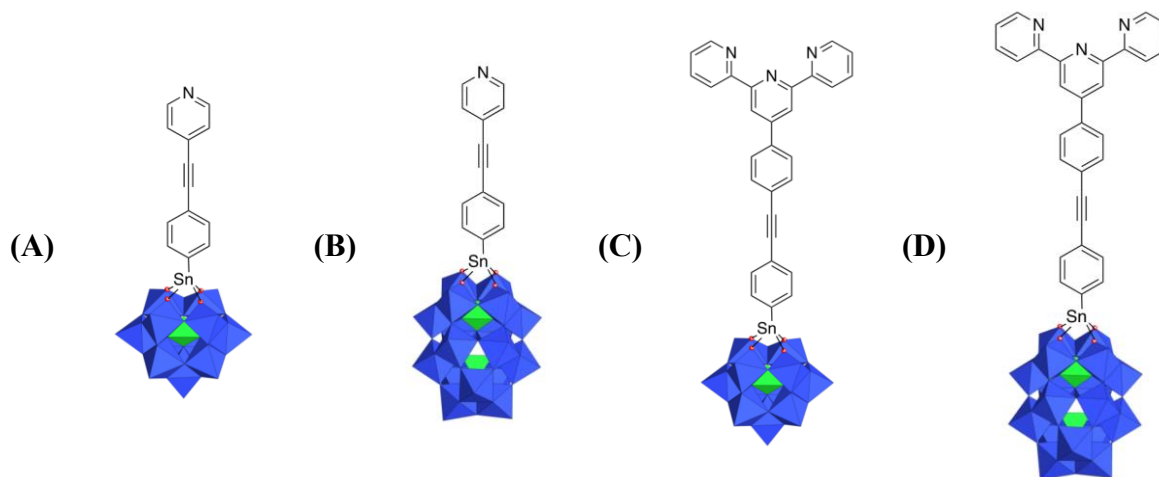


Figure VIII.3 : Structures des POM hybrides étudiés avec un site de coordination (A) $\mathbf{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}]$ (B) $\mathbf{D}_{\text{Sn}}[\text{pyr}]$ (C) $\mathbf{K}_{\text{Sn}}[\text{tpy}]$ (D) $\mathbf{D}_{\text{Sn}}[\text{tpy}]$.

II.1. POM hybrides avec un site de coordination par spectrométrie de masse

L'analyse du POM hybride $\mathbf{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}]$ par spectrométrie de masse sous ionisation *electrospray* en mode négatif (figure VIII.4) a montré la présence du POM seul en solution ($[\mathbf{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}]]^{4-}$; m/z 743) ainsi que la présence de clusters $\mathbf{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}]^{4-}$ avec un à deux contre-ions TBA^+ ($[\mathbf{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}],\text{TBA}]^{3-}$; m/z 1072 et $[\mathbf{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}],2\text{TBA}]^{2-}$; m/z 1729). Nous observons également la présence d'ions adduits à des états de charge compris entre 3- et 2-, avec des contre-ions H^+ . La figure VIII.4 montre également la superposition des distributions isotopiques expérimentales (zoom rouge) et théoriques (zoom gris) pour les ions à m/z 743, 1072, et 1729, correspondant respectivement aux ions $\mathbf{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}]^{4-}$, $[\mathbf{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}],\text{TBA}]^{3-}$ et $[\mathbf{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}],2\text{TBA}]^{2-}$.

Nous observons lors de l'analyse du POM hybride $\mathbf{D}_{\text{Sn}}[\text{pyr}]$ par spectrométrie de masse sous ionisation *electrospray* en mode négatif (figure VIII.5) la présence de clusters $\mathbf{D}_{\text{Sn}}[\text{pyr}]^{7-}$ avec deux à quatre contre-ions TBA^+ : $[\mathbf{D}_{\text{Sn}}[\text{pyr}],2\text{TBA}]^{5-}$ (m/z 989), $[\mathbf{D}_{\text{Sn}}[\text{pyr}],3\text{TBA}]^{4-}$ (m/z 1296) et $[\mathbf{D}_{\text{Sn}}[\text{pyr}],4\text{TBA}]^{3-}$ (m/z 1810). Nous observons également la présence d'ions adduits à des états de charge compris entre 5- et 2-, avec des contre-ions TBA^+ et H^+ selon différents *ratios*. Nous observons une bonne superposition des distributions isotopiques expérimentales (zoom rouge) et théoriques (zoom gris) pour les ions à m/z 1236, 1729, et 2715, correspondant respectivement aux ions $[\mathbf{D}_{\text{Sn}}[\text{pyr}],2\text{TBA},\text{H}]^{4-}$, $[\mathbf{D}_{\text{Sn}}[\text{pyr}],3\text{TBA},\text{H}]^{3-}$ et $[\mathbf{D}_{\text{Sn}}[\text{pyr}],4\text{TBA},\text{H}]^{2-}$.

Tout comme son homologue $\mathbf{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}]$, l'analyse du POM hybride $\mathbf{K}_{\text{Sn}}[\text{tpy}]$ par spectrométrie de masse sous ionisation *electrospray* en mode négatif (figure VIII.6) a montré la présence du POM seul en solution ($[\mathbf{K}_{\text{Sn}}[\text{tpy}]]^{4-}$; m/z 801) ainsi que la présence de clusters $\mathbf{K}_{\text{Sn}}[\text{tpy}]^{4-}$ avec

un à deux contre-ions TBA^+ ($[\text{K}_{\text{Sn}}[\text{tpy}],\text{TBA}]^{3-}$; m/z 1148 et $[\text{K}_{\text{Sn}}[\text{tpy}],2\text{TBA}]^{2-}$; m/z 1844). De manière similaire aux POM précédents, il y a également présence d'ions POM adduits à des états de charge compris entre 3- et 2-, avec des contre-ions H^+ .

Nous observons également deux ions correspondants aux structures $[\text{PW}_{11}\text{O}_{40}\text{Sn}]^{4-}$ (m/z 702) et $[\text{PW}_{11}\text{O}_{40}\text{Sn},\text{H}]^{3-}$ (m/z 937). La présence de ces ions peut provenir d'une fragmentation du POM hybride au moment de l'analyse, ou d'un greffage partiel de la partie organique sur le POM au moment de la synthèse.

Nous pouvons par ailleurs voir une superposition des distributions isotopiques expérimentales (zoom rouge) et théoriques (zoom gris) pour les ions à m/z 801, 1148, et 1844, correspondant respectivement aux ions $\text{K}_{\text{Sn}}[\text{tpy}]^{4-}$, $[\text{K}_{\text{Sn}}[\text{tpy}],\text{TBA}]^{3-}$ et $[\text{K}_{\text{Sn}}[\text{tpy}],2\text{TBA}]^{2-}$.

Nous observons lors de l'analyse du POM hybride $\text{D}_{\text{Sn}}[\text{tpy}]$ par spectrométrie de masse sous ionisation *electrospray* en mode négatif (figure VIII.7) la présence de clusters $\text{D}_{\text{Sn}}[\text{tpy}]^{7-}$ avec trois et quatre contre-ions TBA^+ : $[\text{D}_{\text{Sn}}[\text{tpy}],3\text{TBA}]^{4-}$ (m/z 1354) et $[\text{D}_{\text{Sn}}[\text{tpy}],4\text{TBA}]^{3-}$ (m/z 1886). Nous observons également la présence d'ions adduits aux états de charge 4- et 3-, avec des contre-ions TBA^+ et H^+ selon différents *ratios*. Nous avons de plus en exemple une bonne superposition des distributions isotopiques expérimentales (zoom rouge) et théoriques (zoom gris) pour les ions à m/z 1354 et 1886, correspondant respectivement aux ions $[\text{D}_{\text{Sn}}[\text{tpy}],3\text{TBA}]^{4-}$ et $[\text{D}_{\text{Sn}}[\text{tpy}],4\text{TBA}]^{3-}$.

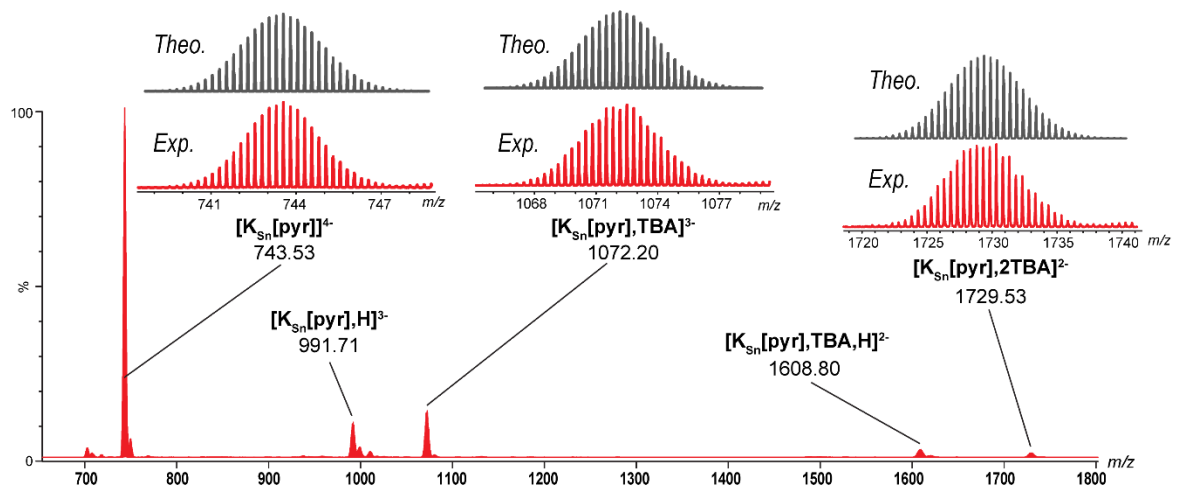


Figure VIII.4 : Spectre de masse sous ionisation *electrospray* d'une solution de POM hybride $\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}]$ ($10 \mu\text{M}$) dans l'acétonitrile. Zoom : Comparaison des massifs isotopiques expérimentaux (rouge) et théoriques (gris) aux rapports m/z 743, 1072 et 1729, correspondant respectivement aux ions $\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}]^{4-}$, $[\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}],\text{TBA}]^{3-}$, et $[\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}],2\text{TBA}]^{2-}$.

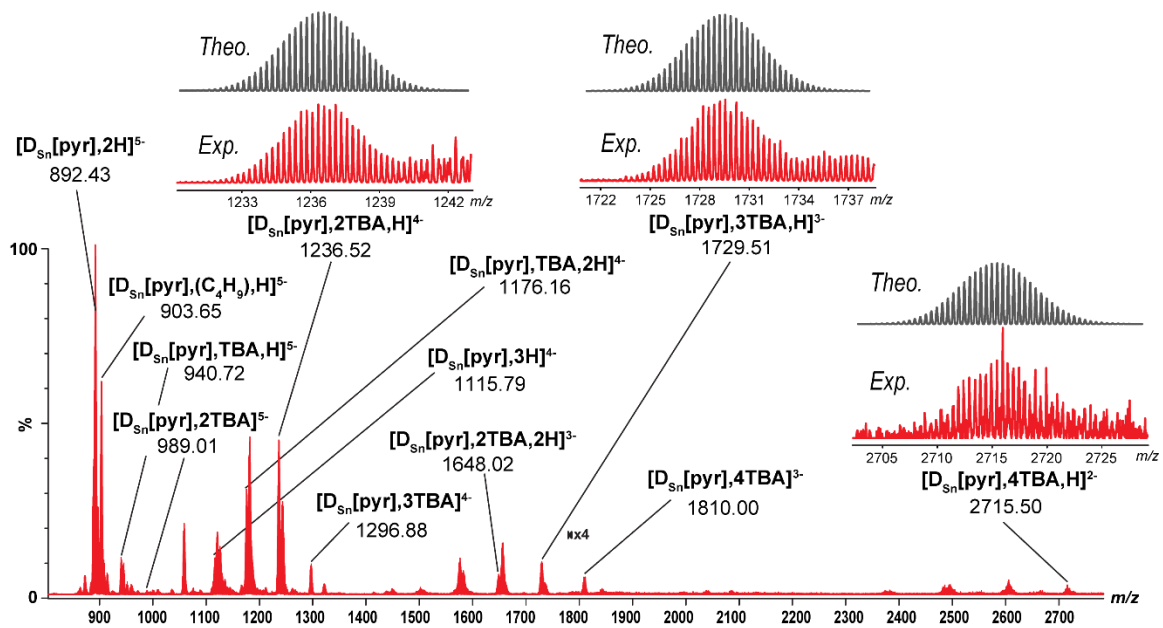


Figure VIII.5 : Spectre de masse sous ionisation *electrospray* d'une solution de POM hybride $\text{D}_{\text{Sn}}[\text{pyr}]$ ($10 \mu\text{M}$) dans l'acétonitrile. Zoom : Comparaison des massifs isotopiques expérimentaux (rouge) et théoriques (gris) aux rapports m/z 1236, 1729 et 2715, correspondant respectivement aux ions $[\text{D}_{\text{Sn}}[\text{pyr}],2\text{TBA},\text{H}]^{4+}$, $[\text{D}_{\text{Sn}}[\text{pyr}],3\text{TBA},\text{H}]^{3-}$, et $[\text{D}_{\text{Sn}}[\text{pyr}],4\text{TBA},\text{H}]^{2-}$.

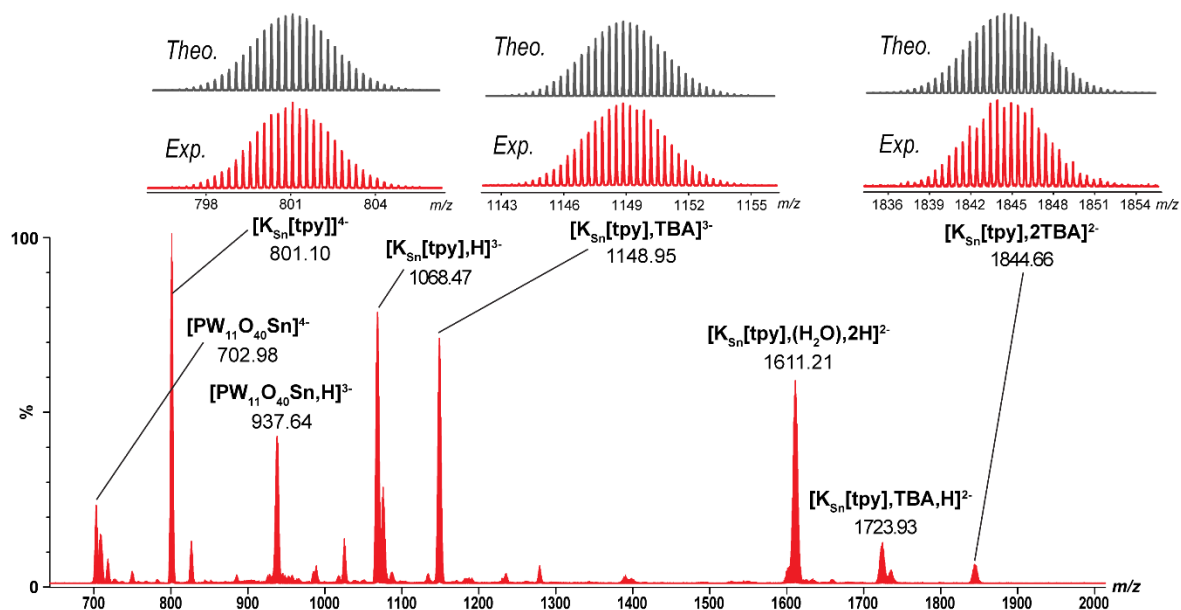


Figure VIII.6 : Spectre de masse sous ionisation *electrospray* d'une solution de POM hybride $\text{K}_{\text{Sn}}[\text{tpy}]$ (10 μM) dans l'acétonitrile. Zoom : Comparaison des massifs isotopiques expérimentaux (rouge) et théoriques (gris) aux rapports m/z 801, 1148 et 1844, correspondant respectivement aux ions $\text{K}_{\text{Sn}}[\text{tpy}]^{4+}$, $[\text{K}_{\text{Sn}}[\text{tpy}],\text{TBA}]^{3+}$, et $[\text{K}_{\text{Sn}}[\text{tpy}],2\text{TBA}]^{2+}$.

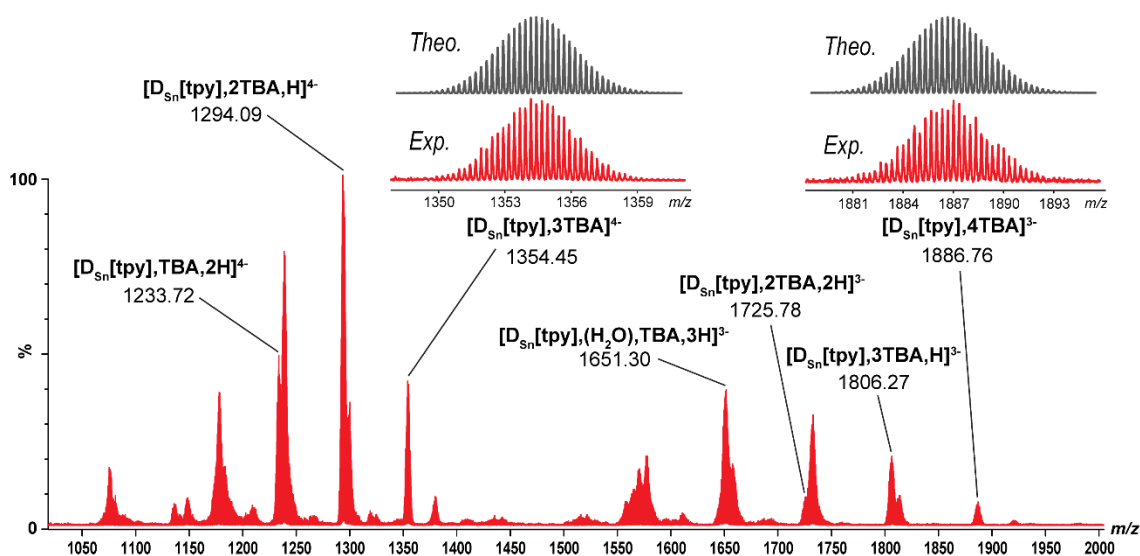


Figure VIII.7 : Spectre de masse sous ionisation *electrospray* d'une solution de POM hybride $\text{D}_{\text{Sn}}[\text{tpy}]$ (10 μM) dans l'acétonitrile. Zoom : Comparaison des massifs isotopiques expérimentaux (rouge) et théoriques (gris) aux rapports m/z 1354 et 1886, correspondant respectivement aux ions $[\text{D}_{\text{Sn}}[\text{tpy}],3\text{TBA}]^{4+}$, et $[\text{D}_{\text{Sn}}[\text{tpy}],4\text{TBA}]^{3+}$.

II.2. POM hybrides avec un site de coordination par IM-MS

Tout comme les POM hybrides parents, les quatre POM hybrides possédant un site de coordination ont été analysés par TWIMS-MS afin de déterminer les ^{TW}CCS des ions observés à partir des étalonnages POM standards.

La mesure des temps de dérive, largeurs de pic à mi-hauteur (FWHM) et intensités moyennes de chaque ion POM hybride a été réalisée selon un *triplicata* de mesures sur différents jours pour les quatre POM hybrides **K_{Sn}[pyr]**, **D_{Sn}[pyr]**, **K_{Sn}[tpy]** et **D_{Sn}[tpy]**.

Nous avons pu calculer un pouvoir de résolution (quotient du t_D par la FWHM) compris entre 10 et 23 et en moyenne de 18 à partir des différents ions issus des quatre POM hybrides, ce qui nous laisse penser qu'il n'existe qu'une conformation moyenne pour chaque ion observé.

Nous obtenons par ailleurs à partir des courbes de prédiction à 90% des pourcentages moyens d'incertitudes relatives de 2.2 % pour les $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow N_2)}$ et de 5.4 % pour les $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow He)}$. De plus, tous les ions observés sont compris dans les gammes d'étalonnages TWIMS des étalons POM, mis à part les ions **[K_{Sn}[tpy],2TBA]²⁻** (m/z 1844 et $\ln(t_D)$ 2.91) et **[D_{Sn}[pyr],4TBA,H]²⁻** (m/z 2715 et $\ln(t_D)$ 3.06).

Plusieurs ions ont été exclus des calculs de ^{TW}CCS , car les écarts types des temps de dérive étaient trop élevés, ou ces ions pouvaient correspondre à des fragments post-mobilité ionique. Nous avons également exclu les adduits observés avec des molécules d'eau (**[K_{Sn}[tpy],2H,(H₂O)]²⁻**, m/z 1611 et **[D_{Sn}[tpy],TBA,3H,(H₂O)]³⁻**, m/z 1651). Enfin, nous avons exclu les ions étant à l'extérieur de la gamme d'étalonnage des POM standards, tel que les ions **[PW₁₁O₄₀Sn]⁴⁻** (m/z 703 et $\ln(t_D)$ 1.01), **[K_{Sn}[tpy],2TBA]²⁻** (m/z 1844 et $\ln(t_D)$ 2.91) et **[D_{Sn}[pyr],4TBA,H]²⁻** (m/z 2715 et $\ln(t_D)$ 3.06).

Le tableau VIII.3 récapitule les $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow He)}$ et les $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow N_2)}$ des ions issus des POM hybrides **K_{Sn}[pyr]**, **D_{Sn}[pyr]**, **K_{Sn}[tpy]** et **D_{Sn}[tpy]** et calculées à partir du $\ln(t_D)$ de chaque ion et des équations de droite établies à partir des $^{DT}CCS(He)$ et des $^{DT}CCS(N_2)$ des POM standards.

Tableau VIII.3 : Récapitulatif des $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow He)$ et des $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow N_2)$ des ions issus des solutions de POM hybrides $K_{Sn}[pyr]$, $K_{Sn}[tpy]$, $D_{Sn}[pyr]$ et $D_{Sn}[tpy]$ (10 μM), déterminées à partir des courbes d'étalonnages TWIMS établies à partir des $^{DT}CCS(He)$ mesurées et des $^{DT}CCS(N_2)$ mesurées des POM standards. Rouge : Valeurs dont les ^{TW}CCS ont été calculées, mais n'ayant pas servi pour les comparaisons ou les études suivantes.

POM	Ion observé	m/z	z	t_D (ms)	$^{TW}CCS(N_2 \rightarrow He)$	+/-	% incertitude relative	$^{TW}CCS(N_2 \rightarrow N_2)$	+/-	% incertitude relative
$K_{Sn}[pyr]$	$[K_{Sn}[pyr]]^{4-}$	743.53	4-	3.37	238	14	5.5%	463	11	2.3%
	$[K_{Sn}[pyr],H]^{3-}$	991.71	3-	4.43	219	12	5.2%	397	9	2.1%
	$[K_{Sn}[pyr],TBA]^{3-}$	1072.20	3-	5.73	266	15	5.1%	451	10	2.1%
	$[K_{Sn}[pyr],TBA,H]^{2-}$	1608.80	2-	10.69	282	18	5.7%	410	11	2.3%
	$[K_{Sn}[pyr],2TBA]^{2-}$	1729.53	2-	13.42	335	24	6.1%	458	13	2.5%
$K_{Sn}[tpy]$	$[PW_{11}O_{40}Sn,H]^{3-}$	937.64	3-	3.32	177	10	5.5%	345	8	2.3%
	$[K_{Sn}[tpy]]^{4-}$	801.10	4-	4.76	309	17	5.1%	549	12	2.1%
	$[K_{Sn}[tpy],H]^{3-}$	1068.47	3-	6.56	294	17	5.2%	483	11	2.1%
	$[K_{Sn}[tpy],TBA]^{3-}$	1148.95	3-	7.97	340	20	5.3%	531	12	2.1%
$D_{Sn}[pyr]$	$[D_{Sn}[pyr],2H]^{5-}$	892.43	5-	3.36	297	17	5.5%	577	14	2.3%
	$[D_{Sn}[pyr],(C_4H_9),H]^{5-}$	903.65	5-	3.48	305	17	5.4%	587	14	2.3%
	$[D_{Sn}[pyr],TBA,H]^{5-}$	940.72	5-	3.81	327	18	5.3%	614	14	2.2%
	$[D_{Sn}[pyr],2TBA]^{5-}$	989.01	5-	4.11	346	19	5.2%	637	14	2.2%
	$[D_{Sn}[pyr],TBA,2H]^{4-}$	1176.16	4-	4.72	307	17	5.1%	546	12	2.1%
	$[D_{Sn}[pyr],2TBA,H]^{4-}$	1236.52	4-	5.40	339	19	5.1%	584	13	2.1%
	$[D_{Sn}[pyr],3TBA]^{4-}$	1296.88	4-	6.01	367	21	5.1%	615	14	2.1%
	$[D_{Sn}[pyr],2TBA,2H]^{3-}$	1648.02	3-	8.34	352	21	5.3%	543	13	2.2%
	$[D_{Sn}[pyr],3TBA,H]^{3-}$	1729.51	3-	9.43	386	24	5.5%	577	14	2.2%
$[D_{Sn}[pyr],4TBA]^{3-}$	1810.00	3-	10.58	420	27	5.7%	610	15	2.3%	
$D_{Sn}[tpy]$	$[D_{Sn}[tpy],TBA,2H]^{4-}$	1233.72	4-	6.25	378	21	5.1%	628	14	2.1%
	$[D_{Sn}[tpy],2TBA,H]^{4-}$	1294.09	4-	6.96	410	23	5.2%	661	15	2.1%
	$[D_{Sn}[tpy],3TBA]^{4-}$	1354.45	4-	7.58	437	25	5.3%	690	16	2.1%
	$[D_{Sn}[tpy],2TBA,2H]^{3-}$	1725.78	3-	10.95	431	28	5.7%	621	16	2.3%
	$[D_{Sn}[tpy],3TBA,H]^{3-}$	1806.27	3-	12.14	465	32	5.9%	653	17	2.4%
	$[D_{Sn}[tpy],4TBA]^{3-}$	1886.76	3-	13.39	501	35	6.1%	686	19	2.5%

Nous pouvons voir que nous obtenons des valeurs de $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow N_2)$ comprises entre 397 et 463 \AA^2 pour le POM $K_{Sn}[pyr]$, et entre 483 et 549 \AA^2 pour la structure de Keggin $K_{Sn}[tpy]$. Cette différence de $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow N_2)$ entre les deux POM hybrides peut s'expliquer par la différence de taille entre la ramification $C_{13}H_8N$ du POM $K_{Sn}[pyr]$ et $C_{29}H_{18}N_3$ plus encombrante du POM $K_{Sn}[tpy]$. Cette différence s'observe également entre les structures dérivées de Dawson $D_{Sn}[pyr]$ et $D_{Sn}[tpy]$, avec par exemple des $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow N_2)$ de 610 \AA^2 pour l'ion $[D_{Sn}[pyr],4TBA]^{3-}$ et 686 \AA^2 pour l'ion $[D_{Sn}[tpy],4TBA]^{3-}$.

Si l'on compare les $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow N_2)$ des ions POM hybrides aux $^{DT}CCS(N_2)$ des ions POM standards, nous pouvons voir une CCS plus grande pour les structures hybrides. Par exemple, les ions $[K_{Sn}[pyr],H]^{3-}$ ($^{TW}CCS(N_2 \rightarrow N_2)$ 397 \AA^2) et $[K_{Sn}[tpy],H]^{3-}$ ($^{TW}CCS(N_2 \rightarrow N_2)$ 483 \AA^2) ont des $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow N_2)$ plus grandes que la $^{DT}CCS(N_2)$ de l'ion $PW_{12}O_{40}^{3-}$ (337 \AA^2). Les ions $[K_{Sn}[pyr],H]^{3-}$ et $[K_{Sn}[tpy],H]^{3-}$ ont également des valeurs de $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow N_2)$ supérieures à celle du POM hybride parent suite à l'agrandissement de la partie organique du POM ($^{TW}CCS(N_2 \rightarrow N_2)$ de 374 \AA^2 pour l'ion $[K_{Sn}[I],H]^{3-}$).

De même que les POM hybrides parents, nous constatons à des états de charge identiques, une augmentation de la ${}^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2)}$ lors de l'ajout d'un contre-ion TBA^+ , comme par exemple entre les ions $[\text{D}_{\text{Sn}}[\text{pyr}], 2\text{TBA}, 2\text{H}]^{3-}$ (543 \AA^2), $[\text{D}_{\text{Sn}}[\text{pyr}], 3\text{TBA}, \text{H}]^{3-}$ (577 \AA^2) et $[\text{D}_{\text{Sn}}[\text{pyr}], 4\text{TBA}]^{3-}$ (610 \AA^2).

III. Polyoxométallates à deux sites de coordination

Dans cette dernière partie, nous avons étudié les POM hybrides $\text{K}_{\text{Si}}[2\text{pyr}]$, $\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}_2]$, $\text{D}_{\text{Sn}}[\text{pyr}_2]$ et $\text{D}_{\text{Si}}[2\text{tpy}]$. Le POM $\text{K}_{\text{Si}}[2\text{pyr}]$ (figure VIII.8) est un dérivé de Keggin mono-lacunaire $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ auquel a été incorporé un pont Si-O-Si. Les deux ramifications organiques $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}$ sont rattachées *via* les atomes de silicium et le POM possède deux sites de coordination grâce aux deux fonctions pyridines. Le POM $\text{K}_{\text{Si}}[2\text{pyr}]$ a pour formule brute $\text{TBA}_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{40}\text{Si}_2(\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N})_2]$ et une masse moyenne de 3105.80 g/mol pour le POM seul sans ses trois contre-ions TBA^+ .

Les POM $\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}_2]$ et $\text{D}_{\text{Sn}}[\text{pyr}_2]$ (figure VIII.8) sont les dérivés mono-lacunaire de Keggin $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ et de Dawson $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ auxquels ont été incorporé un atome d'étain Sn. La partie organique $\text{C}_{28}\text{H}_{15}\text{N}_2$ rattachée *via* l'atome d'étain possède deux sites de coordination grâce aux deux fonctions pyridines. Le POM $\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}_2]$ a pour formule brute $\text{TBA}_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}(\text{C}_{28}\text{H}_{15}\text{N}_2)]$ et une masse moyenne de 3175.35 g/mol pour le POM seul sans ses quatre contre-ions TBA^+ , et le POM $\text{D}_{\text{Sn}}[\text{pyr}_2]$ a pour formule brute $\text{TBA}_7[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Sn}(\text{C}_{28}\text{H}_{15}\text{N}_2)]$ et une masse moyenne de 4661.36 g/mol pour le POM seul sans ses sept contre-ions TBA^+ .

Le POM $\text{D}_{\text{Si}}[2\text{tpy}]$ (figure VIII.8) est un dérivé de Dawson mono-lacunaire $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ auquel a été incorporé un pont Si-O-Si. Les deux ramifications organiques $\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{N}_3$ sont rattachées *via* les atomes de silicium et le POM possède deux sites de coordination grâce aux deux fonctions terpyridines. Le POM $\text{D}_{\text{Si}}[2\text{tpy}]$ a pour formule brute $\text{TBA}_6[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{62}\text{Si}_2(\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{N}_3)_2]$ et une masse moyenne de 5052.34 g/mol pour le POM seul sans ses six contre-ions TBA^+ .

Ces quatre POM hybrides possèdent deux sites de coordination *via* leur fonction pyridine ou terpyridine, et peuvent donc possiblement former des auto-assemblages en présence d'un cation métallique, comme nous le verrons dans le chapitre suivant.

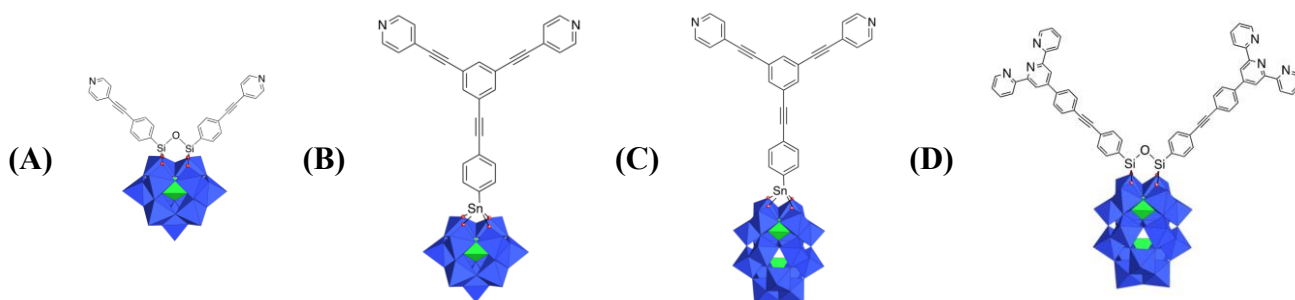


Figure VIII.8 : Structures des POM hybrides étudiés avec deux sites de coordination (A) $\mathbf{KSi[2pyr]}$ (B) $\mathbf{KSn[pyr_2]}$ (C) $\mathbf{DSn[pyr_2]}$ (D) $\mathbf{DSi[2tpy]}$.

III.1. POM hybrides avec deux sites de coordination par spectrométrie de masse

L'analyse du POM hybride $\mathbf{KSi[2pyr]}$ par spectrométrie de masse sous ionisation *electrospray* en mode négatif (figure VIII.9) a montré la présence du POM seul en solution ($\mathbf{KSi[2pyr]}^{3-}$; m/z 1035) ainsi que la présence d'un cluster $\mathbf{[KSi[2pyr],TBA]}^{2-}$ (m/z 1674) avec un contre-ion \mathbf{TBA}^+ . Nous pouvons par ailleurs voir une bonne superposition des distributions isotopiques expérimentales (zoom rouge) et théoriques (zoom gris) pour les ions à m/z 1035 et 1674, correspondant respectivement aux ions $\mathbf{KSi[2pyr]}^{3-}$ et $\mathbf{[KSi[2pyr],TBA]}^{2-}$.

Le spectre de masse du POM hybride $\mathbf{KSn[pyr_2]}$ par sous ionisation *electrospray* en mode négatif (figure VIII.10) a montré la présence du POM seul en solution ($\mathbf{[KSn[pyr_2]]}^{4-}$; m/z 793) ainsi que la présence de clusters $\mathbf{KSn[pyr_2]}^{4-}$ avec un à deux contre-ions \mathbf{TBA}^+ : $\mathbf{[KSn[pyr_2],TBA]}^{3-}$ (m/z 1139) et $\mathbf{[KSn[pyr_2],2TBA]}^{2-}$ (m/z 1830). Nous observons également la présence d'ions adduits à des états de charge compris entre 2- et 3-, avec des contre-ions \mathbf{TBA}^+ et \mathbf{H}^+ , ainsi que deux ions correspondants aux structures $\mathbf{[PW_{11}O_{40}Sn]}^{4-}$ (m/z 702) et $\mathbf{[PW_{11}O_{40}Sn,H]}^{3-}$ (m/z 937). Ces ions peuvent provenir d'une fragmentation du POM hybride au moment de l'analyse, ou d'un greffage partiel de la partie organique sur le POM au moment de la synthèse.

Nous pouvons par ailleurs voir une bonne superposition des distributions isotopiques expérimentales (zoom rouge) et théoriques (zoom gris) pour les ions à m/z 793, 1139, et 1830, correspondant respectivement aux ions $\mathbf{KSn[pyr_2]}^{4-}$, $\mathbf{[KSn[pyr_2],TBA]}^{3-}$ et $\mathbf{[KSn[pyr_2],2TBA]}^{2-}$.

L'analyse du POM hybride $\mathbf{DSn[pyr_2]}$ par spectrométrie de masse sous ionisation *electrospray* en mode négatif (figure VIII.11) a montré la présence d'ions adduits $\mathbf{DSn[pyr_2]}^{7-}$ avec des contre-ions \mathbf{TBA}^+ ou \mathbf{H}^+ à des états de charge compris entre 4- et 2- selon différents *ratios*.

Nous observons également quelques ions correspondants au POM hybride $\mathbf{K}_{Sn}[\text{pyr}_2]$: $[\mathbf{K}_{Sn}[\text{pyr}_2]]^{4-}$ (m/z 793), $[\mathbf{K}_{Sn}[\text{pyr}_2],\text{TBA}]^{3-}$ (m/z 1139) et $[\mathbf{K}_{Sn}[\text{pyr}_2],2\text{TBA}]^{2-}$ (m/z 1830). La présence de ce POM hybride n'est pas étonnante et peut provenir d'une impureté présente avant greffage de la fonction organique.

La superposition des distributions isotopiques expérimentales (zoom rouge) et théoriques (zoom gris) pour les ions à m/z 1286 et 1796, correspondant respectivement aux ions $[\mathbf{D}_{Sn}[\text{pyr}_2],2\text{TBA},\text{H}]^{4-}$ et $[\mathbf{D}_{Sn}[\text{pyr}_2],3\text{TBA},\text{H}]^{3-}$ montre une bonne corrélation.

L'analyse du POM hybride $\mathbf{D}_{Si}[2\text{tpy}]$ par spectrométrie de masse sous ionisation *electrospray* en mode négatif (figure VIII.12) a montré la présence de clusters $\mathbf{D}_{Si}[2\text{tpy}]^{6-}$ avec un à trois contre-ions TBA^+ : $[\mathbf{D}_{Si}[2\text{tpy}],\text{TBA}]^{5-}$ (m/z 1058), $[\mathbf{D}_{Si}[2\text{tpy}],2\text{TBA}]^{4-}$ (m/z 1384), $[\mathbf{D}_{Si}[2\text{tpy}],3\text{TBA}]^{3-}$ (m/z 1926). Nous observons également la présence d'ions adduits à des états de charge compris entre 5- et 3-, avec des contre-ions TBA^+ et H^+ selon différents *ratios*. Tout comme les POM précédents, nous pouvons voir une bonne superposition des distributions isotopiques expérimentales (zoom rouge) et théoriques (zoom gris) pour les ions à m/z 1058, 1384, et 1926, correspondant respectivement aux ions $[\mathbf{D}_{Si}[2\text{tpy}],\text{TBA}]^{5-}$, $[\mathbf{D}_{Si}[2\text{tpy}],2\text{TBA}]^{4-}$ et $[\mathbf{D}_{Si}[2\text{tpy}],3\text{TBA}]^{3-}$.

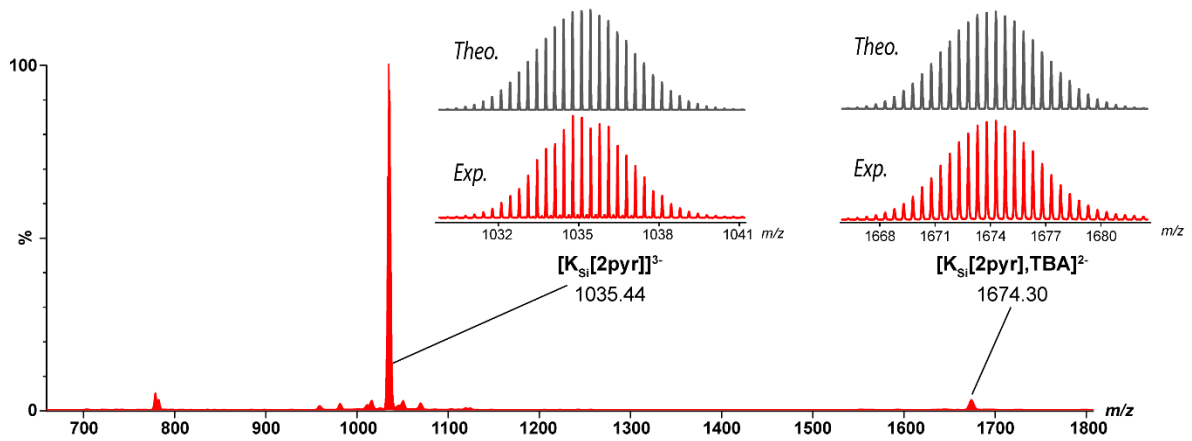


Figure VIII.9 : Spectre de masse sous ionisation *electrospray* d'une solution de POM hybride $\text{K}_{\text{Si}}[\text{2pyr}]$ ($10 \mu\text{M}$) dans l'acétonitrile. Zoom : Comparaison des massifs isotopiques expérimentaux (rouge) et théoriques (gris) aux rapports m/z 1035 et 1674, correspondant respectivement aux ions $\text{K}_{\text{Si}}[\text{2pyr}]^{3-}$, $[\text{K}_{\text{Si}}[\text{2pyr}],\text{TBA}]^{2-}$.

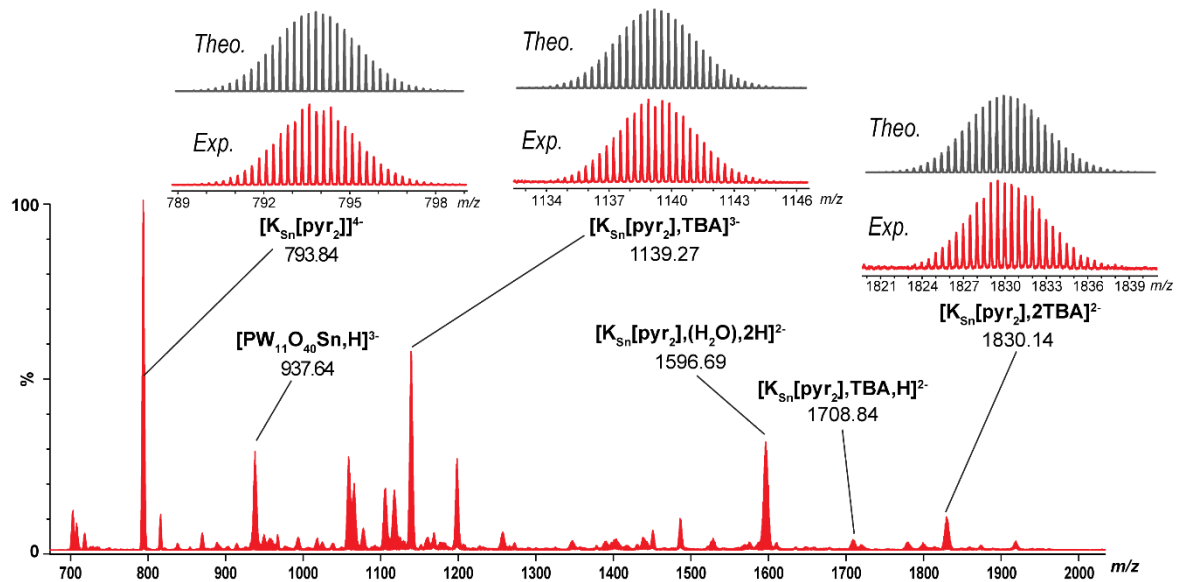


Figure VIII.10 : Spectre de masse sous ionisation *electrospray* d'une solution de POM hybride $\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}_2]$ ($10 \mu\text{M}$) dans le nitrométhane. Zoom : Comparaison des massifs isotopiques expérimentaux (rouge) et théoriques (gris) aux rapports m/z 793, 1139 et 1830, correspondant respectivement aux ions $\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}_2]^{4-}$, $[\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}_2],\text{TBA}]^{3-}$, et $[\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}_2],2\text{TBA}]^{2-}$.

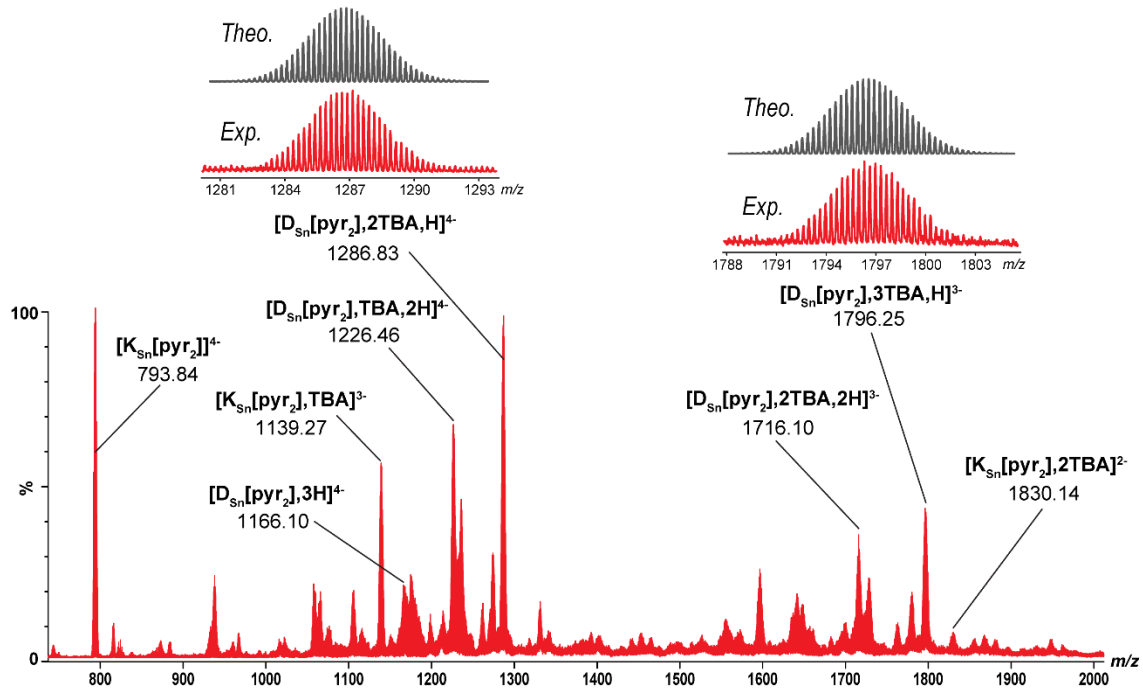


Figure VIII.11 : Spectre de masse sous ionisation *electrospray* d'une solution de POM hybride $D_{Sn}[pyr_2]$ (10 μ M) dans le nitrométhane. Zoom : Comparaison des massifs isotopiques expérimentaux (rouge) et théoriques (gris) aux rapports m/z 1286 et 1796, correspondant respectivement aux ions $[D_{Sn}[pyr_2],2TBA,H]^{4+}$, et $[D_{Sn}[pyr_2],3TBA,H]^{3-}$.

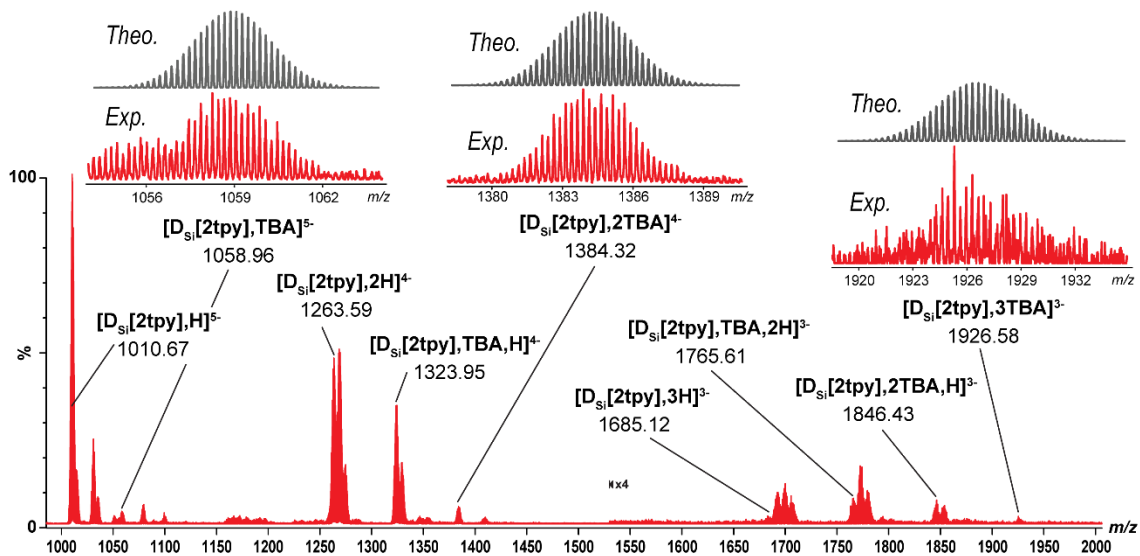


Figure VIII.12 : Spectre de masse sous ionisation *electrospray* d'une solution de POM hybride $D_{Si}[2tpy]$ (10 μ M) dans l'acétonitrile (1% DMSO). Zoom : Comparaison des massifs isotopiques expérimentaux (rouge) et théoriques (gris) aux rapports m/z 1058, 1384 et 1926, correspondant respectivement aux ions $[D_{Si}[2tpy],TBA]^{5-}$, $[D_{Si}[2tpy],2TBA]^{4+}$, et $[D_{Si}[2tpy],3TBA]^{3-}$.

III.2. POM hybrides avec deux sites de coordination par IM-MS

Tout comme les POM hybrides parents ou avec un site de coordination, nous avons analysé les quatre POM hybrides **K_{Si}[2pyr]**, **K_{Sn}[pyr₂]**, **D_{Sn}[pyr₂]** et **D_{Si}[2tpy]** par TWIMS-MS afin de déterminer les ^{TW}CCS des ions observés à partir des étalonnages POM standards.

La mesure des temps de dérive, largeurs de pic à mi-hauteur (FWHM) et intensités moyennes de chaque ion POM hybride a été réalisée selon un *triplicata* de mesures sur différents jours de manière identiques aux autres POM hybrides.

Nous avons pu calculer un pouvoir de résolution (quotient du t_D par la FWHM) compris entre 10 et 25 et en moyenne de 18 à partir des différents ions issus des quatre POM hybrides **K_{Si}[2pyr]**, **K_{Sn}[pyr₂]**, **D_{Sn}[pyr₂]** et **D_{Si}[2tpy]**. Nous avons fait l'hypothèse qu'il n'existait qu'une seule conformation par ion observé.

Les pourcentages d'incertitudes relatives moyens sont de 2.3 % pour les ^{TW}CCS(_{N₂→N₂) et de 5.7 % pour les ^{TW}CCS(_{N₂→He}) et tous les ions observés sont par ailleurs compris dans les gammes d'étalonnages TWIMS des étalons POM dans l'hélium et l'azote.}

De manière identique aux POM hybrides précédents, nous avons exclu les ions présentant des écarts types sur les temps de dérive étaient trop élevés, ainsi que les adduits observés avec des molécules d'eau [**K_{Sn}[pyr₂],2H,(H₂O)]²⁻ (m/z 1596) ou les trois ions dérivées du POM **K_{Sn}[pyr₂]** et présents lors de l'analyse du POM **D_{Sn}[pyr₂]**.**

Le tableau VIII.4 récapitule les ^{TW}CCS(_{N₂→He}) et les ^{TW}CCS(_{N₂→N₂) des ions issus des POM hybrides **K_{Si}[2pyr]**, **K_{Sn}[pyr₂]**, **D_{Sn}[pyr₂]** et **D_{Si}[2tpy]** et calculées à partir du $\ln(t_D)$ de chaque ion et des équations de droite établies à partir des ^{DT}CCS(He) et des ^{DT}CCS(N₂) des POM standards.}

Plusieurs ions ont été exclus des calculs de ^{TW}CCS, car les écarts types des temps de dérive étaient trop élevés, ou ces ions pouvaient correspondre à des fragments post-mobilité ionique. Nous avons également exclu trois impuretés dérivées du POM **K_{Sn}[pyr₂]** et présentes lors de l'analyse du POM **D_{Sn}[pyr₂]**. Enfin, nous avons exclu les ions étant à l'extérieur de la gamme d'étalonnage des POM standards, tel que les ions [**PW₁₁O₄₀Sn**]⁴⁻ (m/z 703 et $\ln(t_D)$ 1.01) et [**K_{Sn}[pyr₂],2TBA**]²⁻ (m/z 1830 et $\ln(t_D)$ 2.90).

Tableau VIII.4 : Récapitulatif des $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow He)$ et des $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow N_2)$ des ions issus des solutions de POM hybrides **K_{Sn}[pyr₂]**, **D_{Sn}[pyr₂]**, **K_{Si}[2pyr]** et **D_{Si}[2tpy]** (10 μM), déterminées à partir des courbes d'étalonnages TWIMS établies à partir des $^{DT}CCS(He)$ mesurées et des $^{DT}CCS(N_2)$ mesurées des POM standards. Rouge : Valeurs dont les ^{TW}CCS ont été calculées, mais n'ayant pas servi pour les comparaisons ou les études suivantes.

POM	Ion observé	<i>m/z</i>	<i>z</i>	<i>t_D</i> (ms)	$^{TW}CCS(N_2 \rightarrow He)$	+/-	% incertitude relative	$^{TW}CCS(N_2 \rightarrow N_2)$	+/-	% incertitude relative
K _{Sn} [pyr ₂]	[K _{Sn} [pyr ₂]] ⁴⁺	793.84	4-	4.70	305	17	5.1%	545	12	2.1%
	[K _{Sn} [pyr ₂],TBA] ³⁻	1139.27	3-	7.81	335	20	5.3%	526	12	2.1%
	[K _{Sn} [pyr ₂],2TBA] ²⁻	1830.14	2-	18.20	420	34	6.8%	533	17	2.9%
D _{Sn} [pyr ₂]	[D _{Sn} [pyr ₂],3H] ⁴⁺	1166.10	4-	5.50	344	19	5.1%	589	13	2.1%
	[D _{Sn} [pyr ₂],TBA,2H] ⁴⁺	1226.46	4-	6.26	379	21	5.1%	628	14	2.1%
	[D _{Sn} [pyr ₂],2TBA,H] ⁴⁺	1286.83	4-	6.89	407	23	5.2%	658	15	2.1%
	[D _{Sn} [pyr ₂],3TBA,H] ³⁻	1796.25	3-	11.88	458	31	5.9%	646	17	2.4%
K _{Si} [2pyr]	[K _{Si} [2pyr]] ³⁻	1035.00	3-	5.72	266	15	5.1%	451	10	2.1%
	[K _{Si} [2pyr],TBA] ²⁻	1674.00	2-	13.80	342	25	6.2%	465	13	2.6%
D _{Si} [2tpy]	[D _{Si} [2tpy],2H] ⁴⁺	1263.59	4-	8.15	461	27	5.3%	715	17	2.1%
	[D _{Si} [2tpy],TBA,H] ⁴⁺	1323.95	4-	7.57	436	25	5.3%	690	16	2.1%
	[D _{Si} [2tpy],2TBA] ⁴⁺	1384.32	4-	6.87	406	23	5.2%	657	15	2.1%
	[D _{Si} [2tpy],TBA,2H] ³⁻	1765.61	3-	13.91	515	37	6.2%	699	20	2.6%
	[D _{Si} [2tpy],2TBA,H] ³⁻	1846.43	3-	14.43	530	38	6.3%	712	20	2.6%

Les $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow N_2)$ des ions de la structure **K_{Si}[2pyr]** se situent aux alentours de 460 Å² et sont inférieures aux $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow N_2)$ des ions du POM **K_{Sn}[pyr₂]**, comprises entre 526 et 545 Å². Cette différence peut s'expliquer par la taille plus imposante de la ramification greffée sur le POM **K_{Sn}[pyr₂]**. Les $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow N_2)$ des 2 POM **K_{Si}[2pyr]** et **K_{Sn}[pyr₂]** sont de plus nettement supérieures à la $^{DT}CCS(N_2)$ de l'ion de Keggin PW₁₂O₄₀³⁻ (337 Å²).

De même, si l'on compare les $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow N_2)$ de l'ion hybride parent **[K_{Sn}[I],TBA]³⁻** (426 Å²) à la $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow N_2)$ de l'ion **[K_{Sn}[pyr₂],TBA]³⁻** (526 Å²), nous voyons que cette dernière est largement supérieure.

Les $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow N_2)$ des ions de **K_{Si}[2pyr]** et **K_{Sn}[pyr₂]**, dérivés d'une structure de Keggin, sont toutefois inférieures aux $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow N_2)$ des ions des POM **D_{Sn}[pyr₂]** et **D_{Si}[2tpy]**, dérivés d'une structure de Dawson, de taille plus importante que la structure de Keggin.

Par ailleurs, les $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow N_2)$ des ions des POM **D_{Sn}[pyr₂]** et **D_{Si}[2tpy]**, comprises entre 589 et 715 Å² sont elles aussi supérieures aux $^{DT}CCS(N_2)$ des ions de la structure standard de Dawson P₂W₁₈O₆₂, comprises entre 438 et 598 Å².

De même que les POM hybrides parents, nous constatons à des états de charge identiques, une augmentation de la $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow N_2)$ lors de l'ajout d'un contre-ion TBA⁺, comme par exemple entre les ions **[D_{Sn}[pyr],2TBA,2H]³⁻** (543 Å²), **[D_{Sn}[pyr],3TBA,H]³⁻** (577 Å²) et **[D_{Sn}[pyr],4TBA]³⁻** (610 Å²).

*Chapitre 9 : Etude de complexes de coordination polyoxométallates
par spectrométrie de mobilité ionique couplée
à la spectrométrie de masse*

Chapitre 9. Etude de polyoxométallates auto-assemblés par spectrométrie de mobilité ionique couplée à la spectrométrie de masse

Suite à la caractérisation des POM hybrides par IM-MS, nous avons également étudié par cette technique des solutions de POM hybrides auto-assemblées en présence de cations métalliques. Nous présentons dans la première partie de ce chapitre les résultats obtenus par MS et IM-MS sur des auto-assemblages linéaires de POM hybrides à un site de coordination, ainsi que la détermination des ^{TW}CCS de ces auto-assemblages.

Dans une deuxième partie, nous étudierons par MS et IM-MS des solutions de POM hybrides à deux sites de coordination en présence de cations métalliques, et leur possibilité de former des auto-assemblages multimériques. De manière similaire, nous calculerons ensuite les ^{TW}CCS de ces complexes de coordination.

I. Polyoxométallates à un site de coordination en présence de cations métalliques

I.1. Analyses par spectrométrie de masse

Nous avons étudié quatre POM hybrides possédant un site de coordination : **K_{Sn}[pyr]**, **K_{Sn}[tpy]**, **D_{Sn}[pyr]** et **D_{Sn}[tpy]**) en présence de cations métalliques (PdCl₂ ou Co(NO₃)₂ à 0.5 équivalents) par spectrométrie de masse sous ionisation *electrospray* en mode négatif. Ces quatre POM possédant chacun un site de coordination, nous nous attendions logiquement à obtenir des auto-assemblages linéaires, où le cation métallique est imbriqué entre les deux molécules de POM hybrides.

Dans cette partie, nous avons ainsi étudié et caractérisé par MS les ions issus de quatre solutions de POM hybrides en présence de 0.5 équivalents de cation métallique :

- K_{Sn}[pyr] + PdCl₂ (0.5 équivalent) ;
- K_{Sn}[tpy] + Co(NO₃)₂ (0.5 équivalent) ;
- D_{Sn}[pyr] + PdCl₂ (0.5 équivalent) ;
- D_{Sn}[tpy] + Co(NO₃)₂ (0.5 équivalent).

I.1.1. $\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}] + \text{PdCl}_2$ (0.5 équivalent)

La figure IX.1 montre le spectre de masse obtenu à partir d'une solution de POM hybride $\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}]$ (10 μM) en présence de *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ (0.5 équivalent) dans l'acétonitrile sous ionisation *electrospray*. Les ions majoritaires apparaissant sur le spectre de masse correspondent aux ions du POM seul $\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}]$ et ayant déjà été caractérisés dans le chapitre 8. Nous retrouvons par exemple les ions $[\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}]]^{4-}$ (m/z 743), $[\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}],\text{TBA}]^{3-}$ (m/z 1139) et $[\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}],2\text{TBA}]^{2-}$ (m/z 1830).

Nous observons également la présence d'auto-assemblages de type $[(\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}])_2 \cdot (\text{PdCl}_2)]$ à des intensités beaucoup plus faibles, et à des états de charge compris entre 8- et 4-. Nous avons ainsi l'ion $[(\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}])_2 \cdot (\text{PdCl}_2)]^{8-}$ au rapport m/z 765, ainsi qu'avec un, deux et quatre TBA^+ aux rapports m/z 909, 1101 et 1773, correspondants respectivement aux ions $[(\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}])_2 \cdot (\text{PdCl}_2),\text{TBA}]^{7-}$, $[(\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}])_2 \cdot (\text{PdCl}_2),2\text{TBA}]^{6-}$, $[(\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}])_2 \cdot (\text{PdCl}_2),4\text{TBA}]^{4-}$. De façon analogue aux POM observés précédemment, nous avons également plusieurs structures où l'addition des charges du POM (4-), du PdCl_2 (neutre) et du TBA^+ (1+) ne correspond pas à l'état de charge global de l'ion. Nous avons donc ajouté un proton H^+ à l'ion afin de faire correspondre la charge globale de l'ion avec la charge prévue pour le POM (avec W et P à leur degré d'oxydation maximum, Sn au degré d'oxydation +IV, le carbone lié au degré d'oxydation -I et les atomes d'oxygène au degré d'oxydation -II).

Nous avons ainsi sur le spectre de masse les ions $[(\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}])_2 \cdot (\text{PdCl}_2),\text{H}]^{7-}$, $[(\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}])_2 \cdot (\text{PdCl}_2),\text{TBA},\text{H}]^{6-}$ et $[(\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}])_2 \cdot (\text{PdCl}_2),2\text{TBA},\text{H}]^{5-}$ aux rapports m/z 875, 1061 et 1322, ainsi qu'un adduit avec un cation C_4H_9^+ : $[(\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}])_2 \cdot (\text{PdCl}_2),\text{H}]^{7-}$ (m/z 883).

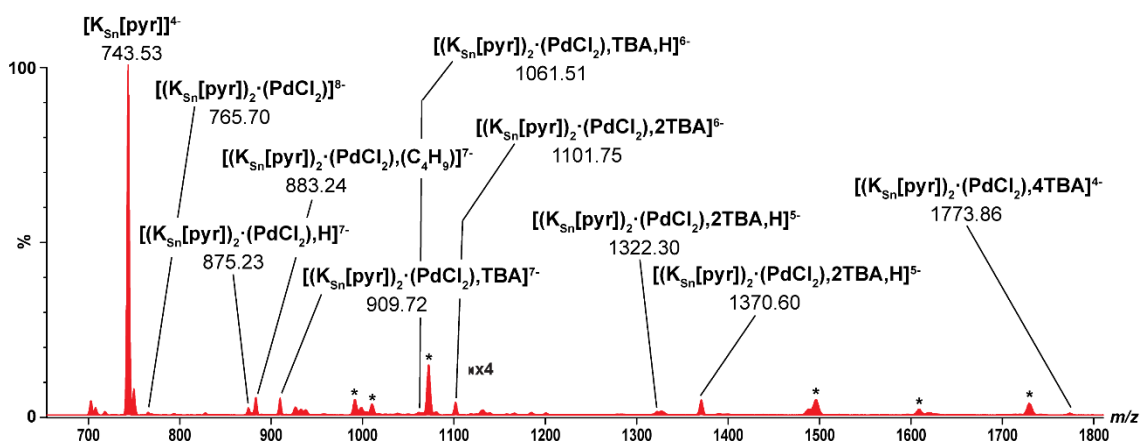


Figure IX.1 : Spectre de masse sous ionisation *electrospray* d'une solution de $\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}]$ (10 μM) et *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ (0.5 équivalent) dans MeCN. Les ions marqués d'un astérisque correspondent à l'ion POM $\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}]^{4-}$ en présence de molécules d'eau et de contre-ions TBA^+ ou H^+ .

I.1.2. $\mathbf{K_{Sn}[tpy] + Co(NO_3)_2}$ (0.5 équivalent)

La figure IX.2 montre le spectre de masse résultant de l'analyse d'une solution de POM hybride $\mathbf{K_{Sn}[tpy]}$ (10 μM) en présence de $\text{Co(NO}_3\text{)}_2(\text{H}_2\text{O})_6$ (0.5 équivalent) dans l'acétonitrile. Nous pouvons observer sur ce spectre la présence majoritaire de l'ion $[\mathbf{K_{Sn}[tpy]}]^{4+}$ seul (m/z 801) ou avec un ou deux contre-ions TBA^+ (m/z 1148 et 1845).

Nous observons l'auto-assemblage $[(\mathbf{K_{Sn}[tpy]})_2 \cdot (\text{Co})]$, en faible intensité à quatre états de charge différents (6- à 3-) avec aucun ou jusqu'à trois contre-ions TBA^+ : $[(\mathbf{K_{Sn}[tpy]})_2 \cdot (\text{Co})]^{6-}$ (m/z 1078), $[(\mathbf{K_{Sn}[tpy]})_2 \cdot (\text{Co}), \text{TBA}]^{5-}$ (m/z 1342), $[(\mathbf{K_{Sn}[tpy]})_2 \cdot (\text{Co}), 2\text{TBA}]^{4-}$ (m/z 1738), $[(\mathbf{K_{Sn}[tpy]})_2 \cdot (\text{Co}), 3\text{TBA}]^{3-}$ (m/z 2398).

Nous avons également la présence de clusters de stœchiométries $[(\mathbf{K_{Sn}[tpy]}) \cdot (\text{Co})]$, $[(\mathbf{K_{Sn}[tpy]})_2 \cdot (\text{Co})_2]$ ou $[(\mathbf{K_{Sn}[tpy]})_3 \cdot (\text{Co})_2]$, signalés par des astérisques sur la figure IX.2.

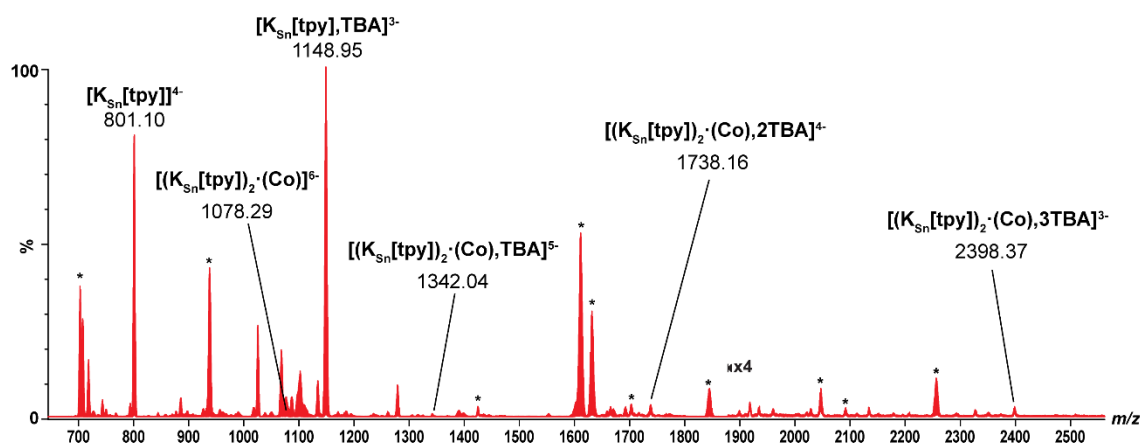


Figure IX.2 : Spectre de masse sous ionisation *electrospray* d'une solution de $\mathbf{K_{Sn}[tpy]}$ (10 μM) et $[\text{Co(NO}_3\text{)}_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ (0.5 équivalent) dans MeCN. Les ions marqués d'un astérisque correspondent à l'ion POM $\mathbf{K_{Sn}[pyr]}^{4+}$ en présence d'un nombre variable de contre-ions TBA^+ ou de clusters non spécifiques de stœchiométries $[(\mathbf{K_{Sn}[tpy]})_1 \cdot (\text{Co})_1]$, $[(\mathbf{K_{Sn}[tpy]})_2 \cdot (\text{Co})_2]$, $[(\mathbf{K_{Sn}[tpy]})_3 \cdot (\text{Co})_2]$.

I.1.3. $\mathbf{D_{Sn}[pyr] + PdCl_2}$ (0.5 équivalent)

Nous avons ensuite réalisé l'analyse par spectrométrie de masse sous ionisation *electrospray* d'une solution de POM hybride $\mathbf{D_{Sn}[pyr]}$ (10 μM) en présence de *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ (0.5 équivalent) dans l'acétonitrile.

Le spectre de masse obtenu à partir de ce mélange (figure IX.3) a montré la présence majoritaire de l'ion $[\mathbf{D_{Sn}[pyr]}]^{7-}$ en présence de contre-ion H^+ , C_4H_9^+ ou TBA^+ : $[\mathbf{D_{Sn}[pyr]}, 2\text{H}]^{5-}$ (m/z 892), $[\mathbf{D_{Sn}[pyr]}, 2\text{TBA}, 2\text{H}]^{4-}$ (m/z 1236), $[\mathbf{D_{Sn}[pyr]}, 3\text{TBA}, \text{H}]^{4-}$ (m/z 1297), $[\mathbf{D_{Sn}[pyr]}, 4\text{TBA}]^{3-}$ (m/z 1809).

Nous observons l'auto-assemblage $[(\mathbf{D_{Sn}[pyr]})_2 \cdot (\text{Co})]$, en faible intensité à trois états de charge différents (7- à 5-) avec sept à neuf contre-ion TBA^+ : $[(\mathbf{D_{Sn}[pyr]})_2 \cdot (\text{Co}), 7\text{TBA}]^{7-}$ (m/z 1542),

$[(D_{Sn}[pyr])_2 \cdot (Co)_1, 8TBA]^{6-}$ (m/z 1839), $[(D_{Sn}[pyr])_2 \cdot (Co), 9TBA]^{5-}$ (m/z 2255). Ces intensités restent dans le même ordre de grandeur que celles obtenues avec la solution $K_{Sn}[pyr] + Co(NO_3)_2$.

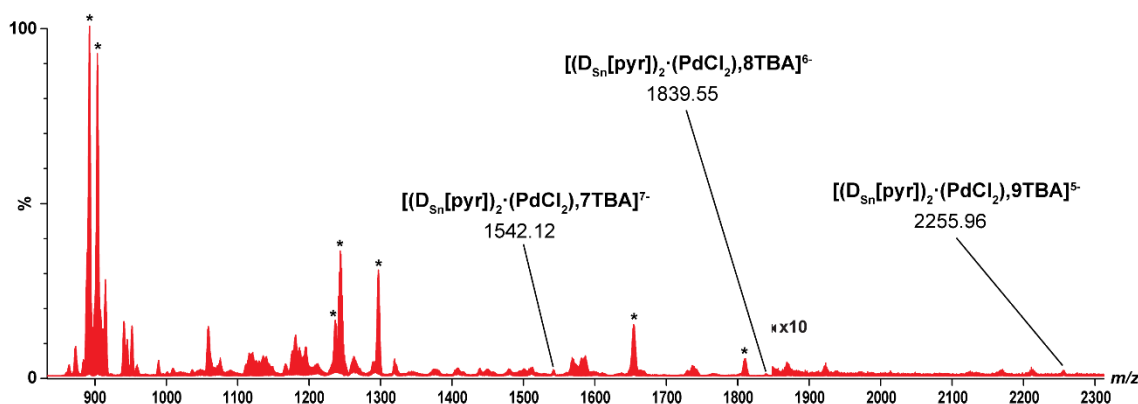


Figure IX.3 : Spectre de masse sous ionisation *electrospray* d'une solution de $D_{Sn}[pyr]$ (10 μ M) et *trans*- $[PdCl_2(MeCN)_2]$ (0.5 équivalent) dans MeCN. Les ions marqués d'un astérisque correspondent à l'ion POM $D_{Sn}[pyr]^{7-}$ seul en présence d'un nombre variable de contre-ions TBA^+ .

I.1.4. $D_{Sn}[tpy] + Co(NO_3)_2$ (0.5 équivalent)

Nous avons réalisé l'analyse par spectrométrie de masse sous ionisation *electrospray* d'une solution de POM hybride $D_{Sn}[tpy]$ (10 μ M) en présence de $Co(NO_3)_2(H_2O)_6$ (0.5 équivalent) dans l'acétonitrile.

Le spectre de masse obtenu à partir de ce mélange (figure IX.4) a montré la présence majoritaire de l'ion $[D_{Sn}[tpy]]^{7-}$ en présence de contre-ions H^+ et TBA^+ à des états de charge compris entre 4- et 2-, comme par exemple les ions $[D_{Sn}[tpy], 2TBA, H]^{4-}$ (m/z 1294), $[D_{Sn}[tpy], 3TBA]^{4-}$ (m/z 1354), $[D_{Sn}[tpy], 4TBA]^{3-}$ (m/z 1886), $[D_{Sn}[tpy], 5TBA]^{2-}$ (m/z 2951).

De manière analogue au POM hybride $K_{Sn}[tpy]$, nous observons la présence de clusters de stœchiométries $[(K_{Sn}[tpy]) \cdot (Co)]$ (m/z 1187, 1247, 1663 et 1744), $[(K_{Sn}[tpy])_2 \cdot (Co)_2]$ (m/z 2142 et 2738) ou $[(K_{Sn}[tpy])_3 \cdot (Co)_2]$ (m/z 2046 et 2373).

Le seul ion caractéristique d'un auto-assemblage $[(K_{Sn}[tpy])_2 \cdot (Co)]$ se trouve au rapport m/z 2227. A la vue de ces résultats, nous sommes dans l'impossibilité d'attester d'une réaction d'auto-assemblage pour la solution de POM hybride $D_{Sn}[tpy]$ (10 μ M) en présence de $Co(NO_3)_2(H_2O)_6$ (0.5 équivalent) dans l'acétonitrile.

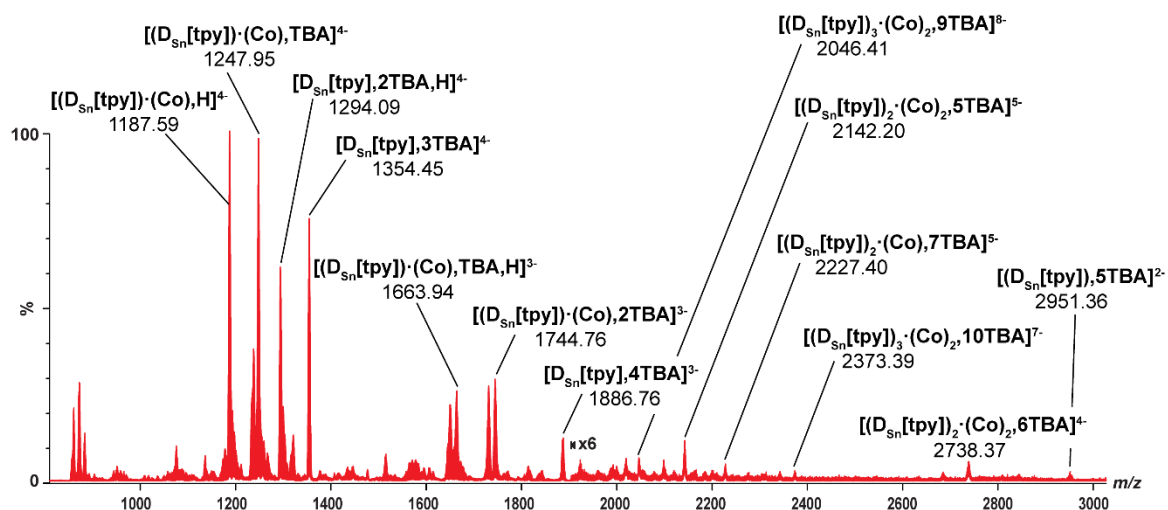


Figure IX.4 : Spectre de masse sous ionisation *electrospray* d'une solution de $D_{Sn}[tpy]$ (10 μ M) et $[Co(NO_3)_2(H_2O)_6]$ (0.5 équivalent) dans MeCN.

I.2. Analyse par TWIMS-MS

Suite à la caractérisation des auto-assemblages linéaires de POM hybrides en présence de 0.5 équivalent de cation métallique par spectrométrie de masse, nous avons ensuite étudié ces mêmes solutions par TWIMS-MS, afin de déterminer les ^{TW}CCS des différents auto-assemblages observés à partir des solutions de POM hybrides en présence de 0.5 équivalents de cations métalliques.

Seuls les ions des trois solutions $K_{Sn}[pyr]$ (10 μ M) + $PdCl_2$ (0.5 équivalent), $K_{Sn}[tpy]$ (10 μ M) + $(Co(NO_3)_2)$ (0.5 équivalent) et $D_{Sn}[pyr]$ (10 μ M) + $PdCl_2$ (0.5 équivalent) ont été répertoriés. La solution de $D_{Sn}[tpy]$ (10 μ M) + $(Co(NO_3)_2)$ (0.5 équivalent) n'a pas été étudié suite aux résultats observés par ESI-MS.

Nous nous sommes intéressé aux ions attendus et issus d'un auto-assemblage $[(POM)_2 \cdot (cation)]$, mais aussi aux trois ions $[(POM)_3 \cdot (cation)_2]$ avec un à trois contre-ions TBA^+ de la solution $K_{Sn}[tpy] + Co(NO_3)_2$.

De façon analogue aux POM hybrides seuls, nous avons mesuré les temps de dérive, largeurs de pic à mi-hauteur (FWHM) et intensités moyennes des ions de stœchiométrie $[(POM)_2 (cation)]$ et $[(POM)_3 (cation)_2]$. Les valeurs de temps de dérive, FWHM et intensités ont été extraites à partir d'une seule analyse TWIMS-MS dans des conditions identiques aux étalons POM.

Nous avons pu calculer un pouvoir de résolution (quotient du t_D par la FWHM) compris entre 15 et 41 et en moyenne de 22 à partir des différents ions issus des trois POM hybrides.

Les pourcentages d'incertitudes relatives déterminées à partir des courbes de prédiction à 90% sont en moyennes de 2.2 % pour les ${}^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2)}$ et de 5.5 % pour les ${}^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{He})}$.

Tous les ions auto-assemblés **[(POM)₂·(cation)]** observés se situent dans les plages d'étalonnage des POM dans l'hélium et l'azote.

Le tableau IX.1 récapitule les temps de dérive (t_D), les ${}^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{He})}$ et les ${}^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2)}$ des ions de stœchiométries **[(POM)₂·(cation)]** ou **[(POM)₃ (cation)₂]** issus des POM hybrides **K_{Sn}[pyr]**, **K_{Sn}[tpy]** et **D_{Sn}[pyr]** (10 μM) avec 0.5 équivalent de cation métallique dans l'acétonitrile.

Tableau IX.1 : Récapitulatif des temps de dérive (t_D) et largeurs de pic à mi-hauteur (FWHM) et intensités observés sur la cellule TWIMS du Synapt G2 des ions auto-assemblés $[(K_{Sn}[pyr])_2 \cdot (PdCl_2)_1]$, $[(K_{Sn}[tpy])_2 \cdot (Co)_1]$ et $[(D_{Sn}[pyr])_2 \cdot (PdCl_2)_1]$ (POM 10 μ M et 0.5 équivalent de cation métallique) dans l'acétonitrile.

Auto-assemblage	Ion observé	m/z	z	t_D (ms)	Etalonnage avec $^{DT}CCS(He)$ POM			Etalonnage avec $^{DT}CCS(N_2)$ POM		
					$^{TW}CCS(N_2 \rightarrow He)$ (\AA^2)	\pm	% incertitude relative	$^{TW}CCS(N_2 \rightarrow N_2)$ (\AA^2)	\pm	% incertitude relative
$[(K_{Sn}[pyr])_2 \cdot (PdCl_2)]$	$[(K_{Sn}[pyr])_2 \cdot (PdCl_2)]^{8-}$	765.70	8	3.10	449	26	5.6%	887	21	2.4%
	$[(K_{Sn}[pyr])_2 \cdot (PdCl_2), H]^{7-}$	875.23	7	3.69	446	25	5.3%	845	19	2.2%
	$[(K_{Sn}[pyr])_2 \cdot (PdCl_2), (C_4H_9)]^{7-}$	883.24	7	3.82	458	26	5.3%	860	20	2.2%
	$[(K_{Sn}[pyr])_2 \cdot (PdCl_2), TBA]^{7-}$	909.72	7	4.07	480	27	5.2%	887	20	2.2%
	$[(K_{Sn}[pyr])_2 \cdot (PdCl_2), TBA, H]^{6-}$	1061.51	6	4.85	469	26	5.1%	829	18	2.1%
	$[(K_{Sn}[pyr])_2 \cdot (PdCl_2), 2TBA]^{6-}$	1101.75	6	5.36	505	28	5.1%	871	19	2.1%
	$[(K_{Sn}[pyr])_2 \cdot (PdCl_2), 2TBA, H]^{5-}$	1322.30	5	7.17	524	30	5.2%	839	19	2.1%
	$[(K_{Sn}[pyr])_2 \cdot (PdCl_2), 3TBA]^{5-}$	1370.60	5	8.02	570	34	5.3%	887	20	2.1%
	$[(K_{Sn}[pyr])_2 \cdot (PdCl_2), 4TBA]^{4-}$	1773.86	4	12.76	644	44	6.0%	893	24	2.5%
$[(K_{Sn}[tpy])_2 \cdot (Co)]$	$[(K_{Sn}[tpy])_2 \cdot (Co)]^{6-}$	1077.95	6	4.38	435	24	5.2%	789	18	2.1%
	$[(K_{Sn}[tpy])_2 \cdot (Co), TBA]^{5-}$	1342.04	5	6.05	461	26	5.1%	771	17	2.1%
	$[(K_{Sn}[tpy])_2 \cdot (Co), 2TBA]^{4-}$	1738.16	4	9.35	511	32	5.5%	765	18	2.2%
	$[(K_{Sn}[tpy])_2 \cdot (Co), 3TBA]^{3-}$	2398.37	3	13.90	515	37	6.2%	698	20	2.6%
$[(K_{Sn}[tpy])_3 \cdot (Co)_2]$	$[(K_{Sn}[tpy])_3 \cdot (Co)_2, TBA]^{7-}$	1424.79	7	6.15	653	36	5.1%	1087	24	2.1%
	$[(K_{Sn}[tpy])_3 \cdot (Co)_2, 2TBA]^{6-}$	1702.66	6	8.04	684	40	5.3%	1065	24	2.1%
	$[(K_{Sn}[tpy])_3 \cdot (Co)_2, 3TBA]^{5-}$	2091.69	5	8.95	618	38	5.4%	936	22	2.2%
$[(D_{Sn}[pyr])_2 \cdot (PdCl_2)]$	$[(D_{Sn}[pyr])_2 \cdot (PdCl_2), 7TBA]^{7-}$	1542.12	7	7.42	752	43	5.2%	1194	27	2.1%
	$[(D_{Sn}[pyr])_2 \cdot (PdCl_2), 8TBA]^{6-}$	1839.55	6	10.10	812	51	5.6%	1192	29	2.3%
	$[(D_{Sn}[pyr])_2 \cdot (PdCl_2), 9TBA]^{5-}$	2255.96	5	14.51	886	64	6.3%	1188	34	2.6%

Nous avons comparé les valeurs de ${}^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2)}$ des ions issus des trois POM seuls $\mathbf{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}]$, $\mathbf{K}_{\text{Sn}}[\text{tpy}]$ et $\mathbf{D}_{\text{Sn}}[\text{pyr}]$ aux ions de stœchiométrie $[(\text{POM})_2 \cdot (\text{cation})]$. Cette comparaison est cependant délicate car les états de charge des POM hybrides seuls et des assemblages $[(\text{POM})_2 \cdot (\text{cation})]$ sont parfois différents.

Pour le POM $\mathbf{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}]$ à l'état de charge 4-, nous avons une ${}^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2)}$ quasiment double entre les ions $[\mathbf{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}]]^{4-}$ (463 Å²) et $[(\mathbf{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}])_2 \cdot (\text{PdCl}_2)]^{8-}$ (887 Å²) mais aussi pour $[(\mathbf{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}])_2 \cdot (\text{PdCl}_2), 4\text{TBA}]^{4+}$ (893 Å²) qui est au même état de charge avec quatre cations TBA supplémentaires.

Pour le POM $\mathbf{K}_{\text{Sn}}[\text{tpy}]$ à l'état de charge 4-, ${}^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2)}$ augmente mais n'est pas doublée entre les ions $[\mathbf{K}_{\text{Sn}}[\text{tpy}]]^{4-}$ (549 Å²) et $[(\mathbf{K}_{\text{Sn}}[\text{tpy}])_2 \cdot (\text{Co})]^{6-}$ (789 Å²) ou l'ion de même état de charge $[(\mathbf{K}_{\text{Sn}}[\text{tpy}])_2 \cdot (\text{Co}), 2\text{TBA}]^{4+}$ (765 Å²).

Pour le POM $\mathbf{D}_{\text{Sn}}[\text{pyr}]$ à l'état de charge 4-, nous avons une ${}^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2)}$ quasiment double entre les ions $[\mathbf{D}_{\text{Sn}}[\text{pyr}], 2\text{TBA}]^{5-}$ (637 Å²) et l'assemblage $[(\mathbf{D}_{\text{Sn}}[\text{pyr}])_2 \cdot (\text{PdCl}_2)]$, qui apparaît aux états de charge 5-, 6- et 7- avec 9, 8 et 7 cations TBA^+ , à respectivement 1194 à 1188 Å². Ces résultats semblent confirmer la présence d'auto-assemblage linéaire $[(\text{POM})_2 \cdot (\text{cation})]$ pour les deux POM $\mathbf{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}]$ et $\mathbf{D}_{\text{Sn}}[\text{pyr}]$, l'augmentation moins grande de la ${}^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2)}$ pour les assemblages du POM $\mathbf{K}_{\text{Sn}}[\text{tpy}]$ pourrait provenir de la nature du ligand tridentate. Cependant, la présence de clusters $[(\text{POM})_3 (\text{cation})_2]$ au sein de cette solution semble indiquer que ces ions pourraient provenir d'agrégats non spécifiques et non d'un auto-assemblage multimérique.

Nous pouvons remarquer que les ${}^{\text{TW}}\text{CCS}$ des auto-assemblages issus des deux structures de Keggin sont du même ordre de grandeur (par exemple des ${}^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2)}$ de 887 Å² pour l'ion $[(\mathbf{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}])_2 \cdot (\text{PdCl}_2)]^{8-}$ et 789 Å² pour l'ion $[(\mathbf{K}_{\text{Sn}}[\text{tpy}])_2 \cdot (\text{Co})]^{6-}$). Ces ${}^{\text{TW}}\text{CCS}$ sont inférieures aux auto-assemblages issus de la structure de Dawson (par exemple 1194 Å² pour l'ion $[(\mathbf{D}_{\text{Sn}}[\text{pyr}])_2 \cdot (\text{PdCl}_2), 7\text{TBA}]^{7-}$).

Nous observons par ailleurs une augmentation de la ${}^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{He})}$ ou de la ${}^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2)}$ à un même état de charge lors de l'ajout d'un TBA^+ , comme par exemple pour les ions $[(\mathbf{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}])_2 \cdot (\text{PdCl}_2), \text{H}]^{7-}$ (${}^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{He})}$ et ${}^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2)}$ respectives de 446 Å² et 845 Å²) et $[(\mathbf{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}])_2 \cdot (\text{PdCl}_2), \text{TBA}]^{7-}$ (${}^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{He})}$ et ${}^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2)}$ respectives de 480 Å² et 887 Å²).

Nous obtenons des ${}^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2)}$ respectives de 887, 887, 871 et 887 Å² pour les structures $[(\mathbf{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}])_2 \cdot (\text{PdCl}_2)]^{8-}$, $[(\mathbf{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}])_2 \cdot (\text{PdCl}_2), \text{TBA}]^{7-}$, $[(\mathbf{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}])_2 \cdot \text{PdCl}_2], 2\text{TBA}]^{6-}$ et $[(\mathbf{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}])_2 \cdot (\text{PdCl}_2), 3\text{TBA}]^{5-}$. Ici aussi, une variation nulle voir une diminution de la

${}^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2)}$ semble peu cohérente avec l'ajout de TBA^+ sur la molécule, mais peut s'expliquer par le volume élevé de ces assemblages par rapport à celui d'un cation TBA^+ . La différence d'état de charge vient également compliquer l'interprétation.

En revanche, la variation des ${}^{\text{TW}}\text{CCS}$ est peu cohérente d'un état de charge à un autre entre les valeurs de ${}^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{He})}$ et ${}^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2)}$. Par exemple, à un nombre équivalent de POM, cation et TBA^+ , nous obtenons des ${}^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{He})}$ de 505 \AA^2 pour l'ion $[(\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}])_2 \cdot (\text{PdCl}_2), 2\text{TBA}]^{6-}$ et 524 \AA^2 pour l'ion $[(\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}])_2 \cdot (\text{PdCl}_2), 2\text{TBA}, \text{H}]^{5-}$. A l'inverse, nous obtenons des ${}^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2)}$ de 871 \AA^2 pour l'ion $[(\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}])_2 \cdot (\text{PdCl}_2), 2\text{TBA}]^{6-}$ et 839 \AA^2 pour l'ion $[(\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}])_2 \cdot (\text{PdCl}_2), 2\text{TBA}, \text{H}]^{5-}$. Ces variations sont cependant du même ordre de grandeur que les incertitudes données par les intervalles de confiance des corrélations utilisées pour l'étalonnage.

Les ${}^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2)}$ des ions de stœchiométrie $[(\text{POM})_3 \cdot (\text{cation})_2]$, qui apparaissent pour $\text{K}_{\text{Sn}}[\text{tpy}]$ sont supérieures aux ${}^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2)}$ des assemblages de stœchiométrie $[(\text{POM})_2 \cdot (\text{cation})]$. En effet, les valeurs de ${}^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2)}$ sont proches du double des ${}^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2)}$ des ions issus de $\text{K}_{\text{Sn}}[\text{tpy}]$. L'assemblage de trois POM doit donc se faire de manière assez compacte.

II. Polyoxométallates à deux sites de coordination en présence de cations métalliques

II.1. $\text{K}_{\text{Si}}[2\text{pyr}] + \text{PdCl}_2$ (1 équivalent) par MS

Parmi les différents POM hybrides étudiés, nous avons étudié en détail le POM $\text{K}_{\text{Si}}[2\text{pyr}]$ qui a deux sites de coordination au sein de sa structure. Nous nous attendions donc à ce qu'il forme des auto-assemblages multimériques en présence de *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$.

En effet, une étude publiée en 2015 par l'équipe E-POM (IPCM, Sorbonne Université) en collaboration avec notre équipe sur un POM hybride $\text{D}_{\text{Si}}[2\text{pyr}]$ ayant une structure de Dawson et des ramifications identiques à celle de $\text{K}_{\text{Si}}[2\text{pyr}]$, avait mis en évidence des auto-assemblages trimériques de stœchiométrie $[(\text{K}_{\text{Si}}[2\text{pyr}])_3 \cdot (\text{PdCl}_2)_3]$ en présence de *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ ¹.

Nous avons poursuivi ces travaux avec $\text{K}_{\text{Si}}[2\text{pyr}]$. Les résultats présentés dans cette partie ont donné lieu en 2017 à une publication de l'équipe E-POM avec notre collaboration².

Nous avons analysé par spectrométrie de masse sous ionisation *electrospray* une solution à $10 \mu\text{M}$ de $\text{K}_{\text{Si}}[2\text{pyr}]$ en présence d'un équivalent de *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ dans l'acétonitrile.

Cette solution à 10 μM a été obtenue à partir d'une solution mère à 2 mM diluée quelques minutes avant l'analyse.

Le spectre de masse qui en résulte (figure IX.5) confirme la stœchiométrie $[\text{POM}_3 \cdot \text{cation}_3]$ de l'espèce formée lors de la coordination métallique. Le spectre de masse montre principalement des pics correspondant au trimère $[(\text{KSi}[\text{2pyr}])_3 \cdot (\text{PdCl}_2)_3]$ (**Tr**) avec des états de charge allant de 5- à 10-, en fonction du nombre de contre-ions TBA^+ . Il existe cependant aussi d'autres pics majoritaires correspondant au tétramère $[(\text{KSi}[\text{2pyr}])_4 \cdot (\text{PdCl}_2)_4]$ (**Te**), au dimère $[(\text{KSi}[\text{2pyr}])_2 \cdot (\text{PdCl}_2)]$ (**D**), et au monomère $\text{KSi}[\text{2pyr}]$ (**M**) avec des nombres variables de contre-ions TBA^+ .

Des signaux minoritaires correspondent à des auto-assemblages déviants des stœchiométries majoritaires observées, avec l'ajout un PdCl_2 supplémentaire, comme par exemple $[(\text{KSi}[\text{2pyr}])_2 \cdot (\text{PdCl}_2)_2]$ (**D***) ou $[(\text{KSi}[\text{2pyr}]) \cdot (\text{PdCl}_2)]$ (**M***).

Il est cependant délicat ici de quantifier les espèces présentes en solution à partir du spectre de masse, car chaque oligomère apparaît avec plusieurs états de charge ayant tous des facteurs de réponse différents, de sorte que les intensités relatives ne peuvent pas être considérées proportionnelles à leurs quantités relatives en solution ; certains oligomères (**Tr** et **M*** ou **Te** et **D***) apparaissant de plus à des rapports m/z identiques. La dilution de dernière minute et les paramètres instrumentaux (ionisation *electrospray* et transmission des ions), bien que choisis pour minimiser toute dissociation, peuvent également être responsables de la formation mineure des oligomères supplémentaires **M*** et **D***. Néanmoins, nous avons pu confirmer avec cette étude la formation concomitante d'auto-assemblages de trimères et de tétramères en présence d'un équivalent de *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$.

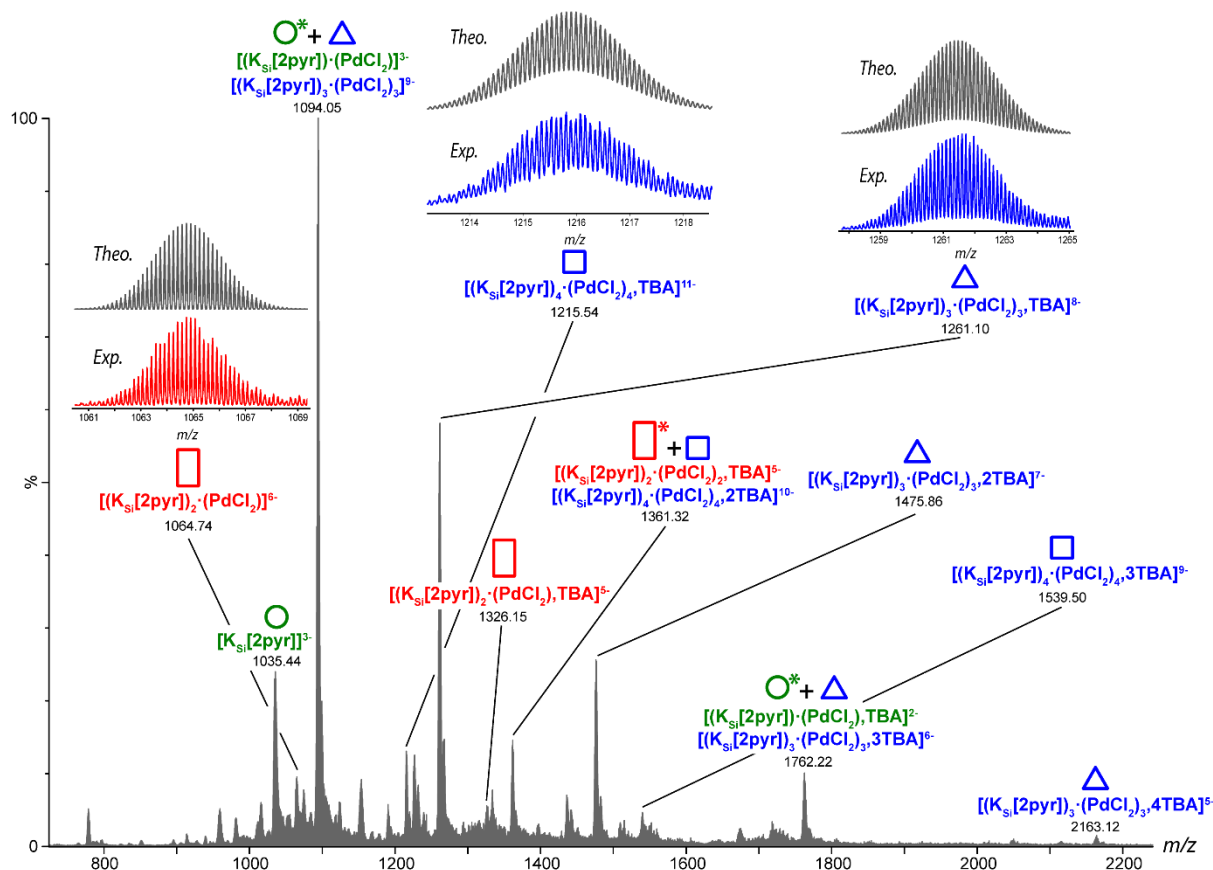


Figure IX.5 : Spectre de masse ESI d'une solution de KSi[2pyr] (10 μM , 1 équivalent) et $\text{trans-[PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ (1 équivalent) dans MeCN. Les ions principaux correspondent aux auto-assemblages trimériques et tétramériques avec un nombre variable de contre-ions TBA^+ . Miniature : Comparaison des distributions isotopiques expérimentales (couleur) et théoriques (noir) des ions à m/z 1065, 1216 et 1261.

Si l'on compare les massifs isotopiques expérimentaux et théoriques des trois auto-assemblages au rapport m/z 1064, 1215 et 1261 (figure IX.5), correspondants respectivement au dimère, trimère et tétramère, nous pouvons voir que ceux-ci se superposent parfaitement et que l'allure générale des massifs sont identiques.

La comparaison des autres massifs isotopiques expérimentaux et théoriques des auto-assemblages caractérisés sur la figure IX.5 est montrée dans les figures IX.6 à IX.9. Tout comme les trois comparaisons de la figure IX.5, nous pouvons voir pour ces comparaisons une parfaite superposition des massifs isotopiques expérimentaux et théoriques. Nous noterons également que dans le cadre de l'observation du trimère $[(\text{KSi[2pyr]})_3 \cdot (\text{PdCl}_2)_3]$ (Tr) aux rapports m/z 1094 et 1762, nous observons également la présence minoritaire du monomère additionné d'un PdCl_2 supplémentaire $[(\text{KSi[2pyr]}) \cdot (\text{PdCl}_2)]$ (M^*) qui ont les mêmes valeurs de m/z (figure IX.6). De la même manière, nous observons également la présence minoritaire du dimère additionné d'un PdCl_2 supplémentaire $[(\text{KSi[2pyr]})_2 \cdot (\text{PdCl}_2)_2]$ (D^*) lors de l'observation du tétramère $[(\text{KSi[2pyr]})_4 \cdot (\text{PdCl}_2)_4]$ (Te) au rapport m/z 1361 (figure IX.7).

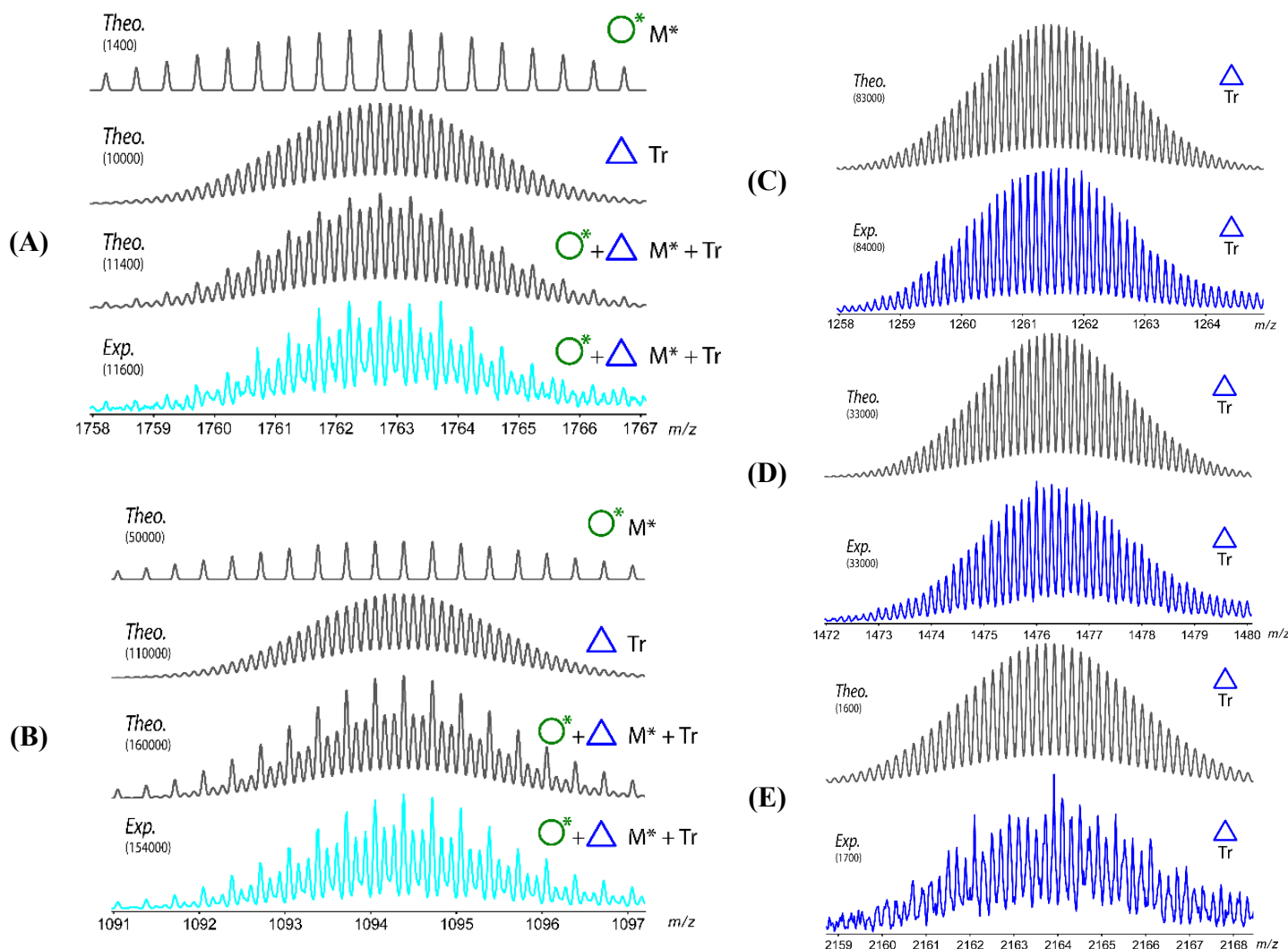


Figure IX.6 : Comparaison des distributions isotopiques expérimentales (en couleur) et théoriques (grisée) du trimère $[(K_{Si}[2pyr])_3 \cdot (PdCl_2)_3]$ (Tr). Le trimère est apparu mélangé à une petite proportion du monomère avec un $PdCl_2$ supplémentaire $[(K_{Si}[2pyr]) \cdot (PdCl_2)]$ (M^*) aux états de charge 9- et 6-. (A) $[(K_{Si}[2pyr])_3 \cdot (PdCl_2)_3]^{9-}$ et $[(K_{Si}[2pyr]) \cdot (PdCl_2)]^{3-}$ (ions monoisotopiques m/z 1094.0526) (B) $[(K_{Si}[2pyr])_3 \cdot (PdCl_2)_3, TBA_3]^{6-}$ et $[(K_{Si}[2pyr]) \cdot (PdCl_2)]^{3-}$ (ions monoisotopiques m/z 1762.2137) (C) $[(K_{Si}[2pyr])_3 \cdot (PdCl_2)_3, TBA]^{8-}$ (ion monoisotopique m/z 1262.0900), (D) $[(K_{Si}[2pyr])_3 \cdot (PdCl_2)_3, TBA_2]^{7-}$ (ion monoisotopique m/z 1475.8576) (E) $[(K_{Si}[2pyr])_3 \cdot (PdCl_2)_3, TBA_4]^{5-}$ (ion monoisotopique m/z 2163.1115). Spectre de masse ESI d'une solution de 10 μM de $K_{Si}[2pyr]$ et $trans-[PdCl_2(MeCN)_2]$ (1 équivalent) dans l'acétonitrile. Les nombres entre parenthèses correspondent aux intensités absolues en unités arbitraires.

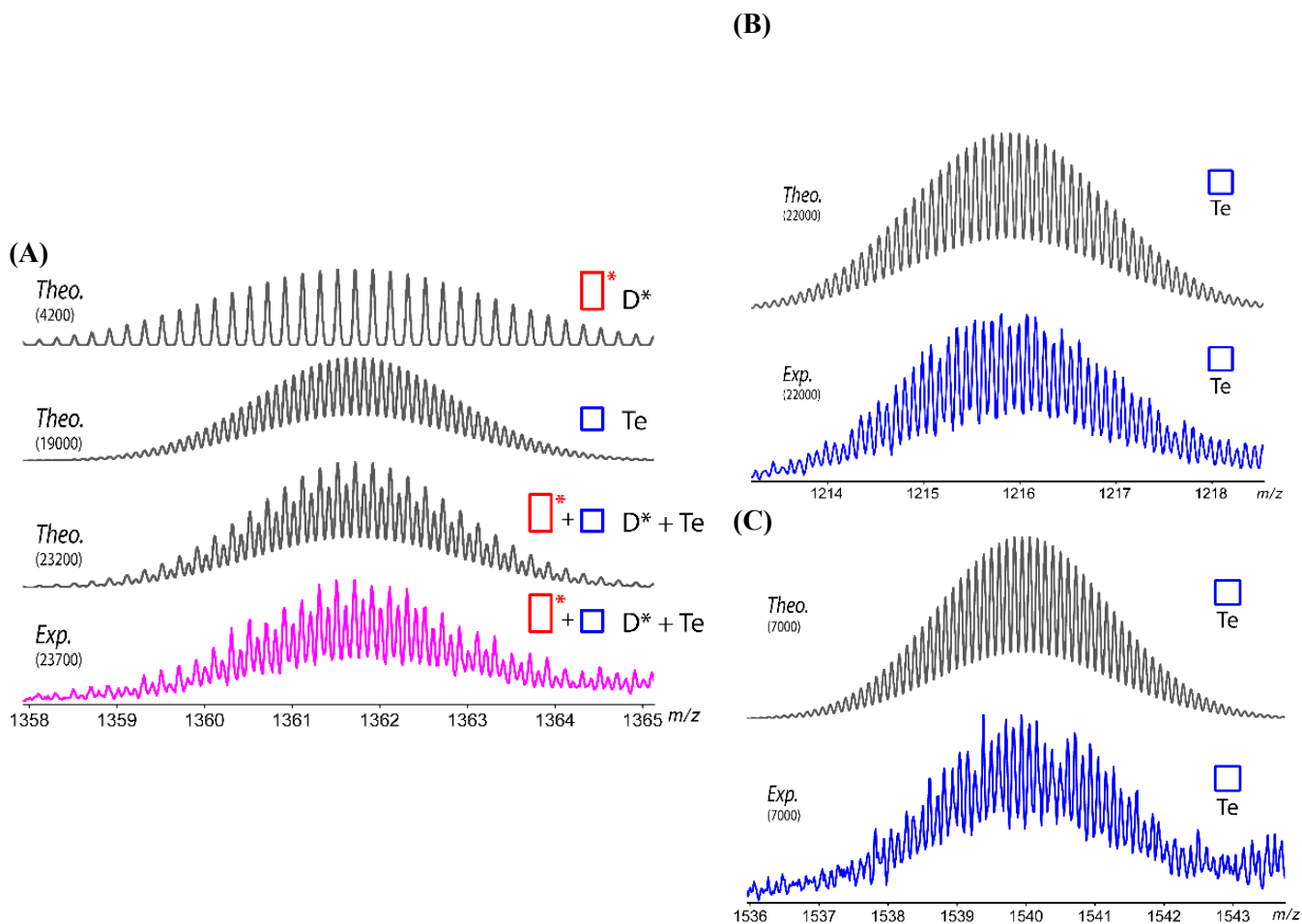


Figure IX.7 : Comparaison des distributions isotopiques expérimentales (en couleur) et théoriques (grisée) du tétramère $[(\text{KSi}[\text{2pyr}]_4)(\text{PdCl}_2)_4]$ (Te). Le tétramère est apparu mélangé à une proportion mineure du dimère avec un PdCl_2 supplémentaire $[(\text{KSi}[\text{2pyr}]_2)(\text{PdCl}_2)_2]$ (D^*) à l'état de charge 10^- . (A) $[(\text{KSi}[\text{2pyr}]_4)(\text{PdCl}_2)_4, \text{TBA}_2]^{10-}$ et $[(\text{KSi}[\text{2pyr}]_2)(\text{PdCl}_2)_2, \text{TBA}]^{5-}$ (ions monoisotopiques m/z 1361.3108) (B) $[(\text{KSi}[\text{2pyr}]_4)(\text{PdCl}_2)_4, \text{TBA}]^{11-}$ (ion monoisotopique m/z 1215.5324) (C) $[(\text{KSi}[\text{2pyr}]_4)(\text{PdCl}_2)_4, \text{TBA}_3]^{9-}$ (ion monoisotopique m/z 1539.4991). Spectre de masse ESI d'une solution de $10 \mu\text{M}$ de $\text{KSi}[\text{2pyr}]$ et $\text{trans-}[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ (1 équivalent) dans l'acétonitrile. Les nombres entre parenthèses correspondent aux intensités absolues en unités arbitraires.

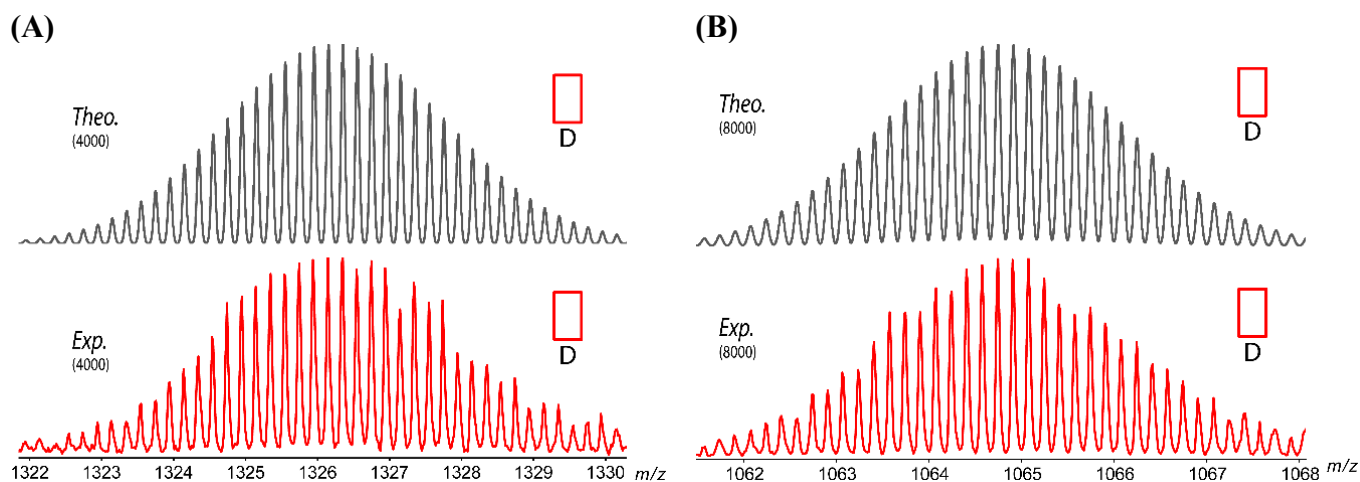


Figure IX.8 : Comparaison des distributions isotopiques expérimentales (en couleur) et théoriques (grisée) du dimère $[(\text{KSi}[\text{2pyr}])_2 \cdot (\text{PdCl}_2)]^{6-}$ (ion monoisotopique m/z 1064.7457) (A) $[(\text{KSi}[\text{2pyr}])_2 \cdot (\text{PdCl}_2), \text{TBA}]^{5-}$ (ion monoisotopique m/z 1326.1416) (B). Spectre de masse ESI d'une solution de 10 μM de $\text{KSi}[\text{2pyr}]$ et $\text{trans}[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ (1 équivalent) dans l'acétonitrile. Les nombres entre parenthèses correspondent aux intensités absolues en unités arbitraires.

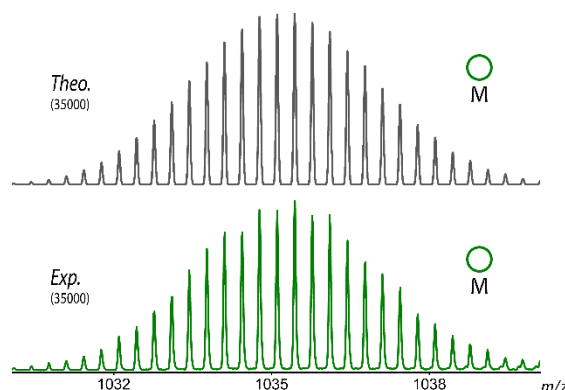


Figure IX.9 : Comparaison des distributions isotopiques expérimentales (en couleur) et théoriques (grisée) de $[\text{KSi}[\text{2pyr}]]^{3-}$ (ion monoisotopique m/z 1035.4423). Spectre de masse ESI d'une solution de 10 μM de $\text{KSi}[\text{2pyr}]$ et $\text{trans}[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ (1 équivalent) dans l'acétonitrile. Les nombres entre parenthèses correspondent aux intensités absolues en unités arbitraires.

Afin de mettre en évidence le mécanisme de formation des auto-assemblages $[(\text{KSi}[\text{2pyr}])_3 \cdot (\text{PdCl}_2)_3]$ (Tr) et $[(\text{KSi}[\text{2pyr}])_4 \cdot (\text{PdCl}_2)_4]$ (Te), nous avons analysé une solution à 10 μM de $\text{KSi}[\text{2pyr}]$, en présence de 0.5 équivalent de $\text{trans}[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ (contre 1 équivalent précédemment) dans l'acétonitrile (figure IX.10).

Outre l'observation de pics majeurs issus du monomère de départ $\text{KSi}[\text{2pyr}]$, le spectre de masse obtenu montre principalement des pics correspondant au dimère $[(\text{KSi}[\text{2pyr}])_2 \cdot (\text{PdCl}_2)]$ avec des états de charge allant de 4- à 6-, et l'oligomère M^* provenant de sa dissociation. Ici aussi, la superposition des massifs isotopiques expérimentaux des ions du dimère $[(\text{KSi}[\text{2pyr}])_2 \cdot (\text{PdCl}_2)]$ aux rapports m/z 1064, 1326 et 1718 (Insert rouge, figure IX.10) se superposent parfaitement aux massifs isotopiques théoriques (Insert grisés, figure IX.10).

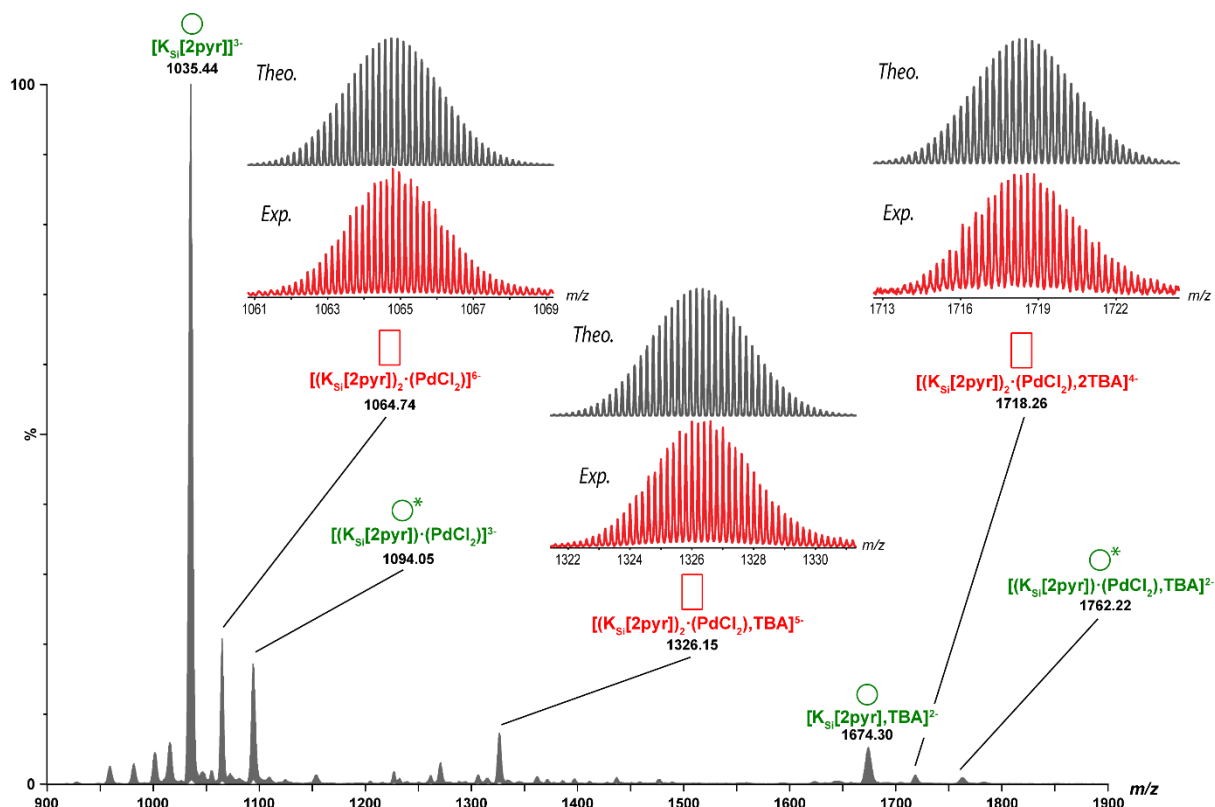


Figure IX.10 : Spectre de masse *electrospray* d'une solution de KSi[2pyr] (10 μM) et de *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ (0.5 équivalent) dans MeCN. Zoom : Comparaison des massifs isotopiques expérimentaux (couleur) et théoriques (noir) des ions à m/z 1065, 1326 and 1718 correspondants au dimère $[(\text{KSi[2pyr]})_2 \cdot (\text{PdCl}_2)]$ avec un nombre différent de contre-ions TBA^+ .

La superposition des massifs isotopiques expérimentaux et théoriques des quatre ions monomériques présents sur le spectre de masse (figure IX.11). met en évidence pour les ions à m/z 1094 et 1762 (figure IX. 11 (C) et (D)), la présence sur le massif isotopique des espèces chargées 9- et 6- et correspondant au trimère $[(\text{KSi[2pyr]})_3 \cdot (\text{PdCl}_2)_3]$, ce qui signifie qu'à 0.5 équivalent de PdCl_2 , nous avons déjà la présence d'un auto-assemblage trimérique très minoritaire. Cette expérience à 0.5 équivalent de *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ prouve ainsi que les espèces macrocycliques trimères et tétramères sont minoritairement présentes à un rapport intermédiaire de *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$.

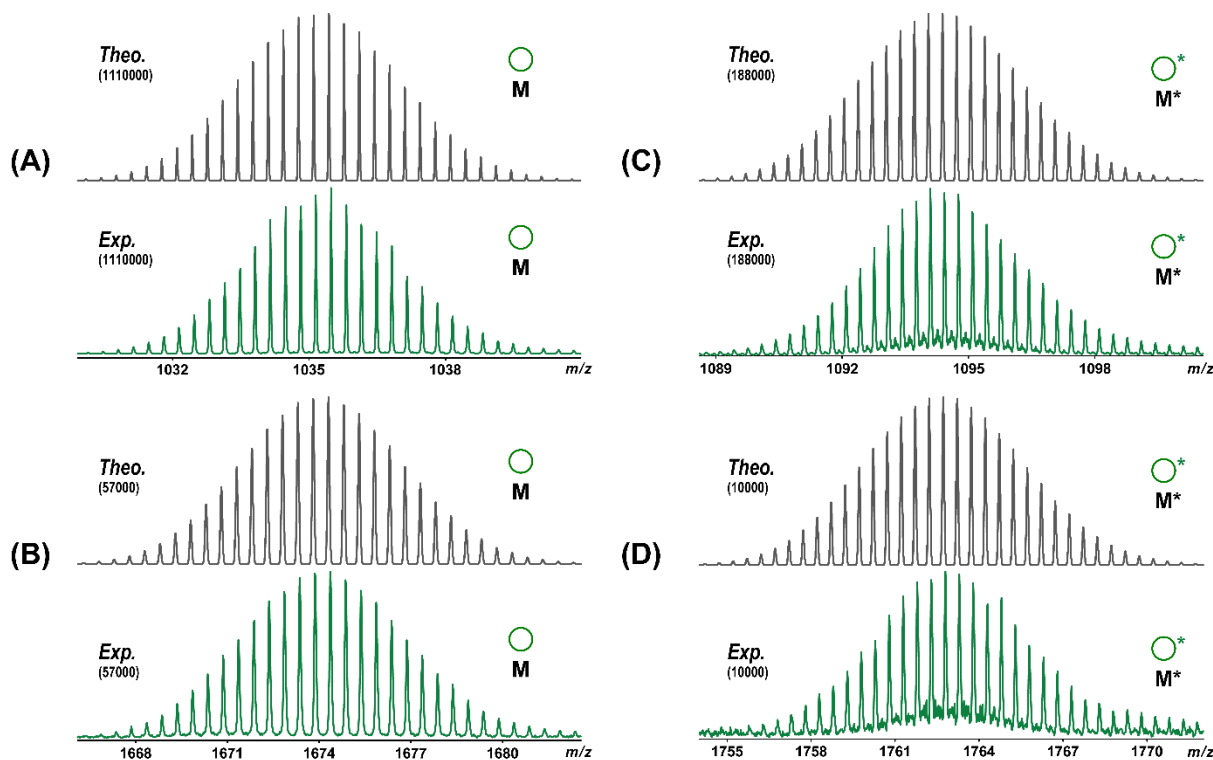


Figure IX.11 : Comparaison des distributions isotopiques expérimentales (couleur) et théoriques (noir) des ions $[\text{KSi}[\text{2pyr}]]^{3-}$ (m/z 1035), $[\text{KSi}[\text{2pyr}] \cdot (\text{PdCl}_2)]^{3-}$ (m/z 1095), $[\text{KSi}[\text{2pyr}], \text{TBA}]^{2-}$ (m/z 1674) et $[\text{KSi}[\text{2pyr}] \cdot (\text{PdCl}_2), \text{TBA}]^{2-}$ (m/z 1764) à partir du spectre de masse ESI d'une solution de $\text{KSi}[\text{2pyr}]$ ($10 \mu\text{M}$) et de $\text{trans}-[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ (1 équivalent) dans MeCN. Les nombres entre parenthèses correspondent aux intensités absolues en unités arbitraires.

Ces résultats ont été confirmés par l'analyse par RMN DOSY d'une solution de POM hybride $\text{KSi}[\text{2pyr}]$ en présence de différents équivalents de $\text{trans}-[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ et l'étude de l'intensité des coefficients de diffusion des signaux (figure IX.12, droite).

L'étude des signaux RMN de cette solution à différents équivalents de $\text{trans}-[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ a en effet montré la présence du monomère $\text{KSi}[\text{2pyr}]$ seul en solution à 0 équivalent $\text{trans}-[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$, puis une augmentation progressive de l'espèce dimérique $[(\text{KSi}[\text{2pyr}])_2 \cdot (\text{PdCl}_2)]$ en solution jusque 0.5 équivalent de $\text{trans}-[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$. A partir de 0.5 équivalent et jusque 1 équivalent de $\text{trans}-[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$, nous avons toujours une disparition progressive du monomère $\text{KSi}[\text{2pyr}]$, mais également du dimère $[(\text{KSi}[\text{2pyr}])_2 \cdot (\text{PdCl}_2)]$ et une augmentation importante de trimères $[(\text{KSi}[\text{2pyr}])_3 \cdot (\text{PdCl}_2)_3]$ et tétramères $[(\text{KSi}[\text{2pyr}])_4 \cdot (\text{PdCl}_2)_4]$ en solution.

Ces résultats ont permis d'établir un processus de formation pour les trimères et tétramères en solution qui est présenté dans la partie gauche de la figure IX.12. Nous avons ainsi une disparition progressive du monomère $\text{KSi}[\text{2pyr}]$ entre 0 et 1 équivalent de $\text{trans}-[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ et formation de dimère $[(\text{KSi}[\text{2pyr}])_2 \cdot (\text{PdCl}_2)]$ entre 0 et 0.5 équivalent de $\text{trans}-[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$, puis disparition progressive du dimère entre 0.5 et 1 équivalent de

trans-[PdCl₂(MeCN)₂] afin de former les trimères [(K_{Si}[2pyr])₃·(PdCl₂)₃] et tétramères [(K_{Si}[2pyr])₄·(PdCl₂)₄] (figure IX.12)².

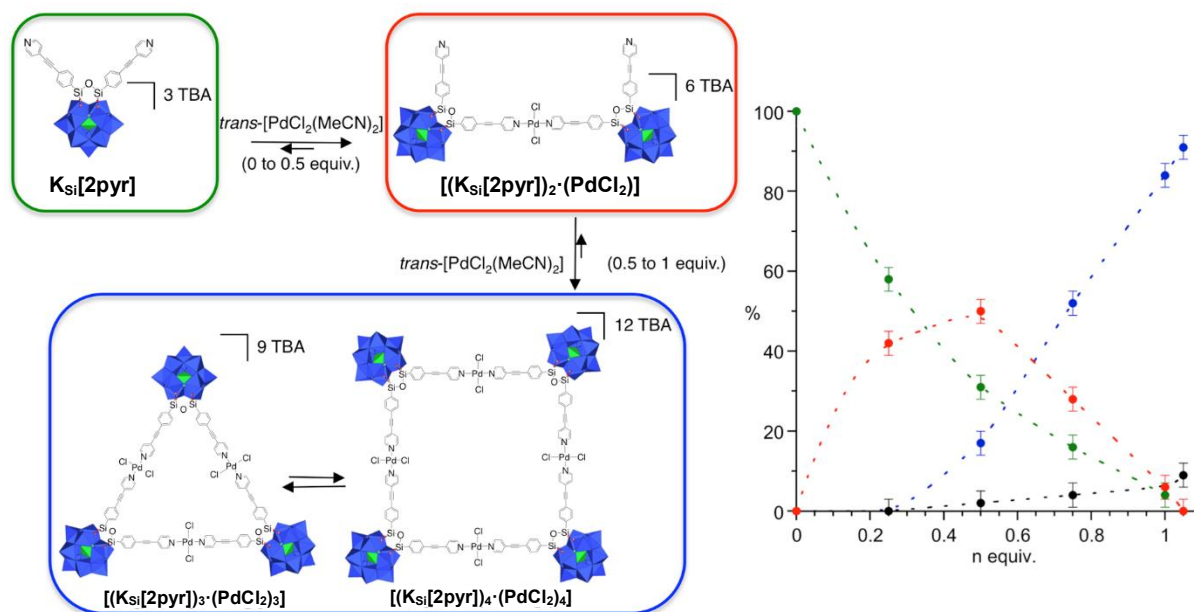


Figure IX.12 : (Gauche) Mécanisme de formation du trimère et du tétramère moléculaire à partir du POM hybride K_{Si}[2pyr] en présence de *trans*-[PdCl₂(MeCN)₂] (Droite) Distribution des espèces lors de l'ajout de *trans*-[PdCl₂(MeCN)₂] dans une solution de K_{Si}[2pyr] dans CD₃CN ; vert : K_{Si}[2pyr], rouge : [(K_{Si}[2pyr])₂·(PdCl₂)], bleu : [(K_{Si}[2pyr])₃·(PdCl₂)₃] et [(K_{Si}[2pyr])₄·(PdCl₂)₄], noir : signaux RMN non attribués².

II.2. K_{Si}[2pyr] (10 μM) + PdCl₂ (1 équivalent) par TWIMS-MS

II.2.1. Séparation des auto-assemblages

La figure IX.13 montre la cartographie TWIMS-MS obtenue par *electrospray* sur une solution de K_{Si}[2pyr] (10 μM, 1 équivalent) et *trans*-[PdCl₂(MeCN)₂] (1 équivalent) dans l'acétonitrile. Pour cette cartographie tridimensionnelle, nous avons exprimé le rapport *m/z* en abscisse et le temps de dérive des ions en ordonnée. L'intensité de chaque ion est exprimée en échelle logarithmique selon différentes nuances de gris.

L'IMS apporte ici un atout majeur pour la caractérisation des auto-assemblages, puisque les ions de *m/z* identiques mais d'état de charge différents apparaissent distincts par mobilité ionique sur la cartographie TWIMS-MS. Nous voyons ainsi sur l'agrandissement au rapport *m/z* 1094, deux tâches correspondant aux ions [(K_{Si}[2pyr])·(PdCl₂)]³⁻ et [(K_{Si}[2pyr])₃·(PdCl₂)₃]⁹⁻. Il en est de même au rapport *m/z* 1361, où nous observons deux auto-assemblages [(K_{Si}[2pyr])₃·(PdCl₂)₃,TBA]⁵⁻ et [(K_{Si}[2pyr])₄·(PdCl₂)₄,TBA₂]¹⁰⁻ ou au rapport *m/z* 1762 où nous observons les ions [(K_{Si}[2pyr])·(PdCl₂),TBA]²⁻ et [(K_{Si}[2pyr])₃·(PdCl₂)₃,TBA₃]⁶⁻.

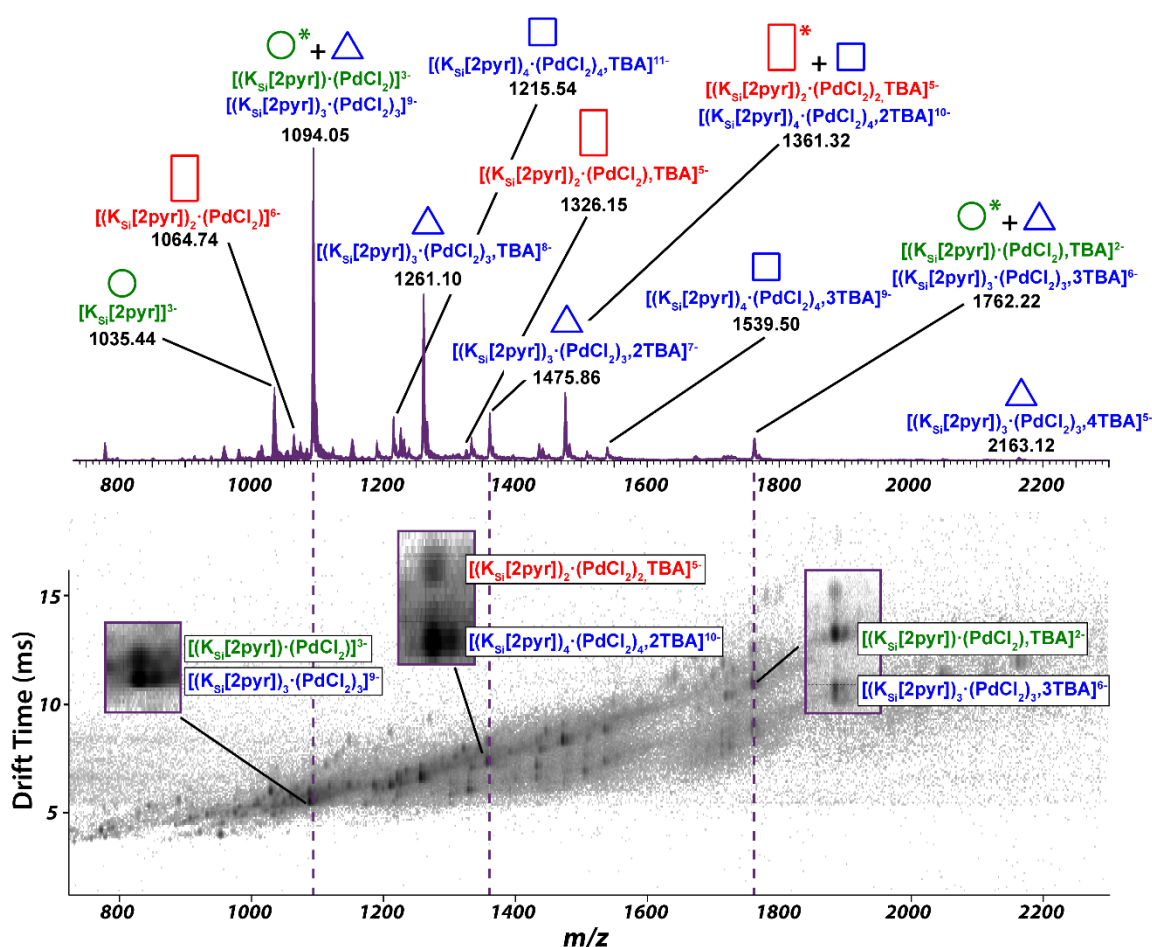


Figure IX.13 : Cartographie TWIMS-MS par *electrospray* d'une solution de $\text{K}_{\text{Si}}[\text{2pyr}]$ (10 μM , 1 équivalent) et *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ (1 équivalent) dans MeCN. Les ions principaux correspondent aux auto-assemblages trimériques et tétramériques avec un nombre variable de contre-ions TBA^+ .

II.2.2. Détermination de sections efficaces de collision expérimentales

Les analyses effectuées nous ont ensuite permis d'estimer les $^{\text{TW}}\text{CCS}$ pour les différents auto-assemblages observés par TWIMS-MS pour la solution de $\text{K}_{\text{Si}}[\text{2pyr}]$ (10 μM , 1 équivalent) et *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ (1 équivalent) dans l'acétonitrile.

Le tableau IX.2 répertorie le temps de dérive (t_0), et les $^{\text{TW}}\text{CCS}$ sur deux mesures pour les différents ions auto-assemblés observés à partir de la solution de $\text{K}_{\text{Si}}[\text{2pyr}]$ (10 μM , 1 équivalent) et *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ (1 équivalent) dans l'acétonitrile.

Les FWHM moyennes mesurées pour les ions auto-assemblés donnent un pouvoir de résolution compris entre 13 et 28 et en moyenne de 21. Comme précédemment, nous avons appliqué un étalonnage à partir de POM standards en mélangeant les états de charges.

Pour ces corrélations, les courbes de prédiction à 90 % permettent d'estimer des pourcentages d'incertitudes relatives moyens de 2.2 % pour les $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow N_2)}$ et de 5.4 % pour les $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow He)}$.

Nous pouvons voir que les ^{TW}CCS obtenues sur les deux ions du POM hybride seul ($K_{Si}[2pyr]^{3-}$, m/z 1035 et $[K_{Si}[2pyr],TBA]^{2-}$, m/z 1674) sont similaires aux ^{TW}CCS obtenues lors de l'analyse du POM $K_{Si}[2pyr]$ sans cation métallique. Nous avons ainsi des $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow N_2)}$ de 456 Å² pour l'ion $K_{Si}[2pyr]^{3-}$, contre 451 Å² dans le chapitre précédent, et 469 Å² pour l'ion $[K_{Si}[2pyr],TBA]^{2-}$, contre 465 Å² dans le chapitre précédent.

Si l'on compare les ^{TW}CCS des ions du POM seuls aux ^{TW}CCS des complexes de coordinations avec PdCl₂, nous pouvons constater que ces dernières sont nettement supérieures. Nous avons également une augmentation des ^{TW}CCS en fonction de la taille de l'auto-assemblage (tableau IX.2). Par exemple, nous obtenons une $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow N_2)}$ avec l'étalonnage POM de 469 Å² pour l'ion $[K_{Si}[2pyr],TBA]^{2-}$, 899 Å² pour l'ion $[(K_{Si}[2pyr])_2 \cdot (PdCl_2),TBA]^{5-}$, 1294 Å² pour l'ion $[(K_{Si}[2pyr])_3 \cdot (PdCl_2)_3, TBA]^{8-}$ et 1717 Å² pour l'ion $[(K_{Si}[2pyr])_4 \cdot (PdCl_2)_4, TBA]^{11-}$.

Nous noterons également que nous obtenons des $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow N_2)}$ similaires entre les ions $[(K_{Si}[2pyr])_3]^{3-}$ (456 Å²) et $[(K_{Si}[2pyr]) \cdot (PdCl_2)]^{3-}$ (451 Å²), ou entre les ions $[K_{Si}[2pyr],TBA]^{2-}$ (469 Å²) et $[(K_{Si}[2pyr]) \cdot (PdCl_2),TBA]^{2-}$ (466 Å²). Il n'est pas cohérent d'obtenir des valeurs de CCS similaires voire inférieures à des états de charge identiques, alors qu'un cluster (PdCl₂) a été ajouté sur le POM hybride. Nous n'avons pas d'explication pour cette incohérence en dehors du fait qu'elle peut provenir d'erreurs de mesures ; en effet, les incertitudes estimées à partir des courbes de prédiction à 90% des étalonnages sont de l'ordre de 15 à 25 Å² pour les $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow He)}$ et 10 à 15 Å² pour les $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow N_2)}$.

Si l'on considère la $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow N_2)}$ de l'ion $K_{Si}[2pyr]^{3-}$ (456 Å²), nous pouvons voir que la $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow N_2)}$ de l'ion $[(K_{Si}[2pyr])_2 \cdot (PdCl_2)]^{6-}$ (890 Å²), correspond approximativement au double. L'ion $[(K_{Si}[2pyr])_3 \cdot (PdCl_2)_3]^{9-}$ possède quant à lui une $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow N_2)}$ équivalent approximativement au triple (1294 Å²), tandis que l'ion $[(K_{Si}[2pyr])_4 \cdot (PdCl_2)_4, TBA]^{11-}$ possède une $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow N_2)}$ équivalente approximativement au quadruple (1717 Å²) de la $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow N_2)}$ de l'ion $K_{Si}[2pyr]^{3-}$. Cette comparaison devrait nous permettre de confirmer que nous sommes en présence de complexes de coordination plans triangulaires ou carrés comme attendus. En effet, l'augmentation de la CCS d'agrégats de forme sphérique et à croissance isotropique devrait d'après Ruotolo *et al.*³ se faire suivant une fonction puissance

avec un facteur de puissance 2/3, ce qui donnerait une augmentation de 1.6, 2.1 et 2.5 pour les dimères, trimères et quadrimères, respectivement.

Si l'on compare les $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow He)}$ et les $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow N_2)}$ en fonction de la taille des auto-assemblages (figure IX.14) nous pouvons voir une augmentation linéaire en fonction des différentes stœchiométries et du nombre de contre-ion TBA^+ .

Nous avons exclu les valeurs de ^{TW}CCS des auto-assemblages $[(K_{Si}[2pyr])_2 \cdot (PdCl_2)_2, TBA]^5-$ car il s'agit du seul ion pour l'auto-assemblage de type $[(POM)_2 \cdot (PdCl_2)_2]$, et des auto-assemblages $[(K_{Si}[2pyr])_3 \cdot (PdCl_2)_3, 4TBA]^5-$ et $[(K_{Si}[2pyr])_4 \cdot (PdCl_2)_4, 3TBA]^9-$ (1) considérées comme valeurs aberrantes.

A une même stœchiométrie, l'ajout d'un contre-ion TBA^+ affecte beaucoup plus la $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow He)}$ (figure IX.14 (A)) que la $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow N_2)}$ (figure IX.14 (B)). Cela se voit par l'écart plus important entre chaque droite sur la figure IX.14 (A).

Si l'on observe à présent les équations de droite, nous pouvons voir que les coefficients de droite de la figure IX.14 (B) sont du même ordre de grandeur que les $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow N_2)}$ du POM $K_{Si}[2pyr]^3-$ (456 \AA^2), ce qui montre qu'à chaque augmentation de la stœchiométrie, nous avons une augmentation équivalente à la $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow N_2)}$ du POM seul. Cela montre ainsi visuellement les observations réalisées à partir du tableau IX.2, et nos suggestions quant à la présence de complexe de coordination triangulaires et carrés plutôt que d'agrégats compacts.

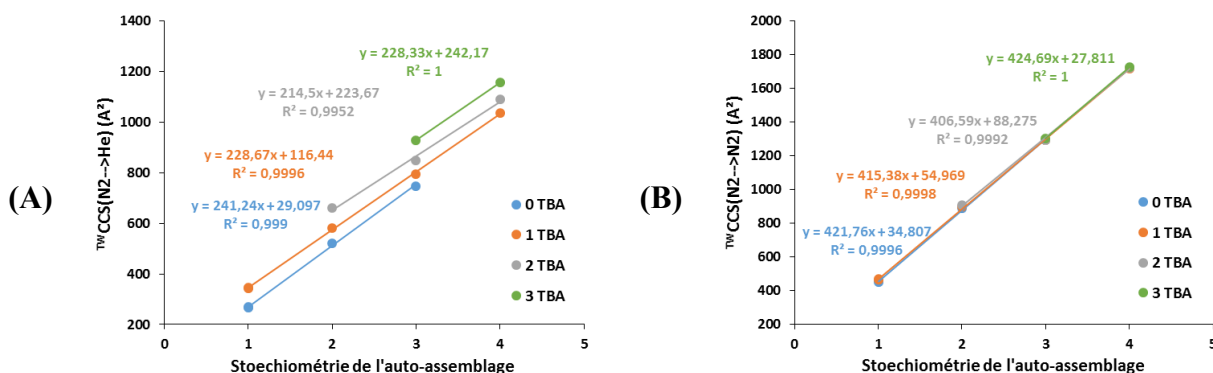


Figure IX.14 : Comparaison des (A) $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow He)}$ et (B) $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow N_2)}$ des ions auto-assemblés en fonction des différentes stœchiométries des auto-assemblages, à partir d'une solution de $K_{Si}[2pyr]$ (10 μM , 1 équivalent) et $trans-[PdCl_2(MeCN)_2]$ (1 équivalent) dans MeCN, déterminées à partir de l'étalonnage POM.

Tableau IX.2 : Récapitulatif des ${}^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{He})}$ ${}^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2)}$ des ions issus d'une solution de $\text{K}_x[\text{2pyr}]$ (10 μM , 1 équivalent) et $\text{trans}-[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ (1 équivalent) dans MeCN déterminées à partir des cinq courbes d'étalonnages TWIMS établies à partir des ${}^{\text{DT}}\text{CCS}(\text{He})$ et ${}^{\text{DT}}\text{CCS}(\text{N}_2)$ des POM mesurées. Gras : Valeurs issues d'une seule mesure (gamme de temps de dérive trop courte sur la deuxième analyse). Rouge : Valeurs considérées comme aberrantes.

Ion observé	m/z	z	t_D (ms)	${}^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{He})}$ Etalonnage POM (A^2)	+/-	% incertitude relative	${}^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2)}$ Etalonnage POM (A^2)	+/-	% incertitude relative
$[(\text{K}_{\text{Si}}[\text{2pyr}])]^{3-}$	1035.44	3-	5.86	270	15	5.6	456	10	2.2
$[(\text{K}_{\text{Si}}[\text{2pyr}]),\text{TBA}]^{2-}$	1674.3	2-	14.02	346	25	7.2	469	13	2.8
$[(\text{K}_{\text{Si}}[\text{2pyr}]) \cdot (\text{PdCl}_2)]^{3-}$	1094.05	3-	5.71	265	15	5.7	451	10	2.2
$[(\text{K}_{\text{Si}}[\text{2pyr}]) \cdot (\text{PdCl}_2),\text{TBA}]^{2-}$	1762.2	2-	13.87	343	25	7.3	466	13	2.8
$[(\text{K}_{\text{Si}}[\text{2pyr}])_2 \cdot (\text{PdCl}_2)]^{6-}$	1064.74	6-	5.60	522	29	5.6	890	19	2.1
$[(\text{K}_{\text{Si}}[\text{2pyr}])_2 \cdot (\text{PdCl}_2),\text{TBA}]^{5-}$	1326.15	5-	8.24	581	34	5.9	899	21	2.3
$[(\text{K}_{\text{Si}}[\text{2pyr}])_2 \cdot (\text{PdCl}_2),2\text{TBA}]^{4-}$	1718.26	4-	13.22	661	46	7.0	908	25	2.8
$[(\text{K}_{\text{Si}}[\text{2pyr}])_2 \cdot (\text{PdCl}_2)_2,\text{TBA}]^{5-}$	1361.3	5-	8.66	603	36	6.0	921	22	2.4
$[(\text{K}_{\text{Si}}[\text{2pyr}])_3 \cdot (\text{PdCl}_2)_3]^{9-}$	1094.05	9-	5.26	748	41	5.5	1294	28	2.2
$[(\text{K}_{\text{Si}}[\text{2pyr}])_3 \cdot (\text{PdCl}_2)_3,\text{TBA}]^{8-}$	1261.1	8-	6.67	794	45	5.7	1294	28	2.2
$[(\text{K}_{\text{Si}}[\text{2pyr}])_3 \cdot (\text{PdCl}_2)_3,2\text{TBA}]^{7-}$	1475.86	7-	8.74	850	51	6.0	1294	30	2.3
$[(\text{K}_{\text{Si}}[\text{2pyr}])_3 \cdot (\text{PdCl}_2)_3,3\text{TBA}]^{6-}$	1762.22	6-	12.08	927	62	6.7	1302	34	2.6
$[(\text{K}_{\text{Si}}[\text{2pyr}])_3 \cdot (\text{PdCl}_2)_3,4\text{TBA}]^{5-}$	2163.1	5-	13.36	833	58	7.0	1141	31	2.7
$[(\text{K}_{\text{Si}}[\text{2pyr}])_4 \cdot (\text{PdCl}_2)_4,\text{TBA}]^{11-}$	1215.54	11-	6.21	1035	57	5.5	1717	37	2.2
$[(\text{K}_{\text{Si}}[\text{2pyr}])_4 \cdot (\text{PdCl}_2)_4,2\text{TBA}]^{10-}$	1361.32	10-	7.57	1090	63	5.8	1721	38	2.2
$[(\text{K}_{\text{Si}}[\text{2pyr}])_4 \cdot (\text{PdCl}_2)_4,3\text{TBA}]^{9-}$ (1)	1539.5	9-	7.58	982	57	5.8	1550	35	2.3
$[(\text{K}_{\text{Si}}[\text{2pyr}])_4 \cdot (\text{PdCl}_2)_4,3\text{TBA}]^{9-}$ (2)	1539.5	9-	9.42	1156	71	6.1	1727	41	2.4

II.3. Auto-assemblage $\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}_2]$ (10 μM) + PdCl_2 (1 équivalent) par TWIMS-MS

II.3.1. Détermination de la stœchiométrie des auto-assemblages

De manière similaire au POM $\text{K}_{\text{Si}}[\mathbf{2pyr}]$, nous avons étudié une solution de $\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}_2]$ (10 μM , 1 équivalent) et *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ (1 équivalent) dans le nitrométhane, par spectrométrie de mobilité ionique couplée à la spectrométrie de masse afin de mettre en évidence la formation d'auto-assemblages $[(\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}_2])_n \cdot (\text{PdCl}_2)_n]$ de différentes stœchiométries.

La figure IX.15 montre la cartographie TWIMS-MS obtenue par *electrospray* sur une solution de $\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}_2]$ (10 μM , 1 équivalent) et *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ (1 équivalent) dans le nitrométhane. Pour cette cartographie tridimensionnelle, nous avons exprimé le rapport *m/z* en abscisse et le temps de dérive des ions en ordonnée. L'intensité de chaque ion est exprimée en échelle logarithmique selon différentes nuances de gris.

En complément de cette analyse, nous avons également analysé par FT-MS sous ionisation *electrospray* la solution de $\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}_2]$ (10 μM , 1 équivalent) et *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ (1 équivalent) dans le nitrométhane, afin de déterminer plus distinctivement les états de charges de chaque auto-assemblage, grâce à l'ultra-haute résolution de l'appareil.

Nous avons repéré sur la figure IX.15 les auto-assemblages $[(\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}_2])_n \cdot (\text{PdCl}_2)_n]$ correspondants à des tétramères ou des pentamères sur la gamme de masse 1000-1800. Contrairement à la solution du POM $\text{K}_{\text{Si}}[\mathbf{2pyr}]$ en présence de PdCl_2 , nous n'avons pas de superposition de massifs isotopiques issus d'auto-assemblages multimériques à différents états de charge. L'IMS nous a permis de mesurer les temps de dérive des ions et de déterminer leurs $^{\text{TW}}\text{CCS}$ expérimentales.

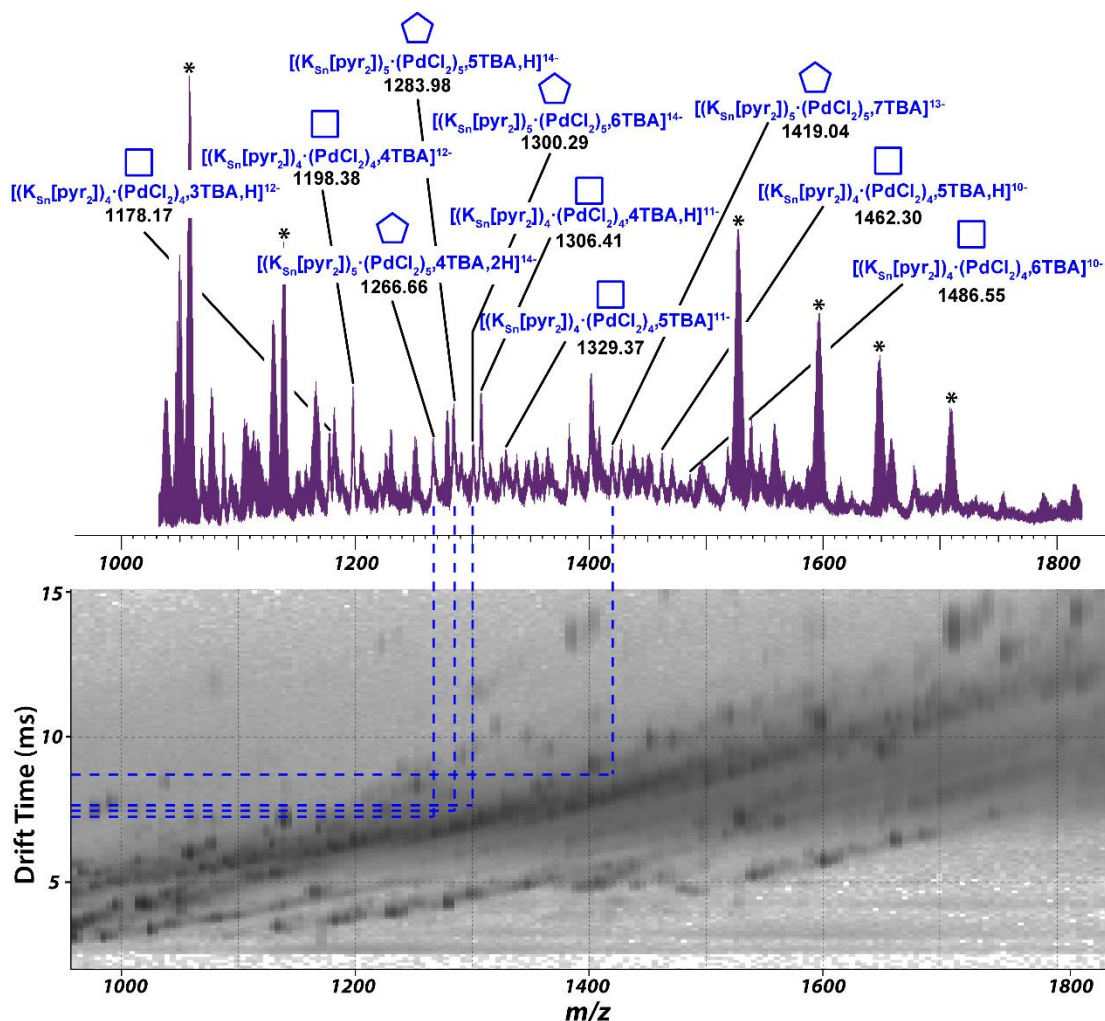


Figure IX.15 : Cartographie TWIMS-MS par *electrospray* d'une solution de $\mathbf{K}_{sn}[\mathbf{pyr}_2]$ (10 μM , 1 équivalent) et *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ (1 équivalent) dans le nitrométhane. Les ions repérés correspondent aux auto-assemblages tétramériques et pentamériques avec un nombre variable de contre-ions TBA^+ . * : Ions ou fragments issus du POM $\mathbf{K}_{sn}[\mathbf{pyr}_2]$ seul. Les traits pointillés montrent la correspondance des rapports m/z et des temps de dérive pour les auto-assemblages pentamériques.

II.3.2. Détermination des sections efficaces de collision expérimentales

De manière similaire à l'auto-assemblage précédent, nous avons estimé les $^{\text{TW}}\text{CCS}$ pour les différents auto-assemblages observés par TWIMS-MS d'une solution de $\mathbf{K}_{sn}[\mathbf{pyr}_2]$ (10 μM , 1 équivalent) et *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ (1 équivalent) dans le nitrométhane.

Nous avons pu calculer à partir des t_D et des FWHM moyens, un pouvoir de résolution compris entre 14 et 20 et en moyenne de 17 à partir des différents ions auto-assemblés observés.

Nous obtenons des pourcentages d'incertitudes relatives moyens de 2.2 % pour les $^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2)}$ et de 5.4 % pour les $^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{He})}$, similairement aux solutions étudiées précédemment.

Nous pouvons voir une augmentation cohérente des temps de dérives en fonction de la diminution de l'état de charge pour une même série d'auto-assemblages (par exemple, pour les ions auto-assemblés de stœchiométrie $[(\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}_2])_2 \cdot (\text{PdCl}_2)]$, nous obtenons des temps de dérive de 6.16, 8.89 et 14.14 ms aux états de charge respectifs 6-, 5- et 4-).

Les ions issus de la solution auto-assemblée de $\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}_2]$ et de *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ se trouvent dans les plages d'étalonnages des ions POM standards dans l'hélium et l'azote.

Les $^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{He})}$ ou $^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2)}$ de chaque ion auto-assemblé sont répertoriés dans le tableau IX.3.

Nous constatons une augmentation des $^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{He})}$ ou $^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2)}$ en fonction de la taille de l'auto-assemblage. Par exemple, nous obtenons une $^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{He})}$ avec l'étalonnage POM de 290 Å² pour l'ion $[\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}_2], \text{H}]^{3-}$, 1219 Å² pour l'ion $[(\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}_2])_4 \cdot (\text{PdCl}_2)_4, 4\text{TBA}, \text{H}]^{11-}$ et 1476 Å² pour l'ion $[(\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}_2])_5 \cdot (\text{PdCl}_2)_5, 4\text{TBA}, 2\text{H}]^{14-}$.

De façon analogue au POM $\text{K}_{\text{Si}}[2\text{pyr}]$, si l'on considère la $^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2)}$ de l'ion $[\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}_2], \text{H}]^{3-}$ (478 Å²), nous pouvons voir que la $^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2)}$ de l'ion $[(\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}_2])_4 \cdot (\text{PdCl}_2)_4, 3\text{TBA}, \text{H}]^{12-}$ (1956 Å²) correspond approximativement au quadruple de celle-ci et la $^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2)}$ de l'ion $[(\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}_2])_5 \cdot (\text{PdCl}_2)_5, 4\text{TBA}, 2\text{H}]^{14-}$ (2356 Å²) au quintuple. Ces résultats suggèrent donc que nous sommes en présence de complexes de coordination carrés ou pentagonaux dans le cas du POM $\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}_2]$ en présence de PdCl_2 .

Tableau IX.3 : Récapitulatif des $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow He)$ des ions observés issus d'une solution de $K_{Sn}[pyr_2]$ (10 μ M, 1 équivalent) et *trans*-[PdCl₂(MeCN)₂] (1 équivalent) dans MeNO₂ déterminées à partir des cinq courbes d'étalonnages TWIMS établies à partir des $^{DT}CCS(He)$ et $^{DT}CCS(N_2)$ des POM standards. Gras : Valeurs issues d'une seule mesure (gamme de temps de dérive trop courte sur la deuxième analyse). Rouge : valeurs considérées comme aberrantes.

Ion observé	m/z	z	t _D (ms)	$^{TW}CCS(N_2 \rightarrow He)$			$^{TW}CCS(N_2 \rightarrow N_2)$		
				Etalonnage POM (A ²)	+/-	% incertitude	Etalonnage POM (A ²)	+/-	% incertitude
[(K _{Sn} [pyr ₂]),H] ³⁻	1059.09	3-	6.43	290	17	5.9	478	11	2.3
[(K _{Sn} [pyr ₂]),TBA,H] ²⁻	1709.77	2-	15.03	364	27	7.4	485	14	2.9
[(K _{Sn} [pyr ₂])·(PdCl ₂),H] ³⁻	1117.70	3-	5.62	262	15	5.7	447	10	2.2
[(K _{Sn} [pyr ₂]) ₂ ·(PdCl ₂),2H] ⁶⁻	1088.34	6-	6.16	561	31	5.5	934	20	2.1
[(K _{Sn} [pyr ₂]) ₂ ·(PdCl ₂),TBA,2H] ⁵⁻	1354.50	5-	8.89	615	37	6.0	933	22	2.4
[(K _{Sn} [pyr ₂]) ₂ ·(PdCl ₂),2TBA,2H] ⁴⁻	1753.74	4-	14.14	696	50	7.2	939	27	2.9
[(K_{Sn}[pyr₂])₂·(PdCl₂),3TBA,2H]³⁻	2419.15	3-	13.20	496	35	7.1	681	19	2.8
[(K _{Sn} [pyr ₂]) ₄ ·(PdCl ₂) ₄ ,3TBA,H] ¹²⁻	1178.17	12-	6.78	1205	68	5.6	1956	43	2.2
[(K _{Sn} [pyr ₂]) ₄ ·(PdCl ₂) ₄ ,4TBA] ¹²⁻	1198.38	12-	6.99	1233	70	5.7	1986	44	2.2
[(K_{Sn}[pyr₂])₄·(PdCl₂)₄,4TBA,H]¹¹⁻	1306.41	11-	7.74	1219	71	5.8	1914	43	2.2
[(K _{Sn} [pyr ₂]) ₄ ·(PdCl ₂) ₄ ,5TBA] ¹¹⁻	1329.37	11-	8.13	1265	74	5.8	1962	45	2.3
[(K _{Sn} [pyr ₂]) ₄ ·(PdCl ₂) ₄ ,5TBA,H] ¹⁰⁻	1462.30	10-	9.38	1280	78	6.1	1914	45	2.4
[(K_{Sn}[pyr₂])₄·(PdCl₂)₄,6TBA]¹⁰⁻	1486.55	10-	9.92	1334	83	6.2	1967	48	2.4
[(K _{Sn} [pyr ₂]) ₅ ·(PdCl ₂) ₅ ,4TBA,2H] ¹⁴⁻	1266.66	14-	7.23	1476	84	5.7	2356	52	2.2
[(K _{Sn} [pyr ₂]) ₅ ·(PdCl ₂) ₅ ,5TBA,H] ¹⁴⁻	1283.98	14-	7.44	1507	86	5.7	2389	53	2.2
[(K _{Sn} [pyr ₂]) ₅ ·(PdCl ₂) ₅ ,6TBA] ¹⁴⁻	1300.29	14-	7.63	1536	88	5.7	2419	54	2.2
[(K _{Sn} [pyr ₂]) ₅ ·(PdCl ₂) ₅ ,7TBA] ¹³⁻	1419.04	13-	8.68	1570	94	6.0	2394	55	2.3

Si l'on trace à présent les courbes de $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow He)}$ ou de $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow N_2)}$ en fonction de la stœchiométrie des auto-assemblages (figure IX.16), nous pouvons voir une augmentation linéaire en fonction de la taille des auto-assemblages. Nous avons exclu du graphique les valeurs de ^{TW}CCS de l'ion $[(K_{Sn}[pyr_2])_2 \cdot (PdCl_2) \cdot 3TBA \cdot 2H]^{3-}$ considérées comme valeurs aberrantes. Les points sur les lignes verticales sur chaque graphique correspondent à l'ajout d'un contre-ion TBA^+ . De manière similaire au POM $K_{Si}[2pyr]$, nous constatons que les $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow N_2)}$ sont nettement moins variables lors de l'ajout d'un contre-ion TBA^+ (augmentations verticales de $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow He)}$ plus espacées pour une même stœchiométrie).

Si l'on observe à présent les équations de droite, nous pouvons voir que les pentes (307 pour la figure IX.16 (A) et 486 pour la figure IX.16 (B)) sont du même ordre de grandeur que les ^{TW}CCS du POM $[K_{Sn}[pyr_2], H]^{3-}$ ($^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow He)}$ 290 Å² et $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow N_2)}$ 478 Å²), ce qui montre qu'à chaque augmentation de la stœchiométrie, nous avons une augmentation équivalente à la $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow N_2)}$ du POM seul. Cela montre ainsi visuellement les observations réalisées à partir du tableau IX.3, et nos suggestions quant à la présence de complexe de coordination carrés et pentagonaux pour le POM $K_{Sn}[pyr_2]$ en présence de $PdCl_2$ plutôt que d'agrégats non structurés.

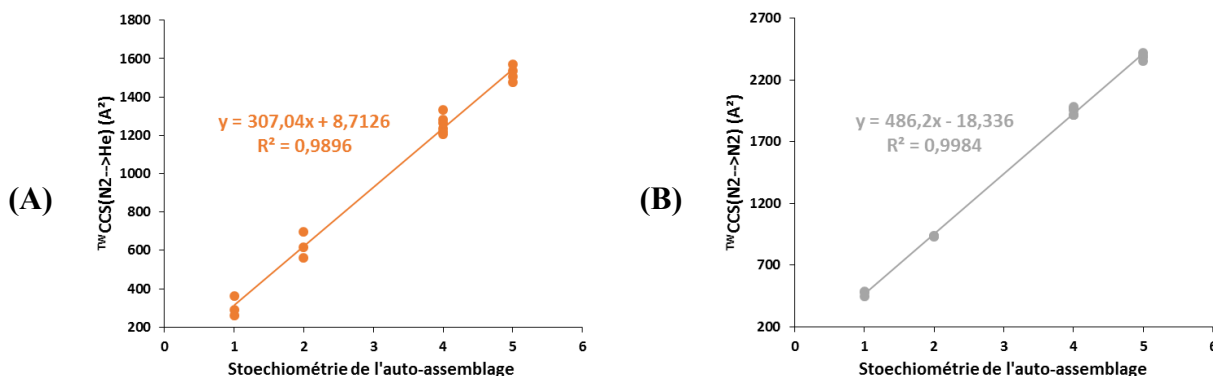


Figure IX.16 : Comparaison des ^{TW}CCS des ions auto-assemblés en fonction de la stœchiométrie des auto-assemblages, et issus d'une solution de $K_{Sn}[pyr_2]$ (10 μM, 1 équivalent) et *trans*- $[PdCl_2(MeCN)_2]$ (1 équivalent) dans $MeNO_2$, déterminées à partir des étalonnages POM.

La comparaison des $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow N_2)}$ des auto-assemblages issus du POM hybride $K_{Sn}[pyr_2]$ par rapport à ceux obtenus avec le POM $K_{Si}[2pyr]$, nous a montré quelques similitudes.

Les $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow N_2)}$ des deux POM seuls par exemple sont du même ordre de grandeur à un état de charge similaire (456 Å² pour $K_{Si}[2pyr]^{3-}$ et 478 Å² pour $[K_{Sn}[pyr_2], H]^{3-}$).

Lorsque l'on compare les $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow N_2)}$ des auto-assemblages en commun (à une même stœchiométrie et un même nombre de TBA^+), nous constatons que les $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow N_2)}$ sont du même ordre de grandeur et plus élevées pour les ions avec le POM hybride $K_{Sn}[pyr_2]$. Par exemple, nous obtenons des $^{TW}CCS_{(N_2 \rightarrow N_2)}$ de 890 Å² pour l'ion $[(K_{Si}[2pyr])_2 \cdot (PdCl_2)]^{6-}$ et

934 Å² pour l'ion [(K_{Sn}[pyr₂])₂·(PdCl₂)₂H]⁶⁻, ou encore 1727 Å² pour l'ion [(K_{Si}[2pyr])₄·(PdCl₂)₄·3TBA]⁹⁻ et 1956 Å² pour l'ion [(K_{Sn}[pyr₂])₄·(PdCl₂)₄·3TBA,H]¹²⁻.

Ces deux POM hybrides étant tous les deux dérivés d'une structure monolacunaire de Keggin, nous pouvons estimer que les chaînes carbonées plus encombrées du POM hybride **K_{Sn}[pyr₂]** conduisent à des ^{TW}CCS supérieures aux ^{TW}CCS des auto-assemblages avec le POM hybride **K_{Si}[2pyr]**.

Références

- (1) Izzet, G.; Macdonell, A.; Rinfra, C.; Piot, M.; Renaudineau, S.; Derat, E.; Abécassis, B.; Afonso, C.; Proust, A. Metal-Directed Self-Assembly of a Polyoxometalate-Based Molecular Triangle: Using Powerful Analytical Tools to Probe the Chemical Structure of Complex Supramolecular Assemblies. *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21* (52), 19010–19015.
- (2) Piot, M.; Hupin, S.; Lavanant, H.; Afonso, C.; Bouteiller, L.; Proust, A.; Izzet, G. Charge Effect on the Formation of Polyoxometalate-Based Supramolecular Polygons Driven by Metal Coordination. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (14), 8490–8496.
- (3) Ruotolo, B. T.; Benesch, J. L. P.; Sandercock, A. M.; Hyung, S.-J.; Robinson, C. V. Ion Mobility–Mass Spectrometry Analysis of Large Protein Complexes. *Nat. Protoc.* **2008**, *3* (7), 1139–1152.

*Chapitre 10 : Etude de polyoxométallates hybrides et auto-
assemblés par chimie computationnelle*

Chapitre 10. Etude de polyoxométallates hybrides et auto-assemblés par chimie computationnelle

Dans cette dernière partie, nous décrirons l'optimisation par DFT de quatre structures de POM hybrides ($\mathbf{K}_{\text{Si}}[\mathbf{2pyr}]^{3-}$, $\mathbf{K}_{\text{Sn}}[\mathbf{I}]^{4-}$, $\mathbf{K}_{\text{Sn}}[\mathbf{pyr}_2]^{4-}$ et $\mathbf{K}_{\text{Sn}}[\mathbf{tpy}]^{4-}$) et des auto-assemblages de différentes stœchiométries du POM hybride $\mathbf{K}_{\text{Si}}[\mathbf{2pyr}]$ en présence de PdCl_2 . Nous réaliserons ensuite des calculs de CCS théoriques de ces structures avec le logiciel MOBCAL, dans lequel nous incorporerons les atomes d'étain Sn et de palladium Pd à partir des valeurs de Lennard Jones issues de l'UFF. La comparaison des valeurs de CCS théoriques obtenues par rapport aux valeurs de $^{\text{TW}}\text{CCS}$ expérimentales pourra ainsi nous donner une information sur la forme qu'adopte les auto-assemblages en solution.

I. Modélisation des structures hybrides

De façon similaire aux POM standards, nous avons modélisé et optimisé par DFT les structures des POM hybrides dont nous avons mesuré les $^{\text{TW}}\text{CCS}$, afin de comparer les $^{\text{TW}}\text{CCS}$ expérimentales à des CCS mesurées à partir de modèles théoriques. Nous avons ainsi optimisé les structures des quatre POM hybrides $\mathbf{K}_{\text{Si}}[\mathbf{2pyr}]^{3-}$, $\mathbf{K}_{\text{Sn}}[\mathbf{I}]^{4-}$, $\mathbf{K}_{\text{Sn}}[\mathbf{pyr}_2]^{4-}$ et $\mathbf{K}_{\text{Sn}}[\mathbf{tpy}]^{4-}$.

Nous avons optimisé les structures lacunaires dérivées de la structure de Keggin uniquement, les états de charge trop élevé des structures dérivées de Dawson ne permettant pas l'optimisation par DFT. Ces quatre structures ont été choisies car nous possédons leurs valeurs de $^{\text{TW}}\text{CCS}$ pour les ions sans contre-ion TBA^+ .

Suite à l'étude réalisée sur les POM standards, nous avons optimisé ces quatre structures par DFT avec la fonctionnelle $\omega\text{B97X-D}$ et la base de Pople 6-31G(d). Nous avons également calculé les charges partielles issues du potentiel électrostatique (ESP) avec la méthode d'ajustement de la charge HLYGat pour réaliser les calculs ultérieurs de CCS par la méthode des trajectoires dans MOBCAL.

Nous noterons que de même qu'avec les POM standards, nous obtenons une petite fréquence imaginaire pour les structures $\mathbf{K}_{\text{Si}}[\mathbf{2pyr}]^{3-}$ (-16.5052 cm^{-1}), $\mathbf{K}_{\text{Sn}}[\mathbf{pyr}_2]^{4-}$ (-17.9867 cm^{-1}) et $\mathbf{K}_{\text{Sn}}[\mathbf{tpy}]^{4-}$ (-6.7242 cm^{-1}). Ici aussi, nous avons ignoré ces fréquences imaginaires et considéré la géométrie finale obtenue comme correcte.

La figure X.1 montre les quatre structures de POM hybrides obtenues après l'optimisation par DFT avec le logiciel Gaussian.

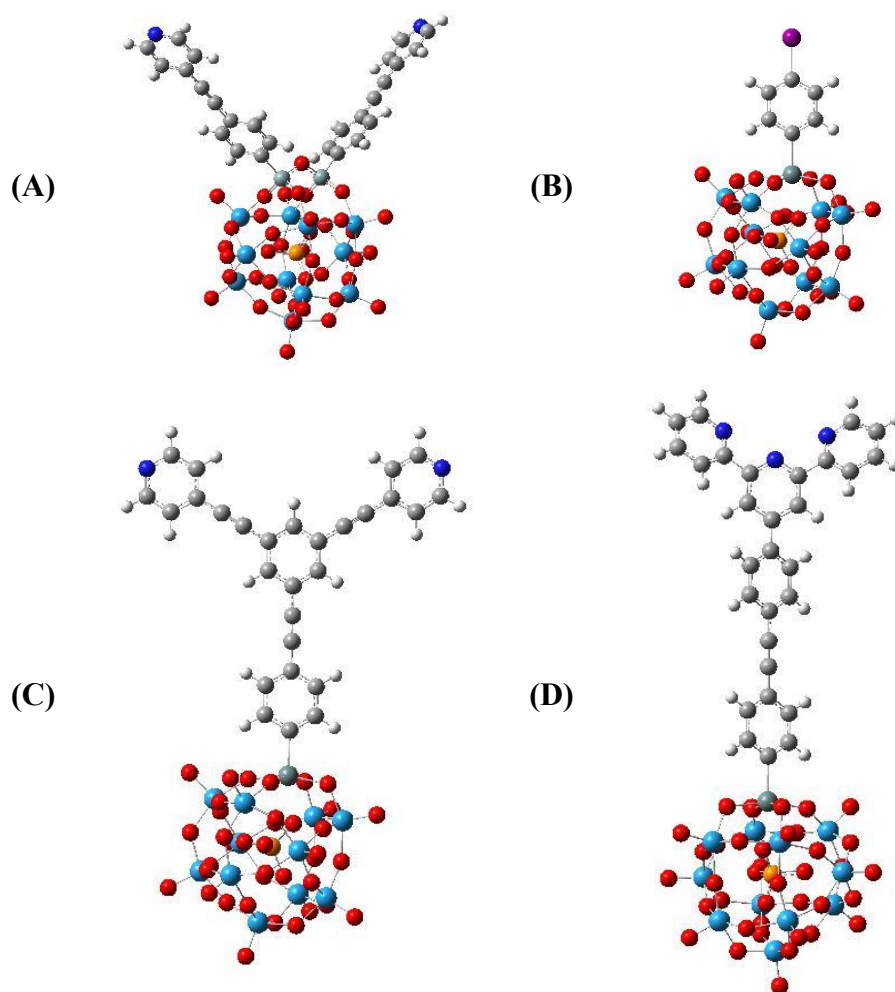


Figure X.1 : Représentation *balls and sticks* après optimisation DFT (fonctionnelle ω B97x-D et base 6-31G(d)) des quatre structures POM hybrides (A) $\text{K}_{\text{Si}}[2\text{pyr}]^{3-}$ (B) $\text{K}_{\text{Sn}}[\text{I}]^{4-}$ (C) $\text{K}_{\text{Sn}}[\text{pyr}_2]^{4-}$ (D) $\text{K}_{\text{Sn}}[\text{tpy}]^{4-}$. Rouge : Oxygène, bleu : tungstène, gris : carbones, gris bleu : Silicium, Gris foncé : étain, blanc : hydrogène ; bleu foncé : azote ; violet : iode.

II. Modélisation des auto-assemblages $\text{K}_{\text{Si}}[2\text{pyr}]+\text{PdCl}_2$ de différentes stœchiométries

II.1. Optimisation de la partie auto-assemblée

L'optimisation de structures auto-assemblées comme $[(\text{K}_{\text{Si}}[2\text{pyr}])_2 \cdot (\text{PdCl}_2)]^{6-}$, $[(\text{K}_{\text{Si}}[2\text{pyr}])_3 \cdot (\text{PdCl}_2)_3]^{6-}$ et $[(\text{K}_{\text{Si}}[2\text{pyr}])_4 \cdot (\text{PdCl}_2)_4]^{6-}$ n'est pas possible au même niveau de théorie à cause du nombre trop important d'atomes et de l'état de charge élevé de ces trois structures. Nous avons cependant trouvé une solution à cette problématique, dont la démarche est détaillée ci-dessous.

Nous avons dans un premier temps modélisé séparément le complexe de coordination avec le palladium, à partir d'une « branche » linéaire similaire à celle du POM, avec un silicium

raccordé à un cycle benzylique suivi d'une fonction alcyne et d'une fonction pyridine. Le silicium est également fixé à trois méthyle afin de respecter sa valence. Nous avons ensuite ajouté le cation métallique PdCl₂ sur l'azote de la pyridine, un second ligand (C₁₃H₈N)Si(CH₃)₃. La figure X.2 montre le complexe de coordination suite à l'optimisation DFT avec la fonctionnelle ωB97x-D et la base de Pople 6-31G(d).

Nous pouvons voir que cette structure optimisée conserve une forme très linéaire, avec un angle de 179.66° entre les atomes Si-Pd-Si. Cette valeur étant très proche de 180°, nous en avons déduit que les deux parties ramifiées du POM avec le PdCl₂ était linéaire, et nous avons donc ajusté l'angle de liaison Si-Pd-Si à exactement 180° pour la suite.

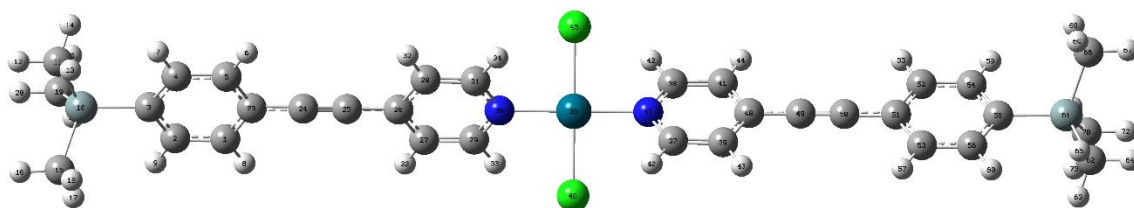


Figure X.2 : Représentation *balls and sticks* après optimisation DFT (fonctionnelle ωB97x-D et base 6-31G(d)) de la structure linéaire (CH₃)₃Si(C₁₃H₈N)(PdCl₂)(C₁₃H₈N)Si(CH₃)₃. Gris bleu : silicium ; gris foncé : carbone ; blanc : hydrogène ; bleu : azote ; turquoise : palladium ; vert : chlore.

Dans un deuxième temps, nous avons comparé les distances d_{Si-N} des deux ramifications du POM **K_{Si}[2pyr]** et les deux distances d_{Si-N} des deux ramifications dans le complexe de coordination (tableau X.1).

Tableau X.1 : Comparaison des distances d_{Si-N} (Å) observées sur les deux ramifications de la structure POM **K_{Si}[2pyr]** et sur les deux parties de la branche (CH₃)₃Si(C₁₃H₈N)(PdCl₂)(C₁₃H₈N)Si(CH₃)₃.

Distance d _{Si-N}	
d _{Si-N} POM (1) (Å)	11.577
d _{Si-N} POM (2) (Å)	11.577
d _{Si-N} complexe Pd (1) (Å)	11.570
d _{Si-N} complexe Pd (2) (Å)	11.570

Nous avons observé une très faible différence (0.007 Å) entre les distances d_{Si-N} dans le POM **K_{Si}[2pyr]** et dans le complexe de coordination. Nous avons donc considéré que l'optimisation DFT ne modifie pas la structure des ramifications Si-(C₁₃H₈N), quel que soit les groupements se trouvant à leurs extrémités.

En plus de ces vérifications géométriques, nous avons également étudié l'effet de la présence du POM ou du palladium sur les charges ESP calculées, puisque nous les utilisons pour les calculs de CCS théoriques.

Nous avons donc comparé les charges ESP des vingt-trois atomes Si(C₁₃H₈N) de la partie ramifiée du POM **K_{Si}[2pyr]** et dans le complexe de coordination. Pour cela, nous avons calculé la valeur absolue de la différence entre les charges atomiques ESP de ses vingt-trois atomes Si(C₁₃H₈N) des ramifications du POM et des ligands du complexe de coordination (figure X.3).

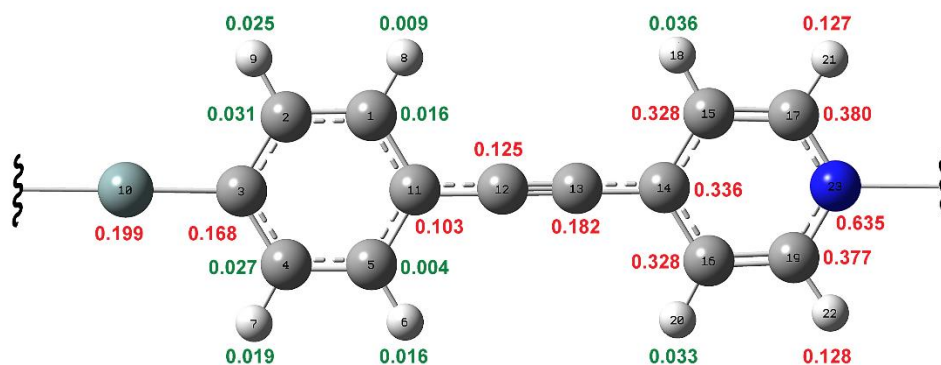


Figure X.3 : Valeurs absolues des différences de charges atomiques ESP entre les ramifications du POM **K_{Si}[2pyr]** et celles obtenues pour le complexe de coordination (CH₃)₃Si(C₁₃H₈N)(PdCl₂)(C₁₃H₈N)Si(CH₃)₃. . Rouge : ΔESP > 0.04 ; Vert : ΔESP < 0.04.

Nous pouvons voir une différence plus élevée des charges ESP pour le silicium et le premier carbone du cycle benzylique qui lui est attaché. Cela s'explique par la différence des groupements liés au silicium (le POM dans le cas de **K_{Si}[2pyr]** et les trois méthyles dans le cas de la branche). De même, à l'autre extrémité, nous constatons des différences de charges atomiques ESP élevées sur les atomes du cycle pyridine et la fonction alcyne : c'est l'influence du cation PdCl₂ dans le cas de la branche.

En revanche, nous pouvons voir que les huit atomes centraux du cycle benzylique ne subissent que de très faibles variations de la charge atomique ESP, avec des différences absolues inférieures à 0.04 entre les atomes du POM et de la branche. La présence du POM ou du cation métallique influence peu ces charges atomiques ESP.

Fort de ces observations, nous avons décidé d'utiliser pour les calculs de ^{TJ}CCS des structures auto-assemblées de **K_{Si}[2pyr]** + PdCl₂, les charges ESP du POM pour les atomes proches du POM et les charges du complexe de coordination pour les atomes proches du palladium, comme décrit dans la figure X.4.

Nous avons de plus uniformisé les charges ESP provenant des carbones et hydrogènes des cycles aromatiques, leurs valeurs étant relativement proches (ΔESP < 0.008 au maximum) afin

de ne pas être gêné par des problèmes d'isomérisie des cycles aromatiques. Nous avons donc en conséquence arrondi toutes les valeurs des charges ESP à la troisième décimale.

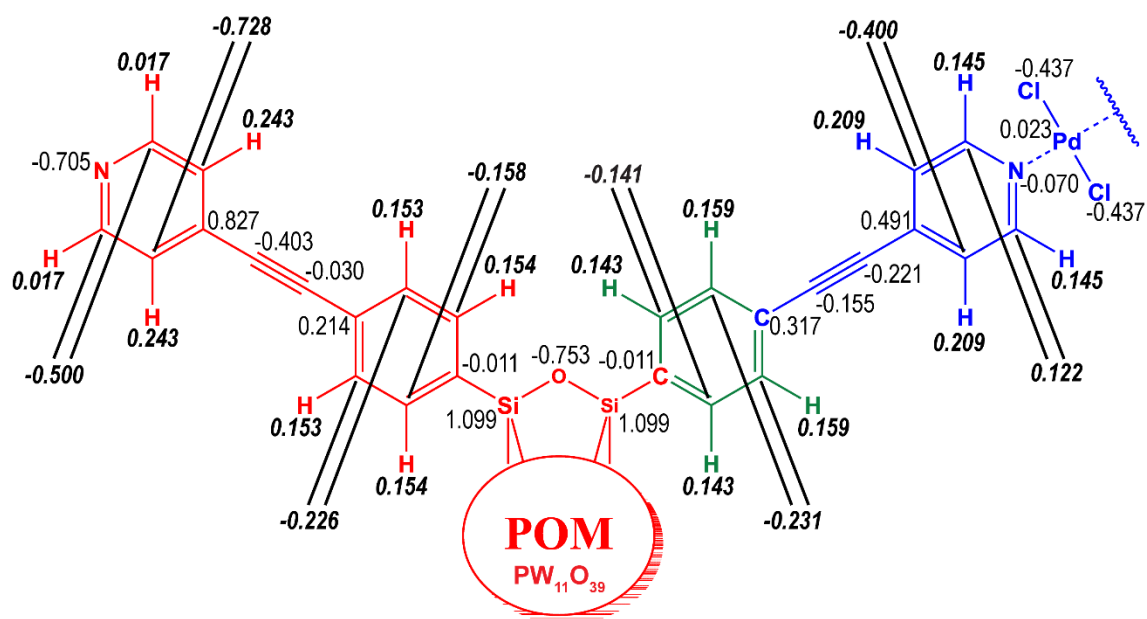


Figure X.4 : Récapitulatif des charges ESP qui seront utilisées pour les calculs MOBCAL. Gras italique : moyenne des charges ESP des deux atomes symétriques. Rouge : charges ESP issues du POM $\mathbf{K}_{\text{Si}}[\mathbf{2pyr}]$ seul. Bleu : charges ESP issues de la branche seule. Vert : moyenne des charges ESP issues de la branche et du POM.

II.2. Création des structures auto-assemblées

Une fois les charges ESP estimées, et les structures du POM hybride $\mathbf{K}_{\text{Si}}[\mathbf{2pyr}]$ et du complexe de coordination formant les branches $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N})(\text{PdCl}_2)(\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N})\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, nous avons construit les auto-assemblages de stœchiométrie $[(\mathbf{K}_{\text{Si}}[\mathbf{2pyr}])_2 \cdot (\text{PdCl}_2)]$, $[(\mathbf{K}_{\text{Si}}[\mathbf{2pyr}])_3 \cdot (\text{PdCl}_2)_3]$ et $[(\mathbf{K}_{\text{Si}}[\mathbf{2pyr}])_4 \cdot (\text{PdCl}_2)_4]$.

Pour cela, nous avons utilisé le logiciel UCSF Chimera, un logiciel libre de modélisation moléculaire, et en particulier l'une de ses fonctions *Ensemble Match* permettant de superposer deux structures entre elles et de calculer le RMSD (*Root-Mean-Square Deviation*) de leurs coordonnées atomiques.

Généralement, ce RMSD est utilisé en bio-informatique afin de mesurer la distance moyenne entre les superpositions des atomes de protéines afin d'établir une mesure quantitative de la similarité entre plusieurs structures protéiques. En biologie structurale, il est établi qu'une valeur élevée de RMSD (supérieure à 1 Å) indique une mauvaise superposition de structures tandis qu'une valeur faible (inférieure à 1 Å) indique une bonne superposition de structure.

Dans notre cas, nous avons superposé les vingt-trois atomes de la partie organique du POM avec un ligand du complexe de coordination puis éliminé les vingt-trois atomes en double du POM. La superposition de la branche sur le POM s'avère être particulièrement efficace, avec un RMSD très faible de 0.053 Å.

Une fois obtenue une première combinaison du POM hybride et du complexe de coordination, nous avons répété cette opération de façon à obtenir une structure de stœchiométrie $[(\text{KSi}[\mathbf{2pyr}])_2 \cdot (\text{PdCl}_2)]$. Le RMSD lors de l'ajout du deuxième POM est lui aussi très faible, de 0.031 Å.

Nous avons continué ainsi jusqu'à obtenir les auto-assemblages de stœchiométrie $[(\text{KSi}[\mathbf{2pyr}])_3 \cdot (\text{PdCl}_2)_3]$ et $[(\text{KSi}[\mathbf{2pyr}])_4 \cdot (\text{PdCl}_2)_4]$. De manière générale, nous avons constaté un RMSD de 0.053 Å lors de l'ajout d'une branche sur un POM, et de 0.031 Å lors de l'ajout d'un POM sur une branche.

Les structures ainsi formées n'étant pas des cycles fermés, nous avons effectué des rotations de manière à placer toutes les paires d'atomes de Si dans un même plan et former un triangle (figure X.5) ou un carré.

La figure X.5 montre le cheminement utilisé pour créer les structures auto-assemblées. Nous montrons ici l'exemple pour la création de l'auto-assemblage $[(\text{KSi}[\mathbf{2pyr}])_3 \cdot (\text{PdCl}_2)_3]$. L'alignement des structures se faisant dans un plan, nous avons uniquement modifié les angles O-Si-C (encart de la figure X.5, valeur de départ d'environ 107°). Les angles Si-O-Si, d'environ 121° n'ont pas été modifiés.

Pour la stœchiométrie $[(\text{KSi}[\mathbf{2pyr}])_3 \cdot (\text{PdCl}_2)_3]$, nous avons ainsi modifié les angles O-Si-C uniformément à environ 90°, de façon à avoir une géométrie finale triangulaire (figure X.6 (A)).

Pour la stœchiométrie $[(\text{KSi}[\mathbf{2pyr}])_4 \cdot (\text{PdCl}_2)_4]$, nous avons ainsi modifié les angles O-Si-C uniformément à environ 105°, de façon à avoir une géométrie finale carrée (figure X.6 (B)).

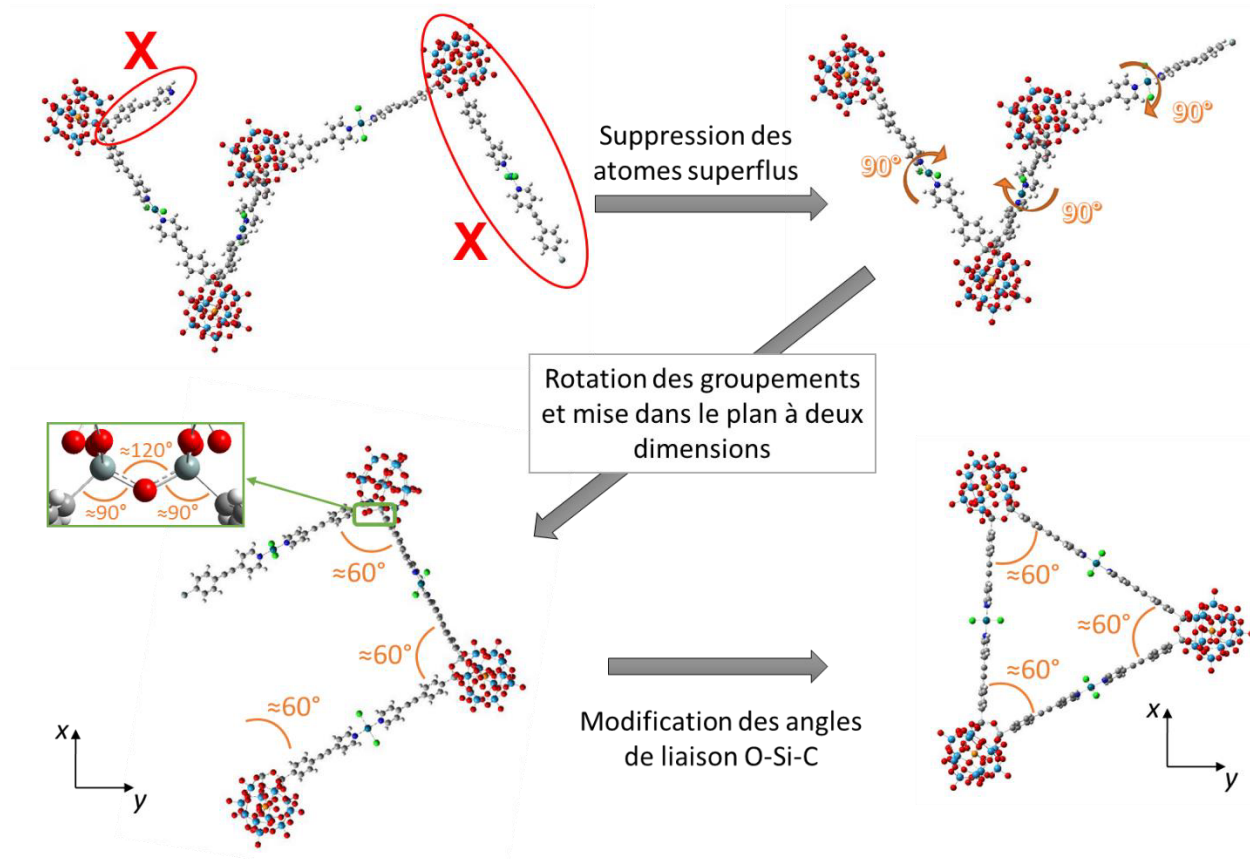


Figure X.5 : Etapes générales utilisées pour créer la structure auto-assemblée $[(\text{KSi}[\text{2pyr}])_3 \cdot (\text{PdCl}_2)_3]$. Le principe est identique pour la structure auto-assemblée $[(\text{KSi}[\text{2pyr}])_4 \cdot (\text{PdCl}_2)_4]$.

La figure X.6 récapitule schématiquement chaque angle modifié (couleur bleu) sur le POM auto-assemblé triangulaire $[(\text{KSi}[\text{2pyr}])_3 \cdot (\text{PdCl}_2)_3]$ et sur le POM auto-assemblé carré $[(\text{KSi}[\text{2pyr}])_4 \cdot (\text{PdCl}_2)_4]$.

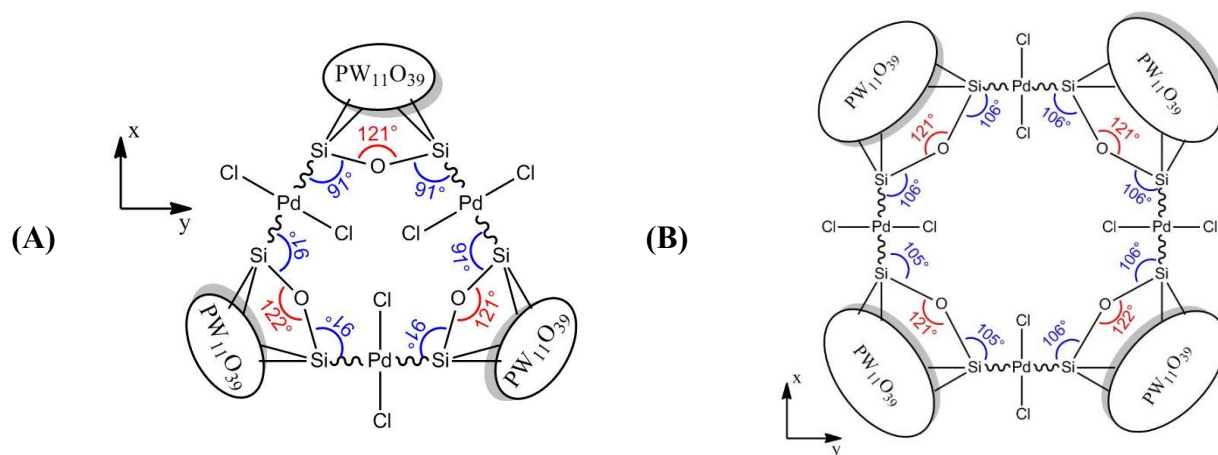


Figure X.6 : Schéma représentant les valeurs d'angles appliquée (bleu) au ramification au sein des structures (A) $[(\text{KSi}[\text{2pyr}])_3 \cdot (\text{PdCl}_2)_3]^9-$ et (B) $[(\text{KSi}[\text{2pyr}])_4 \cdot (\text{PdCl}_2)_4]^{12-}$. Rouge : angles Si-O-Si non modifiés.

En parallèle, nous avons également conservé les structures POM auto-assemblées ouvertes, et avons créé une gamme de trois isomères ouverts de stœchiométrie $[(\text{KSi}[\text{2pyr}])_3 \cdot (\text{PdCl}_2)_3]$ et

$[(\text{KSi}[\text{2pyr}])_4 \cdot (\text{PdCl}_2)_4]$ selon différents angles afin de voir l'impact de la rotation sur la CCS théorique (tableau X.3). Notre objectif est ainsi de comparer les $^{\text{TJ}}\text{CCS}$ de ces structures ouvertes et refermées, afin d'établir s'il est possible de les différencier grâce aux calculs MOBCAL.

III. Calculs des sections efficaces de collision théoriques des polyoxométallates hybrides et auto-assemblés et comparaisons aux $^{\text{TW}}\text{CCS}$ mesurées.

Suite à la modélisation des différentes structures de POM hybrides ou auto-assemblées, nous avons ajouté les charges ESP comme calculées précédemment afin d'obtenir les fichiers d'entrée MOBCAL.

Nous avons ensuite calculé les $^{\text{TJ}}\text{CCS}$ des différentes structures hybrides et auto-assemblées avec le logiciel MOBCAL. Cependant, les structures POM hybrides et auto-assemblées possèdent des atomes d'étain Sn et de palladium Pd non décrits dans le code source de MOBCAL.

L'optimisation des paramètres atomiques issus de l'UFF pour le molybdène et le tungstène ayant été réalisé sur les structures de POM standards dans le chapitre VI, nous sommes repartis de ces résultats pour ajouter les paramètres atomiques des atomes d'étain et de palladium.

Nous avons obtenu des facteurs multiplicatifs sur les valeurs de Lennard Jones de l'UFF de 1.26 dans l'hélium et de 2.00 dans l'azote pour le molybdène et le tungstène. Le palladium et l'étain étant tout deux des métaux comme le molybdène et le tungstène, et de la cinquième période comme le molybdène, nous avons donc incorporé ces deux atomes dans le code source de MOBCAL à partir des paramètres de Lennard Jones de l'UFF¹ avec le même facteur multiplicatif de 2.00 que le molybdène ou le tungstène. Les atomes halogénés (chlore et iode dans notre cas) ont quant à eux déjà été incorporés dans le code source de MOBCAL par Campuzano en 2012².

Le tableau X.2 récapitule les $^{\text{TJ}}\text{CCS}$ obtenues avec l'hélium et l'azote sur les structures hybrides ainsi que les $^{\text{TW}}\text{CCS}$ obtenues par analyse TWIMS-MS.

Tableau X.2 : Récapitulatif des ^{TJ}CCS obtenues dans l'hélium et l'azote sur les structures hybrides et hybrides auto-assemblées, ainsi que les ^{TW}CCS obtenues par analyse TWIMS-MS.

Ion étudié	$^{TJ}CCS(He)$ (Å^2)	$^{TW}CCS(N_2 \rightarrow He)$ (Å^2)	Différence (Å^2)	$^{TJ}CCS(N_2)$ (Å^2)	$^{TW}CCS(N_2 \rightarrow N_2)$ (Å^2)	Différence (Å^2)
$K_{Sn}[I]^{4-}$	260	219	41	442	438	4
$K_{Sn}[pyr]^{4-}$	Erreur	238	-	463	545	82
$K_{Sn}[tpy]^{4-}$	Erreur	309	-	561	549	12
$K_{Si}[2pyr]^{3-}$	290	266	34	472	451	21

Si l'on compare les ^{TJ}CCS des POM hybrides au ^{TW}CCS expérimentales, nous pouvons voir que les $^{TJ}CCS(He)$ sont toutes supérieures au $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow He)$, avec des différences de 41 Å^2 pour l'ion $K_{Sn}[I]^{4-}$ et 34 Å^2 pour l'ion $K_{Si}[2pyr]^{3-}$. Les calculs de $^{TJ}CCS(He)$ sur les ions $K_{Sn}[pyr]^{4-}$ et $K_{Sn}[tpy]^{4-}$ ont échoué (message d'erreur suite au calcul de la conservation de l'énergie).

Dans l'azote, nous obtenons des $^{TJ}CCS(N_2)$ similaires au $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow N_2)$ avec des différences plus faibles, allant de 4 à 21 Å^2 . Les écarts entre les $^{TJ}CCS(N_2)$ et les $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow N_2)$ varient ainsi de 4 Å^2 pour l'ion $K_{Sn}[I]^{4-}$ ($^{TJ}CCS(N_2)$ 442 Å^2), 11 Å^2 pour l'ion $K_{Sn}[pyr]^{4-}$ ($^{TJ}CCS(N_2)$ 463 Å^2), 12 Å^2 pour l'ion $K_{Sn}[tpy]^{4-}$ ($^{TJ}CCS(N_2)$ 561 Å^2) et 21 Å^2 pour l'ion $K_{Si}[2pyr]^{3-}$ ($^{TJ}CCS(N_2)$ 472 Å^2).

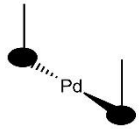
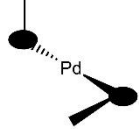
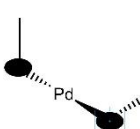
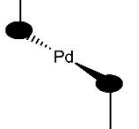
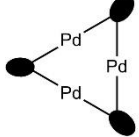
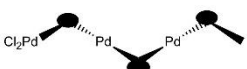
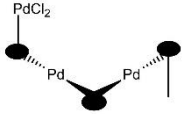
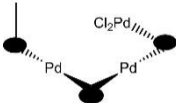
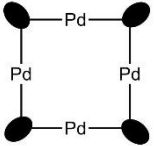
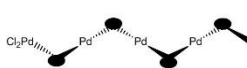
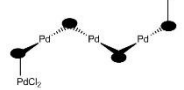
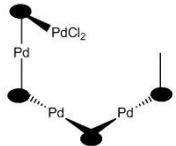
L'écart de 82 Å^2 pour l'ion $K_{Sn}[pyr]^{4-}$ entre les $^{TJ}CCS(N_2)$ et les $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow N_2)$ est considéré comme aberrant.

Ces écarts plus faibles entre les $^{TJ}CCS(N_2)$ et les $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow N_2)$ par rapport aux résultats obtenus dans l'hélium peuvent provenir de nombreux facteurs. Du côté computationnel, cela peut être dû aux paramètres incorporés dans le logiciel MOBCAL, mais aussi aux géométries ou aux charges obtenues après optimisation. Du côté expérimental, les intervalles de confiance à 90% obtenus à partir des étalonnages donnaient des $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow He)$ et $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow N_2)$ avec une marge de 12 à 17 Å^2 et 10 à 12 Å^2 respectivement.

Cependant, les différences de CCS observées sont plus faibles dans l'azote que dans l'hélium, ce qui laisse penser que les valeurs déterminées dans l'azote sont mieux corrélées que les valeurs déterminées dans l'hélium.

Le tableau X.3 montre les structures auto-assemblées modélisées $[(K_{Si}[2pyr])_2 \cdot (PdCl_2)_1]$, $[(K_{Si}[2pyr])_3 \cdot (PdCl_2)_3]$ et $[(K_{Si}[2pyr])_4 \cdot (PdCl_2)_4]$ selon différents isomères, et les ^{TJ}CCS théoriques obtenues dans l'hélium et l'azote sur ces structures. Le premier isomère correspond à la structure attendue.

Tableau X.3 : Représentation de Cram des quatre auto-assemblages de stœchiométrie $[(\text{Ksi}[2\text{pyr}])_2 \cdot (\text{PdCl}_2)_1]$, $[(\text{Ksi}[2\text{pyr}])_3 \cdot (\text{PdCl}_2)_3]$ et $[(\text{Ksi}[2\text{pyr}])_4 \cdot (\text{PdCl}_2)_4]$. L'isomère 1 correspond à la structure attendue. Les valeurs de $^{\text{TW}}\text{CCS}$ expérimentales et de $^{\text{TJ}}\text{CCS}$ calculées pour chaque structure sont indiquées. Rouge : valeurs calculées considérées comme aberrantes ou ayant échouées. * valeurs de $^{\text{TW}}\text{CCS}$ de l'ion $[(\text{Ksi}[2\text{pyr}])_4 \cdot (\text{PdCl}_2)_4, \text{TBA}]^{11-}$.

Structure	Isomère 1 (attendu)	Isomère 2	Isomère 3	Isomère 4
$[(\text{Ksi}[2\text{pyr}])_2 \cdot (\text{PdCl}_2)_1]$ $^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{He})} : 522 \text{ \AA}^2$ $^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2)} : 890 \text{ \AA}^2$	 $^{\text{TJ}}\text{CCS}(\text{He}) : 570 \text{ \AA}^2$ $^{\text{TJ}}\text{CCS}(\text{N}_2) : 903 \text{ \AA}^2$	 $^{\text{TJ}}\text{CCS}(\text{He}) : 570 \text{ \AA}^2$ $^{\text{TJ}}\text{CCS}(\text{N}_2) : 900 \text{ \AA}^2$	 $^{\text{TJ}}\text{CCS}(\text{He}) : 571 \text{ \AA}^2$ $^{\text{TJ}}\text{CCS}(\text{N}_2) : 900 \text{ \AA}^2$	 $^{\text{TJ}}\text{CCS}(\text{He}) : 570 \text{ \AA}^2$ $^{\text{TJ}}\text{CCS}(\text{N}_2) : 905 \text{ \AA}^2$
$[(\text{Ksi}[2\text{pyr}])_3 \cdot (\text{PdCl}_2)_3]$ $^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{He})} : 748 \text{ \AA}^2$ $^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2)} : 1294 \text{ \AA}^2$	 $^{\text{TJ}}\text{CCS}(\text{He}) : 829 \text{ \AA}^2$ $^{\text{TJ}}\text{CCS}(\text{N}_2) : 1254 \text{ \AA}^2$	 $^{\text{TJ}}\text{CCS}(\text{He}) : 890 \text{ \AA}^2$ $^{\text{TJ}}\text{CCS}(\text{N}_2) : 1337 \text{ \AA}^2$	 $^{\text{TJ}}\text{CCS}(\text{He}) : 655 \text{ \AA}^2$ $^{\text{TJ}}\text{CCS}(\text{N}_2) : 1335 \text{ \AA}^2$	 $^{\text{TJ}}\text{CCS}(\text{He}) : 475 \text{ \AA}^2$ $^{\text{TJ}}\text{CCS}(\text{N}_2) : 1340 \text{ \AA}^2$
$[(\text{Ksi}[2\text{pyr}])_2 \cdot (\text{PdCl}_2)_4]^*$ $^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{He})} : 1035 \text{ \AA}^2$ $^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2)} : 1717 \text{ \AA}^2$	 $^{\text{TJ}}\text{CCS}(\text{He}) : 1120 \text{ \AA}^2$ $^{\text{TJ}}\text{CCS}(\text{N}_2) : 1524 \text{ \AA}^2$	 $^{\text{TJ}}\text{CCS}(\text{He}) : 1175 \text{ \AA}^2$ $^{\text{TJ}}\text{CCS}(\text{N}_2) : \text{Erreur}$	 $^{\text{TJ}}\text{CCS}(\text{He}) : 1164 \text{ \AA}^2$ $^{\text{TJ}}\text{CCS}(\text{N}_2) : \text{Erreur}$	 $^{\text{TJ}}\text{CCS}(\text{He}) : 38 \text{ \AA}^2$ $^{\text{TJ}}\text{CCS}(\text{N}_2) : 48 \text{ \AA}^2$

Nous obtenons des $^{\text{TJ}}\text{CCS}(\text{He})$ et des $^{\text{TJ}}\text{CCS}(\text{N}_2)$ identiques (respectivement 570 \AA^2 et 900 \AA^2 environ) pour les quatre isomères de stœchiométrie $[(\text{Ksi}[2\text{pyr}])_2 \cdot (\text{PdCl}_2)_1]$. Ces dernières sont supérieures aux $^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{He})}$ de 48 \AA^2 et $^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2)}$ d'environ 12 \AA^2 . Nous voyons ici aussi que les $^{\text{TJ}}\text{CCS}(\text{N}_2)$ et $^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2)}$ sont beaucoup plus proches l'une de l'autre que les valeurs hélium. Les valeurs identiques de $^{\text{TJ}}\text{CCS}(\text{He})$ et de $^{\text{TJ}}\text{CCS}(\text{N}_2)$ ne nous permettent pas d'établir quelle conformation est adoptée en solution pour l'ion $[(\text{Ksi}[2\text{pyr}])_2 \cdot (\text{PdCl}_2)_1]^{6-}$.

Pour l'ion $[(\text{Ksi}[2\text{pyr}])_3 \cdot (\text{PdCl}_2)_3]^{9-}$, nous obtenons également un biais systématique de la $^{\text{TJ}}\text{CCS}(\text{He})$, avec une valeur de 81 \AA^2 plus élevée que la $^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{He})}$. La $^{\text{TJ}}\text{CCS}(\text{He})$ du premier isomère linéaire est largement supérieure (890 \AA^2) tandis que les valeurs obtenues pour les deux autres isomères linéaires semblent aberrantes (655 \AA^2 et 475 \AA^2). La comparaison des $^{\text{TJ}}\text{CCS}(\text{He})$ de la structure triangulaire attendue est donc beaucoup plus proche de la valeur de $^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{He})}$.

Si l'on observe à présent les valeurs de CCS dans l'azote, nous pouvons voir une $^{\text{TJ}}\text{CCS}(\text{N}_2)$ de 1254 \AA^2 pour la structure triangulaire, plus proche de la $^{\text{TW}}\text{CCS}_{(\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2)}$ expérimentales (1294 \AA^2) que celle des trois isomères linéaires (1337 \AA^2 en moyenne). Nous noterons

également que les ${}^{\text{TJ}}\text{CCS}(\text{N}_2)$ des trois isomères linéaires semblent plus cohérentes que les ${}^{\text{TJ}}\text{CCS}(\text{He})$.

La ${}^{\text{TJ}}\text{CCS}(\text{He})$ de la stœchiométrie $[(\text{KSi}[\mathbf{2pyr}])_4(\text{PdCl}_2)_4]$ carrée (1120 \AA^2) présente également un biais positif systématique par rapport à la ${}^{\text{TW}}\text{CCS}(\text{N}_2 \rightarrow \text{He})$ expérimentale appartenant à l'ion $[(\text{KSi}[\mathbf{2pyr}])_4(\text{PdCl}_2)_4, \text{TBA}]^{11-}$ (1035 \AA^2). De plus, la différence entre la ${}^{\text{TJ}}\text{CCS}(\text{He})$ et la ${}^{\text{TW}}\text{CCS}(\text{N}_2 \rightarrow \text{He})$ est plus élevée pour les deux isomères linéaires (140 \AA^2 et 129 \AA^2) que pour la structure carrée (85 \AA^2).

Nous avons obtenu une ${}^{\text{TJ}}\text{CCS}(\text{N}_2)$ de 1524 \AA^2 pour la stœchiométrie $[(\text{KSi}[\mathbf{2pyr}])_4(\text{PdCl}_2)_4]$ carrée. Cette ${}^{\text{TJ}}\text{CCS}(\text{N}_2)$ est du même ordre de grandeur mais inférieure à la ${}^{\text{TW}}\text{CCS}(\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2)$ expérimentale de l'ion $[(\text{KSi}[\mathbf{2pyr}])_4(\text{PdCl}_2)_4, \text{TBA}]^{11-}$ (1717 \AA^2). La différence d'état de charge et la présence du contre-ion TBA^+ sur cet ion peuvent cependant expliquer cette différence de CCS. Les calculs de ${}^{\text{TJ}}\text{CCS}(\text{N}_2)$ sur les trois isomères ouverts n'ont pas aboutis ou sont aberrants et ne nous permettent pas d'établir de comparaison avec la structure fermée et ces trois isomères ouverts.

Les résultats théoriques obtenus pour les auto-assemblages ne nous ont pas permis d'établir l'isomérisation du complexe de coordination $[(\text{KSi}[\mathbf{2pyr}])_2(\text{PdCl}_2)_1]$. Nous avons cependant pu mettre en évidence un biais systématique sur les valeurs de ${}^{\text{TJ}}\text{CCS}(\text{He})$ pouvant provenir d'une mauvaise définition des paramètres atomiques dans le code source hélium.

En revanche, les valeurs plus proches entre les ${}^{\text{TW}}\text{CCS}$ et les ${}^{\text{TJ}}\text{CCS}$ des isomères triangle et carré contrairement à celles des isomères linéaires, nous permettent de dire que les structures fermées sont très certainement celles observées.

Références

- (1) Rappe, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard, W. A.; Skiff, W. M. UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (25), 10024–10035.
- (2) Campuzano, I.; Bush, M. F.; Robinson, C. V.; Beaumont, C.; Richardson, K.; Kim, H.; Kim, H. I. Structural Characterization of Drug-like Compounds by Ion Mobility Mass Spectrometry: Comparison of Theoretical and Experimentally Derived Nitrogen Collision Cross Sections. *Anal. Chem.* **2012**, *84* (2), 1026–1033.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse sur l'étude d'auto-assemblages de polyoxométallates hybrides organiques-inorganiques par spectrométrie de mobilité ionique couplée à la spectrométrie de masse a permis de proposer une nouvelle gamme d'étalons POM standards pour la spectrométrie de mobilité ionique et de caractériser une série de POM hybrides et de complexe de coordination de différentes stoechiométries en présence de cations métalliques.

La première partie de ce travail de thèse a été consacrée à l'étude des polyoxométallates standards par MS, IMS-MS et chimie computationnelle.

Les analyses ESI MS ont permis conduit à choisir une série d'ions issu des POM standards avec ou sans contre-ion(s) TBA⁺ à des états de charge compris entre 1- et 5-. Nous avons également mis en évidence des ions POM avec des contre ions H⁺ ou C₄H₉⁺ provenant de la fragmentation de contre-ion TBA⁺, par une série d'expériences MS/MS.

Ces analyses se sont de plus montrées très reproductibles d'un appareil à l'autre, avec l'observation des mêmes ions sur les spectres de masse des trois appareils Synapt G2 HDMS, Agilent 6560 ESI-IMS-Q-TOF et Tofwerk ESI-IMS-TOF.

Nous avons pu déterminer à partir des temps de dérive à différentes valeurs de champs électriques, les ^{DT}CCS(He) et ^{DT}CCS(N₂) par analyses IMS-MS en mode d'ionisation *electrospray* négatif des ions issus de six isopolyoxométallates ou hétéropolyoxométallates TBA₂Mo₆O₁₉, TBA₄W₁₀O₃₂, TBA₃PMo₁₂O₄₀, TBA₃PW₁₂O₄₀, TBA₆P₂W₁₈O₆₂ et TBA₉P₂Nb₃W₁₅O₆₂. Nous avons pu établir la présence de corrélation des ^{DT}CCS en fonction de l'augmentation du nombre de contre-ion TBA⁺ sur la molécule POM. Il a également été mis en évidence que l'état de charge avait un effet important sur les valeurs de ^{DT}CCS. Les comparaisons des ^{DT}CCS(N₂) en fonction des ^{DT}CCS(He) a mis en évidence l'existence de corrélations différentes selon l'état de charge des ions POM.

Les calculs par DFT sur les structures POM standards ont permis d'optimiser les structures isopolyoxométallates de Lindqvist Mo₆O₁₉, et hétéropolyoxométallates de Keggin PW₁₂O₄₀ et PMo₁₂O₄₀, seules ou avec un contre-ion TBA⁺. Nous avons pu montrer que la fonctionnelle ωB97x-D et la base de Pople 6-31G(d) étaient des choix adaptés pour les optimisations DFT, et que les structures optimisées différaient peu des structures cristallines pour le POM seul. La position du cation TBA⁺ se retrouve elle modifiée lors de l'optimisation.

Le calcul de ^{TJ}CCS avec différents types de charge atomiques (Mulliken, NPA, ESP, APT) a montré que la ^{TJ}CCS variaient très peu et nous avons donc privilégié les charges ESP pour les calculs de CCS théoriques.

Nous avons incorporé de nouveaux paramètres de Lennard Jones pour les atomes de molybdène et de tungstène dans les calculs de CCS théoriques par la méthode des trajectoires de MOBCAL dans l'hélium et azote. Ces nouveaux paramètres de Lennard Jones ont été obtenus par application d'un facteur multiplicatif sur les potentiels extrait de l'UFF permettant d'obtenir par calculs des valeurs de ^{TJ}CCS proches de ^{DT}CCS pour les structures de POM sans contre-ion TBA^+ optimisées par DFT. Nous avons obtenu des facteurs multiplicatifs sur ces potentiels de 1.26 dans l'hélium et 2.00 dans l'azote.

Le test de ces nouveaux paramètres sur quatre structures optimisées $[Mo_6O_{19},TBA]^-$, $PMo_{12}O_{40}^{3-}$, $[PMo_{12}O_{40},TBA]^{2-}$ et $[PW_{12}O_{40},TBA]^{2-}$ a montré des erreurs relatives de 2.3 % entre les $^{TJ}CCS(He)$ et les $^{DT}CCS(He)$ et de 1.6 % entre les $^{TJ}CCS(N_2)$ et les $^{DT}CCS(N_2)$.

Des analyses TWIMS-MS nous ont permis d'évaluer la qualité de différents étalonnages réalisés à partir des valeurs de $^{DT}CCS(N_2)$ et $^{DT}CCS(He)$ des étalons POM comparé à des étalonnages réalisés avec la polyalanine et dextran et l'oligothymidine dT₁₀.

Les étalonnages réalisés à partir des ^{DT}CCS des POM couvrent une gamme plus large de CCS réduites (Ω') et de temps de dérive que la polyalanine et le dextran ou l'oligothymidine. La détermination des ^{TW}CCS de six ions issus du POM $TBA_9P_2Nb_3W_{15}O_{62}$ ont conduit à des erreurs relatives entre les $^{DT}CCS(N_2)$ et les $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow N_2)$ comprises entre -3.6% et -10.1% à partir de l'étalonnage polyalanine et dextran, contre -3.1% et 0.6% avec l'étalonnage POM. Les erreurs relatives entre les $^{DT}CCS(He)$ de ces ions et les $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow He)$ étaient entre 0.5% et 8.3% à partir de l'étalonnage polyalanine et dextran, 3.3 % et 12.4 % avec l'étalonnage dT₁₀ et entre 6.9% et 23.9% avec l'étalonnage POM.

Ces erreurs relatives entre les $^{DT}CCS(N_2)$ et les $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow N_2)$ des six ions de $TBA_9P_2Nb_3W_{15}O_{62}$ ont pu être diminuées à -0.4 % et entre les $^{DT}CCS(He)$ et les $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow He)$ de 0.0 % à 1.5 % en utilisant des étalonnages avec des états de charge séparés.

La deuxième partie de ce travail de thèse a consisté à étudier des polyoxométallates hybrides et des complexes de coordination polyoxométallates par spectrométrie de masse couplée à la spectrométrie de mobilité ionique.

Nous avons pu caractériser plusieurs série d'ions avec ou sans contre-ion(s) TBA⁺ provenant de différents POM hybrides sans ou avec un ou deux sites de coordination. Les analyses TWIMS-MS nous ont de plus permises de déterminer les ^{TW}CCS_(N₂→He) ou les ^{TW}CCS_(N₂→N₂) des ions POM hybrides à partir des étalonnages POM.

L'étude sur les complexes à un site de coordination en présence de cations métalliques nous a permis grâce aux analyses MS et TWIMS-MS de mettre en évidence la formation d'auto-assemblages multimériques linéaires entre les POM et le cation métalliques selon une stœchiométrie [(POM)₂·(cation)]. Nous n'avons pas observé d'auto-assemblages par ESI-MS pour la solution D_{Sn}[tpy] (10μM) + (Co(NO₃)₂) (0.5 équivalent).

En revanche nous avons observé plusieurs ions correspondant aux auto-assemblages linéaires (POM)₂·(cation) pour les trois solutions à 0,5 équivalent de cation de K_{Sn}[pyr], K_{Sn}[tpy] et D_{Sn}[pyr] (10μM) + PdCl₂.

L'augmentation non-cohérente des ^{TW}CCS pour les ions de la solution de POM K_{Sn}[tpy] en présence de Co(NO₃)₂, et la présence d'agrégats de stœchiométries [(POM)₃·(cation)₂] nous ont amené à en déduire que ce POM ne formait pas de complexes de coordination comme avec le PdCl₂.

L'étude des POM hybrides à deux sites de coordination en présence de cations métalliques a permis de mettre en évidence par MS et TWIMS-MS des auto-assemblages de différentes stœchiométries.

Ainsi, nous avons observé pour le POM K_{Si}[2pyr] en présence de PdCl₂ des complexes de coordination de stœchiométries [(POM)₂·(cation)], [(POM)₃·(cation)₃] et [(POM)₄·(cation)₄] et pour le pour le POM K_{Sn}[pyr₂] en présence de PdCl₂ des complexes de coordination de stœchiométries [(POM)₂·(cation)], [(POM)₄·(cation)₄] et [(POM)₅·(cation)₅] selon différents états de charge.

La détermination des ^{TW}CCS de ces auto-assemblages et la comparaison avec les ^{TW}CCS des POM hybrides seuls nous a permis d'établir que nous étions en présence de complexes de coordination triangulaires, carrés ou pentagonaux plutôt que d'agrégats non structurés.

La modélisation par DFT des structures de POM hybrides et des auto-assemblages de coordination [(POM)₃·(cation)₃] et [(POM)₄·(cation)₄] du POM K_{Si}[2pyr] selon différentes conformations nous ont permis de calculer leurs ^{TJ}CCS théoriques.

Pour les POM hybrides, les $^{TJ}CCS(He)$ calculées se sont toutes montrées supérieures aux $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow He)$ expérimentales, avec des différences de 24 à 41 Å². L'écart est plus faible entre les $^{TJ}CCS(N_2)$ et les $^{TW}CCS(N_2 \rightarrow N_2)$, avec des différences de 4 à 21 Å².

Pour les auto-assemblages, nous avons montré que les ^{TJ}CCS des structures auto-assemblées triangulaires et carrés étaient plus proches des ^{TW}CCS expérimentales que les structures isomères linéaires. Nous en avons déduit que ces structures triangulaires et carrés étaient donc conformes aux structures attendues.

L'aspect théorique de cette thèse pourra être complété par la comparaison des CCS théoriques avec d'autres logiciels de calculs, tels que IMos, Collision Code ou Collidoscope.

Il serait intéressant de modéliser les structures de POM standards de Dawson $P_2W_{18}O_{62}$ et $P_2Nb_3W_{15}O_{62}$ avec et sans contre-ion TBA^+ afin de comparer leur CCS expérimentales déterminées en DTIMS avec des valeurs théoriques.

La modélisation et le calcul de CCS théoriques d'autres POM hybrides provenant de structures monolacunaire de Dawson tels que $D_{Sn}(I)$, $D_{Si}(2I)$, $D_{Sn}[pyr]$, $D_{Sn}[tpy]$, $D_{Sn}[pyr_2]$ ou $D_{Si}(2tpy)$ pourra également être envisagée, afin de comparer les CCS déterminées par TWIMS-MS aux CCS théoriques.

Nous nous sommes intéressé en particulier aux auto-assemblages formés à partir de POM hybrides à deux sites de coordination $K_{Si}[2pyr]$ dans cette étude. Il serait cependant envisageable d'étudier les auto-assemblages linéaires de stœchiométries $[(POM)_2 \cdot (cation)]$ observés à partir des POM hybrides $K_{Sn}[pyr]$ et $D_{Sn}[pyr]$ en présence de $PdCl_2$ ou les auto-assemblages de stœchiométries $[(POM)_4 \cdot (cation)_4]$ et $[(POM)_5 \cdot (cation)_5]$ observés à partir du POM hybride $K_{Sn}[pyr_2]$ en présence de $PdCl_2$.

Dans le cas de ces structures complexes, la méthode de superposition développée dans le chapitre X permettrait alors de modéliser les parties séparées du POM et de la partie auto-assemblée et d'obtenir des structures fiables.

Annexes

Liste des annexes

Annexe 1 : Présentation et principe de fonctionnement de technologies IMS supplémentaires.

Annexe 2 : Historique et présentation de couplages IMS-MS expérimentaux et commerciaux.

Annexe 3 : Droites des temps de dérive des ions POM standards en fonction de $1/V$ dans l'azote (30°C et 60°C) et dans l'hélium (fragmentor 350V et 600V).

Annexe 4 : Production scientifique associée à ce travail de thèse

Annexe 1 : Présentation et principe de fonctionnement de technologies IMS supplémentaires.

I. Trapped Ion Mobility Spectrometry (TIMS)

La technologie TIMS, pour *Trapped Ion Mobility Spectrometry*, est une technique récente qui se base sur l'utilisation d'un champ électrique non-uniforme et d'une radiofréquence tout comme la cellule TWIMS¹.

La principale différence du TIMS par rapport aux autres technologies IMS provient du fait que c'est un flux de gaz tampon continu qui va entrainer les analytes d'intérêts, et le champ électrique qui va séparer les ions dans la cellule IMS (figure AI.1).

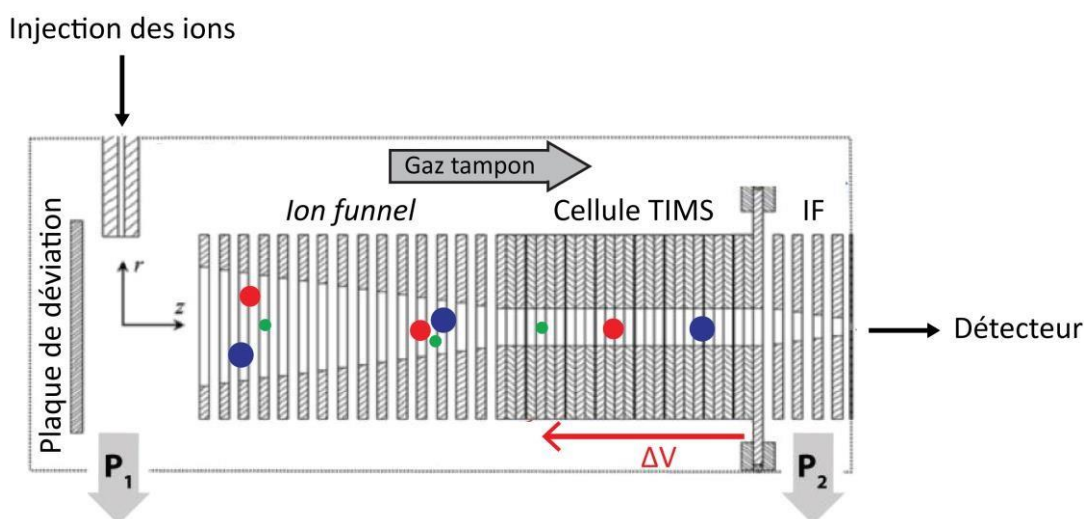


Figure AI.1 : Séparation des ions dans une cellule de mobilité ionique de type TIMS (Extrait de la thèse de Kévin Jeanne dit Fouque)².

En TIMS, les ions injectés vont d'abord être refocalisés par un *ion funnel* jusqu'à l'entrée de la cellule TIMS. Une rampe de potentiel (ΔV_{rampe}) est également appliquée sur les électrodes de la cellule TIMS, le potentiel le plus important se trouvant sur l'électrode d'entrée.

Lorsque les ions pénètrent à l'intérieur de la cellule TIMS, ils sont donc entraînés par le gaz tampon. Selon leur valeur de mobilité, les ions de différents rapports taille/charge vont alors s'immobiliser à différentes positions sur l'axe z afin de trouver un équilibre entre d'un côté l'entraînement du gaz tampon et d'un autre côté la barrière de potentiel qui les retient, permettant ainsi leur séparation.

Après stabilisation des ions selon l'axe z (temps de remplissage), la rampe de potentiel est diminuée progressivement (temps de rampe), et les ions sont alors élués selon leurs rapports taille/charge

jusqu'au détecteur. A charge égale, un ion plus imposant sera donc détecté plus rapidement qu'un ion plus petit, la valeur de mobilité d'un ion de petite taille étant supérieure à celle d'un ion imposant.

Une fois tous les ions élués du tube de dérive, la rampe de potentiel est à nouveau appliquée, et un nouveau cycle d'ion est réinjecté et séparé.

La technologie TIMS possède une très bonne sensibilité grâce aux différentes *ion funnel* disposés de part et d'autre de la cellule. Afin d'améliorer le *duty cycle* et la sensibilité il est possible de faire varier les paramètres expérimentaux cités précédemment (temps de remplissage, temps de rampe et vitesse du gaz de dérive).

II. High-Field Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometry (FAIMS)

La spectrométrie de mobilité ionique asymétrique à haut-champs (*High-Field Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometry*, FAIMS) fait intervenir des champs électriques oscillants élevés.³

Contrairement aux techniques vu précédemment, les ions sont injectés de manière continue dans le tube de dérive qui est constitués de deux électrodes parallèles. Les ions sont entrainés par le gaz tampon, et soumis à un fort champ électrique oscillant ($>7500 \text{ V.cm}^{-1}$), appliqué perpendiculairement à l'axe d'injection du gaz et idéalement de forme rectangulaire (figure AI.2).

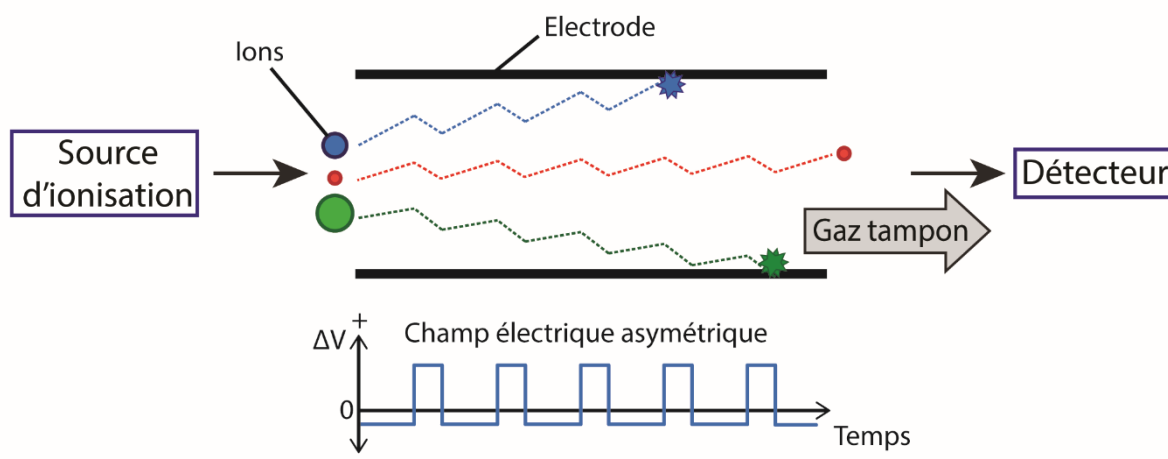


Figure AI.2 : Principe de la séparation des ions dans une cellule IMS de type FAIMS.

Le champ électrique asymétrique élevé (ou champ de dispersion) va ainsi modifier la trajectoire des ions et les dévier vers l'une ou l'autre des deux électrodes selon leur différence de mobilité

entre haut et bas champ. Afin de compenser la déviation des ions, une tension de compensation (*compensation voltage* ou CV) est appliquée, spécifique à chaque ion.

En principe, il est alors possible de sélectionner n'importe quelle espèce de façon unique en utilisant un CV approprié, et un balayage à différents CV permet alors de séparer les ions en fonction de leur mobilité³.

Ainsi la technologie FAIMS permet d'obtenir des mobilogrammes représentant l'intensité en fonction de la tension de compensation (séparation électrique), contrairement au DTIMS ou au TWIMS où l'intensité est représentée en fonction du temps (séparation spatiale).

Grâce à son injection en continue, il est possible de surveiller et de détecter en temps réel les échantillons, mais également de coupler cette technologie avec des instruments MS relativement lents, tels que le piège à ions.

En revanche, le FAIMS possède un faible *duty cycle* lorsqu'il est utilisé en condition de balayage CV, ce qui entraîne une diminution de la sensibilité. De plus, il est impossible d'accéder à la section efficace des ions en FAIMS, l'équation de Revercomb et Mason ne s'appliquant pas en présence de hauts champs électriques⁴.

III. Autres technologies de spectrométrie de mobilité ionique

Nous pouvons citer dans cette dernière partie quelques technologies IMS atypiques⁵. Par exemple, l'*Open Loop IMS* (OLIMS), où les ions sont séparés dans l'espace selon leurs différentes mobilités électriques comme en FAIMS^{6,7}. Pour cela, les ions sont élués dans un flux de gaz tampon au travers d'un champ électrique transversal généré par plusieurs paires d'électrodes. Sous l'action du champ électrique, les ions vont entrer en collision avec les électrodes et sont alors transformés en signal électrique qui sera détecté (figure AI.3).

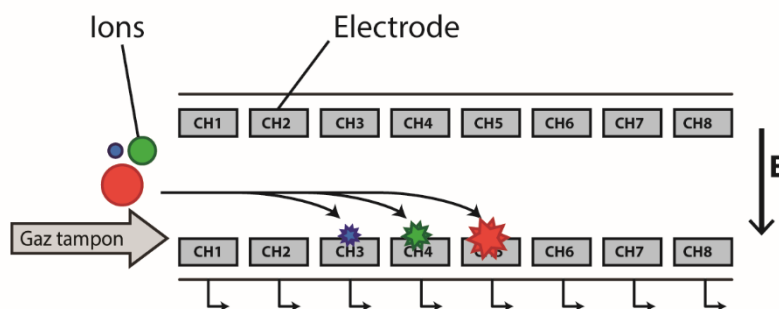


Figure AI.3 : Principe de la séparation des ions dans une cellule IMS de type OLIMS.

Nous pouvons également citer la *Differential Mobility Analyzers* (DMA)⁸, où les ions de différentes mobilités sont séparés dans l'espace comme avec l'OLIMS. Les principales différences avec l'OLIMS sont qu'en DMA, tous les ions vont parcourir la même distance

jusqu'au détecteur, et que les ions vont migrer entre deux électrodes maintenues à des potentiels différents tout en étant transportés par un flux de gaz circulant parallèlement aux électrodes.

Il est également possible de citer la *Transversal Modulation IMS* (TMIMS)⁹, qui consiste à séparer les ions en fonction de leur mobilité en utilisant uniquement des champs électriques.

Les ions sont ainsi poussés par un champ électrique, et déviés et séparés par un deuxième champ électrique transversal. Les ions sélectionnés sont ensuite refocalisés de façon à être détectés.

Enfin, la dernière technique, appelée *Overtone Mobility Spectrometry* (OMS)^{10,11}, est basée sur le transport d'ions à travers plusieurs sections de dérive identiques, chacune avec une région d'élimination et une région de transmission. Les ions sont élués en continu et entrent donc dans un tube de dérive cylindrique avec des régions de dérive segmentées. Les champs électriques sont modulés à une fréquence voulue, de façon à filtrer tous les ions, à l'exception de ceux dont la mobilité ionique appartient à la plage de sélection.

Références

- (1) Michelmann, K.; Silveira, J. A.; Ridgeway, M. E.; Park, M. A. Fundamentals of Trapped Ion Mobility Spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2015**, *26* (1), 14–24.
- (2) Jeanne Dit Fouque, K. Différenciation de Topoisomères Peptidiques Par Spectrométrie de Masse à Mobilité Ionique et Spectrométrie de Masse En Tandem, Université de Rouen, 2016.
- (3) Guevremont, R. High-Field Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometry: A New Tool for Mass Spectrometry. *J. Chromatogr. A* **2004**, *1058* (1–2), 3–19.
- (4) Revercomb, H. E.; Mason, E. A. Theory of Plasma Chromatography/Gaseous Electrophoresis. Review. *Anal. Chem.* **1975**, *47* (7), 970–983.
- (5) Cumeras, R.; Figueras, E.; Davis, C. E.; Baumbach, J. I.; Gràcia, I. Review on Ion Mobility Spectrometry. Part 1: Current Instrumentation. *The Analyst* **2015**, *140* (5), 1376–1390.
- (6) Sacristan, E.; Solis, A. A. A Swept-Field Aspiration Condenser as an Ion-Mobility Spectrometer. *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **1998**, *47* (3), 7.
- (7) Räsänen, R.-M.; Håkansson, M.; Viljanen, M. Differentiation of Air Samples with and without Microbial Volatile Organic Compounds by Aspiration Ion Mobility Spectrometry and Semiconductor Sensors. *Build. Environ.* **2010**, *45* (10), 2184–2191.
- (8) Intra, P.; Tippayawong, N. An Overview of Differential Mobility Analyzers for Size Classification of Nanometer-Sized Aerosol Particles. **2008**, 15.
- (9) Vidal-de-Miguel, G.; Macía, M.; Cuevas, J. Transversal Modulation Ion Mobility Spectrometry (TM-IMS), A New Mobility Filter Overcoming Turbulence Related Limitations. *Anal. Chem.* **2012**, *84* (18), 7831–7837.
- (10) Kurulugama, R. T.; Nachtigall, F. M.; Lee, S.; Valentine, S. J.; Clemmer, D. E. Overtone Mobility Spectrometry: Part 1. Experimental Observations. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2009**, *20* (5), 729–737.
- (11) Valentine, S. J.; Stokes, S. T.; Kurulugama, R. T.; Nachtigall, F. M.; Clemmer, D. E. Overtone Mobility Spectrometry: Part 2. Theoretical Considerations of Resolving Power. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2009**, *20* (5), 738–750.

Annexe 2 : Historique et présentation de couplages IMS-MS expérimentaux et commerciaux.

La spectrométrie de masse et la spectrométrie de mobilité ionique sont deux techniques performantes afin de détecter, séparer et identifier les espèces ionisées. L'intérêt d'un couplage entre ces deux techniques est donc majeur, augmentant significativement la capacité de séparation et d'identification¹.

Earl W. McDaniel est ainsi considéré comme le père de l'IMS-MS, lorsqu'il réalisa en 1962 le premier couplage entre la MS et l'IMS, par couplage d'un tube de dérive à bas champ et d'un spectromètre de masse à secteur magnétique².

I. Couplages IMS-MS expérimentaux

Des couplages expérimentaux IMS-TOF furent développés suite aux travaux de McDaniel, notamment grâce à McAfee et Edelson (Bell Labs, USA) en 1963³, et de McKnight, McAfee et Sipler en 1967, qui étudièrent la vitesse de dérive et la réactivité à champ faible d'ions azote dans l'azote⁴.

Jarrold et Clemmer (Indiana University, USA) apportèrent également une importante contribution dans le développement du couplage IMS-MS en développant en 1995, le premier DTIMS-Quadripole couplé à une source *electrospray* pour la détermination de CCS de CCS du cytochrome *c* dans l'hélium selon différents états de charge⁵. Ils développèrent par la suite plusieurs autres appareils DTIMS-TOF expérimentaux couplés à des sources *electrospray* destinés à l'analyse de biomolécules^{6,7}.

En 2001, le groupe de Michael T. Bowers (California University, USA) réalisa également un couplage DTIMS-MS couplé à une source *electrospray*. La particularité de ce dernier est l'ajout de trois *ion funnel* avec la cellule IMS, augmentant la transmission et permettant un envoi pulsé des ions dans le tube de dérive (figure AII.2)⁸.

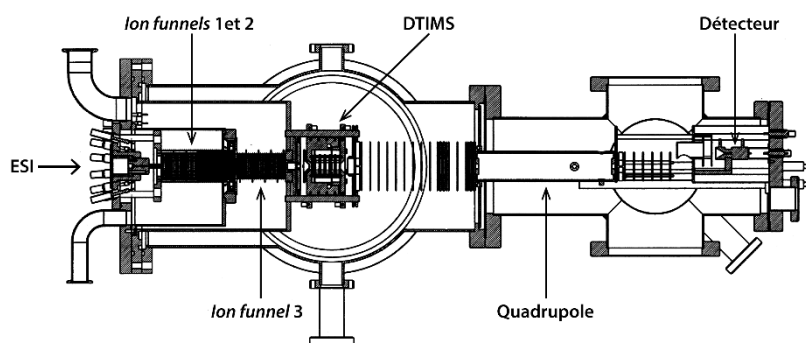


Figure AII.1 : Couplage DTIMS-TOF du groupe de Michael T. Bowers⁸.

Le groupe de Richard D. Smith (Pacific Northwest National Laboratory, USA) a également apporté une importante contribution pour la spectrométrie de mobilité ionique. Ils ont ainsi développé en 2005 un spectromètre hybride DTIMS-qTOF utilisant lui aussi des *ion funnels* afin de limiter les phénomènes de diffusion et d'augmenter la sensibilité de l'instrument⁹.

En 2006, il fut également le premier à coupler deux technologies IMS à la spectrométrie de masse, en développant un spectromètre hybride FAIMS-DTIMS-qTOF doté d'une source *electrospray*, et utilisant ici aussi plusieurs *ion funnels* afin de refocaliser les ions tout au long de leur parcours dans l'appareil (figure AII.2)¹⁰. Le couplage de deux types de mobilité permet ainsi une séparation électrique des ions selon leur valeur de mobilité puis une séparation spatiale en fonction du temps de dérive avant de mesurer leur rapport m/z via le temps de vol.

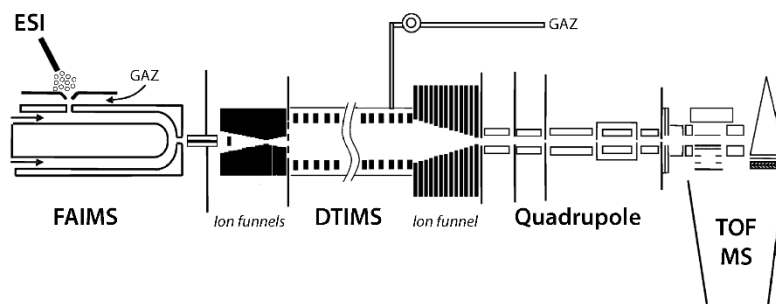


Figure AII.2 : Couplage FAIMS-DTIMS-TOF du groupe de Richard D. Smith¹⁰.

Le groupe de Clemmer (Indiana University, USA) a lui aussi développé un couplage de deux dimensions d'IMS avec la spectrométrie de masse, en couplant deux DTIMS et un analyseur TOF avec une source *electrospray*. Ici aussi, des *ion funnel* entre chaque partie de l'appareil permettent de refocaliser les ions afin d'augmenter la sensibilité.

De nombreux autres appareils de spectrométrie de mobilité ionique couplés à la spectrométrie de masse ont également ou sont actuellement en cours de développement, tels que l'appareil de

l'équipe du Pr. Dugourd (Université de Lyon, France), qui a couplé un DTIMS avec un analyseur TOF¹¹.

La mobilité d'un ion étant proportionnelle à la longueur du tube de dérive, il pourrait être intéressant de penser que de plus longs tubes offrent une meilleure résolution, mais il faut alors faire face à des problèmes d'agencement au sein des laboratoires. C'est pourquoi les recherches actuelles s'axent également sur des moyens de cycliser la partie mobilité ionique du spectromètre.

L'équipe de Clemmer *et al.* a ainsi conçu un tube de dérive circulaire qui a été couplé à un analyseur TOF (figure AII.3). Grâce à la configuration du tube, et aux différents *ion funnels* placés entre les différentes sections à 90°, ils ont réussi à faire voler un paquet d'ions durant 100 cycles $\frac{3}{4}$ sur plus de 183 m, ce qui correspond à un temps de dérive d'environ 1,2 secondes^{12,13}.

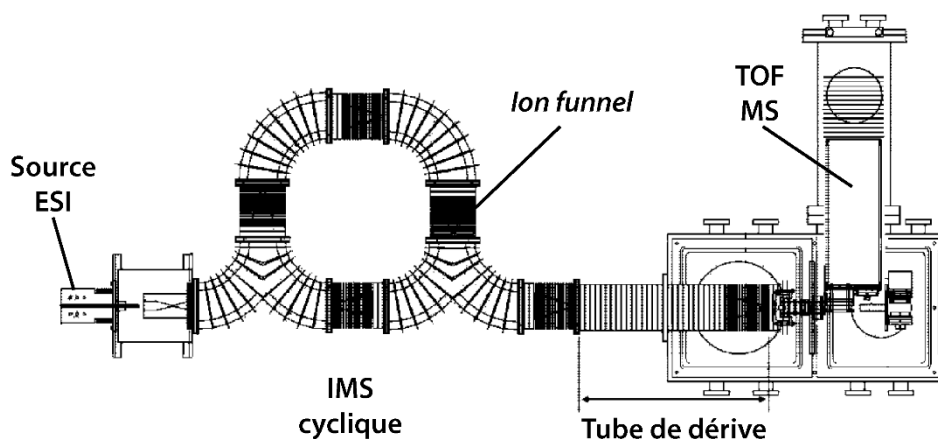


Figure AII.3 : Couplage DTIMS cyclique-TOF du groupe de Clemmer.¹² Les parties noires représentent des *ion funnels*.

En 2014, Kevin Giles, qui a initialement conçu le Synapt (Waters, Manchester, UK) a également travaillé sur la cyclisation d'une cellule de type TWIMS. Il a pour cela modifié la cellule TWIMS d'un Synapt G2-S afin d'y incorporer son système cyclique. Grâce à la cyclisation du système TWIMS, il a réussi à multiplier par quatre la résolution standard de la partie IMS^{14,15}.

L'équipe de Richard D. Smith a également travaillé sur la mobilité ionique de type *Travelling Wave*, et a proposé en 2017 une cellule dite SLIM SUPER (*Serpentine Ultralong Path with Extended Routing*) TWIMS¹⁶. Grâce à la miniaturisation des appareillages, cette cellule TWIMS mesure 13,5 m de long et occupe seulement une plaque de circuit imprimé de moins d'un mètre de côté. Il a également développé un système de « porte » afin que les ions puissent faire plusieurs cycles au sein de la cellule IMS (figure AII.4)

Il a ainsi pu faire circuler des ions durant 81 cycles (soit un parcours de 1094 m) avant qu'ils ne soient détectés par l'analyseur TOF. Il a également pu séparer distinctement le lacto-*N*-hexaose et le lacto-*N*-neohexaose, deux isomères d'oligosaccharides avec une différence de régiochimie¹⁶.

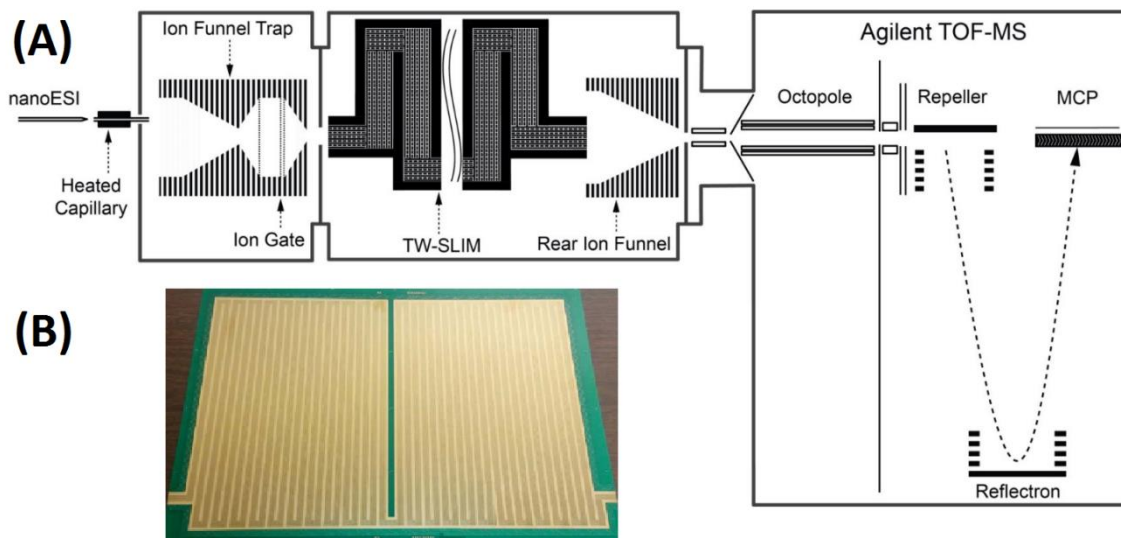


Figure AII.4 : (A) Principe de l'instrument SLIM SUPER IMS-MS; (B) photo de l'une des deux surfaces du module SLIM¹⁶.

II. Couplages IMS-MS commerciaux

Les appareils présentés jusque maintenant étaient des appareils expérimentaux. Devant l'intérêt des couplages IMS-MS, plusieurs constructeurs ont cependant décidé de commercialiser ces appareillages.

Le premier constructeur à l'avoir fait fut la société Waters en 2006 avec le Synapt G1. Le Synapt G1 est un spectromètre hybride TWIMS-qTOF doté de 4 parties principales (figure AII.5) :

- Une source d'ionisation *electrospray* afin de produire des ions ;
- Un quadripôle servant de guide d'ion et pouvant sélectionner des ions spécifiques avant l'entrée dans la cellule de mobilité ionique ;
- Une cellule IMS appelée *Tri-Wave* et composée de trois guide d'ions SRIG. La première cellule est une cellule de piégeage (*Trap Cell*) remplie d'argon. La deuxième est une cellule TWIMS remplie d'azote, qui servira à séparer les ions par IMS et la troisième est une cellule servant au transfert des ions vers le TOF (*Transfer Cell*), remplie d'argon également ;

- Un analyseur TOF équipé de plusieurs réflectrons en géométrie V ou W, et permettant des mesures de masse précises. On peut obtenir des résolutions de l'ordre de 20 000 en mode V et 40 000 en mode W.

Depuis sa commercialisation, plusieurs modifications ont été apportées conduisant aux versions G2, G2-S et G2-Si commercialisées respectivement en 2009, 2011 et 2013. Un Synapt G2 a été utilisé dans le cadre de cette thèse, les spécifications de ce modèle sont données dans la partie Instruments.

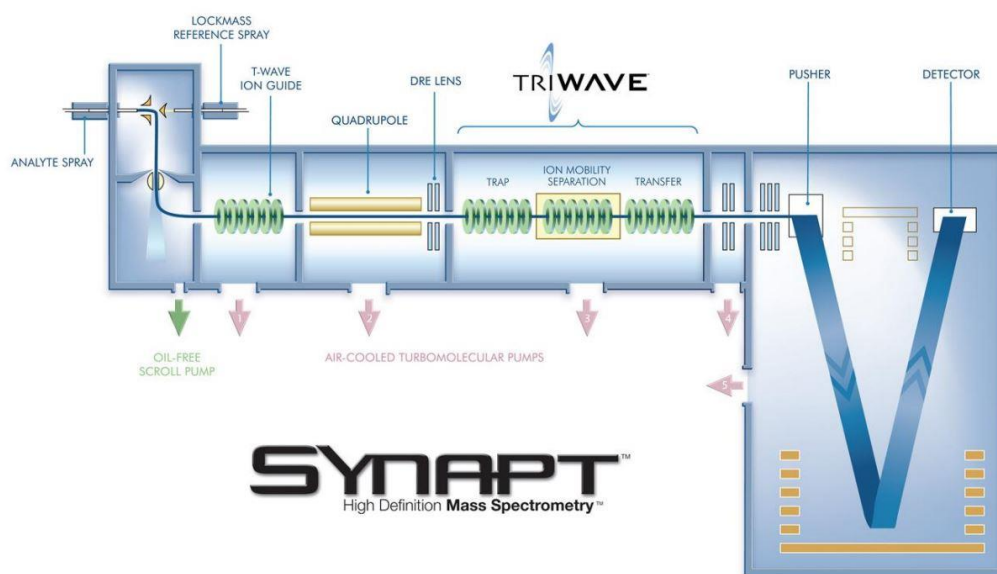


Figure AII.5 : Schéma du Synapt G1 (Waters, Manchester, UK). Source : <http://www.waters.com/webassets/cms/library/docs/WhatsNewpresentation.pdf>

En 2008, la société ToFwerk commercialisa le premier appareil DTIMS-qTOF¹⁷. En 2013, la société Agilent a elle aussi commercialisé un spectromètre hybride couplant la technologie DTIMS à un analyseur qTOF¹⁸.

Les deux appareils des sociétés ToFwerk et Agilent ayant été utilisés dans le cadre de la thèse, ils sont décrits plus en détail dans la partie Instruments.

En 2016, la société Bruker a également développé un spectromètre hybride sous ionisation *electrospray*, par couplage de la technologie TIMS et du temps de vol, appelé TIMS-TOF (figure AII.6)¹⁹. Ce spectromètre TIMS-TOF est composé d'une source *electrospray* qui va ioniser les ions. Une fois ionisés, les analytes pénètrent au sein de de la cellule TIMS située orthogonalement au capillaire, grâce à une plaque de déviation. Les ions sont alors refocalisés *via* les *ion funnels* de la cellule TIMS. Ils sont ensuite séparés par IMS, avant d'être de nouveau

refocalisés par un *ion funnel* situé à la sortie de la cellule TIMS. Ils sont ensuite analysés en masse grâce au quadropole et au temps de vol.

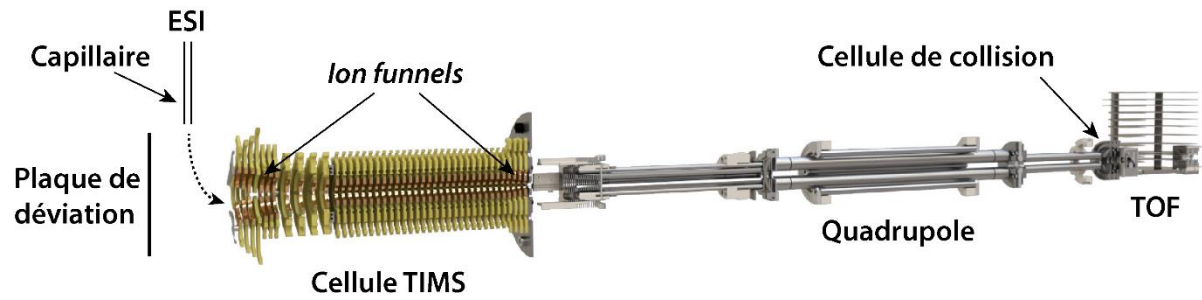


Figure AII.6 : Principe de fonctionnement du spectromètre hybride TIMS-TOF (Bruker)¹⁹.

Références

- (1) Laphorn, C.; Pullen, F.; Chowdhry, B. Z. Ion Mobility Spectrometry-Mass Spectrometry (IMS-MS) of Small Molecules: Separating and Assigning Structures to Ions. *Mass Spectrom. Rev.* **2013**, *32* (1), 43–71.
- (2) McDaniel, E. W.; Martin, D. W.; Barnes, W. S. Drift Tube-Mass Spectrometer for Studies of Low-Energy Ion-Molecule Reactions. *Rev. Sci. Instrum.* **1962**, *33* (1), 2–7.
- (3) McAfee, K. B.; Edelson, D. Identification and Mobility of Ions in a Townsend Discharge by Time-Resolved Mass Spectrometry. *Proc. Phys. Soc.* **1963**, *81* (2), 382–384.
- (4) McKnight, L. G.; McAfee, K. B.; Sipler, D. P. Low-Field Drift Velocities and Reactions of Nitrogen Ions in Nitrogen. *Phys. Rev.* **1967**, *164* (1), 62–70.
- (5) Clemmer, D. E.; Hudgins, R. R.; Jarrold, M. F. Naked Protein Conformations: Cytochrome c in the Gas Phase. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10141–10142.
- (6) Hoaglund, C. S.; Valentine, S. J.; Sporleder, C. R.; Reilly, J. P.; Clemmer, D. E. Three-Dimensional Ion Mobility/TOFMS Analysis of Electrosprayed Biomolecules. *Anal. Chem.* **1998**, *70* (11), 2236–2242.
- (7) Henderson, S. C.; Valentine, S. J.; Counterman, A. E.; Clemmer, D. E. ESI/Ion Trap/Ion Mobility/Time-of-Flight Mass Spectrometry for Rapid and Sensitive Analysis of Biomolecular Mixtures. *Anal. Chem.* **1999**, *71* (2), 291–301.
- (8) Wyttenbach, T.; Kemper, P. R.; Bowers, M. T. Design of a New Electrospray Ion Mobility Mass Spectrometer. *Int. J. Mass Spectrom.* **2001**, *212* (1–3), 13–23.
- (9) Tang, K.; Shvartsburg, A. A.; Lee, H.-N.; Prior, D. C.; Buschbach, M. A.; Li, F.; Tolmachev, A. V.; Anderson, G. A.; Smith, R. D. High-Sensitivity Ion Mobility Spectrometry/Mass Spectrometry Using Electrodynamic Ion Funnel Interfaces. *Anal. Chem.* **2005**, *77* (10), 3330–3339.
- (10) Tang, K.; Li, F.; Shvartsburg, A. A.; Strittmatter, E. F.; Smith, R. D. Two-Dimensional Gas-Phase Separations Coupled to Mass Spectrometry for Analysis of Complex Mixtures. *Anal. Chem.* **2005**, *77* (19), 6381–6388.
- (11) Albrieux, F.; Calvo, F.; Chirof, F.; Vorobyev, A.; Tsybin, Y. O.; Lepère, V.; Antoine, R.; Lemoine, J.; Dugourd, P. Conformation of Polyalanine and Polyglycine Dications in the Gas Phase: Insight from Ion Mobility Spectrometry and Replica-Exchange Molecular Dynamics. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114* (25), 6888–6896.
- (12) Merenbloom, S. I.; Glaskin, R. S.; Henson, Z. B.; Clemmer, D. E. High-Resolution Ion Cyclotron Mobility Spectrometry. *Anal. Chem.* **2009**, *81* (4), 1482–1487.
- (13) Glaskin, R. S.; Valentine, S. J.; Clemmer, D. E. A Scanning Frequency Mode for Ion Cyclotron Mobility Spectrometry. *Anal. Chem.* **2010**, *82* (19), 8266–8271.

- (14) Giles, K.; Wildgoose, J.; Pringle, S.; Garside, J.; Carney, P.; Nixon, P.; Langridge, D. DESIGN AND UTILITY OF A MULTI-PASS CYCLIC ION MOBILITY SEPARATOR. **2014**, 1.
- (15) Giles, K.; Ujma, J.; Wildgoose, J.; Green, M. R.; Richardson, K.; Langridge, D.; Tomczyk, N. DESIGN AND PERFORMANCE OF A SECOND-GENERATION CYCLIC ION MOBILITY ENABLED Q-TOF. **2017**, 1.
- (16) Deng, L.; Webb, I. K.; Garimella, S. V. B.; Hamid, A. M.; Zheng, X.; Norheim, R. V.; Prost, S. A.; Anderson, G. A.; Sandoval, J. A.; Baker, E. S.; et al. Serpentine Ultralong Path with Extended Routing (SUPER) High Resolution Traveling Wave Ion Mobility-MS Using Structures for Lossless Ion Manipulations. *Anal. Chem.* **2017**, 89 (8), 4628–4634.
- (17) Brochure de Présentation IMS-TOF ToFwerk. ToFwerk 2016.
- (18) Brochure de Présentation Agilent 6560 Ion Mobility Q-TOF. Agilent 2013.
- (19) Brochure de Présentation TIMS-TOF Bruker. Bruker 2016.

Annexe 3 : Droites des temps de dérive des ions POM standards en fonction de 1/V dans l'azote (30°C et 60°C) et dans l'hélium (fragmentor 350V et 600V).

Liste des figures de l'annexe 3 :

- Figure AIII.1.** Drift time vs 1/V plots in nitrogen of ions from TBA₂[Mo₆O₁₉] POM at 30°C.
- Figure AIII.2.** Drift time vs 1/V plots in nitrogen of ions from TBA₄[W₁₀O₃₂] POM at 30°C.
- Figure AIII.3.** Drift time vs 1/V plots in nitrogen of ions from TBA₃[PMo₁₂O₄₀] POM at 30°C.
- Figure AIII.4.** Drift time vs 1/V plots in nitrogen of ions from TBA₃[PW₁₂O₄₀] POM at 30°C.
- Figure AIII.5.** Drift time vs 1/V plots in nitrogen of ions from TBA₆[P₂W₁₈O₆₂] POM at 30°C.
- Figure AIII.6.** Drift time vs 1/V plots in nitrogen of ions from TBA₉[P₂Nb₃W₁₅O₆₂] POM at 30°C.
- Figure AIII.7.** Drift time vs 1/V plots in nitrogen of ions from TBA₂[Mo₆O₁₉] POM at 60°C.
- Figure AIII.8.** Drift time vs 1/V plots in nitrogen of ions from TBA₄[W₁₀O₃₂] POM at 60°C.
- Figure AIII.9.** Drift time vs 1/V plots in nitrogen of ions from TBA₃[PMo₁₂O₄₀] POM at 60°C.
- Figure AIII.10.** Drift time vs 1/V plots in nitrogen of ions from TBA₃[PW₁₂O₄₀] POM at 60°C.
- Figure AIII.11.** Drift time vs 1/V plots in nitrogen of ions from TBA₆[P₂W₁₈O₆₂] POM at 60°C.
- Figure AIII.12.** Drift time vs 1/V plots in helium of ions from TBA₂[Mo₆O₁₉] POM at fragmentor 350V.
- Figure AIII.13.** Drift time vs 1/V plots in helium of ions from TBA₄[W₁₀O₃₂] POM at fragmentor 350V.
- Figure AIII.14.** Drift time vs 1/V plots in helium of ions from TBA₃[PMo₁₂O₄₀] POM at fragmentor 350V.
- Figure AIII.15.** Drift time vs 1/V plots in helium of ions from TBA₃[PW₁₂O₄₀] POM at fragmentor 350V.
- Figure AIII.16.** Drift time vs 1/V plots in helium of ions from TBA₆[P₂W₁₈O₆₂] POM at fragmentor 350V.
- Figure AIII.17.** Drift time vs 1/V plots in helium of ions from TBA₉[P₂Nb₃W₁₅O₆₂] POM at fragmentor 350V.
- Figure AIII.18.** Drift time vs 1/V plots in helium of ions from TBA₂[Mo₆O₁₉] POM at fragmentor 600V.
- Figure AIII.19.** Drift time vs 1/V plots in helium of ions from TBA₄[W₁₀O₃₂] POM at fragmentor 600V.
- Figure AIII.20.** Drift time vs 1/V plots in helium of ions from TBA₃[PMo₁₂O₄₀] POM at fragmentor 600V.
- Figure AIII.21.** Drift time vs 1/V plots in helium of ions from TBA₃[PW₁₂O₄₀] POM at fragmentor 600V.
- Figure AIII.22.** Drift time vs 1/V plots in helium of ions from TBA₆[P₂W₁₈O₆₂] POM at fragmentor 600V.
- Figure AIII.23.** Drift time vs 1/V plots in helium of ions from TBA₉[P₂Nb₃W₁₅O₆₂] POM at fragmentor 600V.

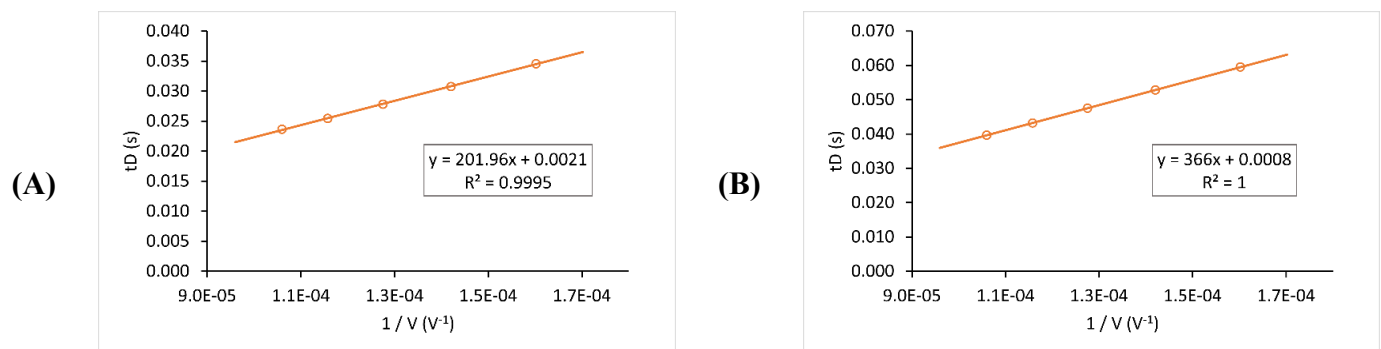


Figure AIII.1. Drift time vs $1/V$ plots in nitrogen of ions from $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ POM at 30°C . (A) $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$, m/z 439 (B) $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}, \text{TBA}]^{2-}$, m/z 1122.

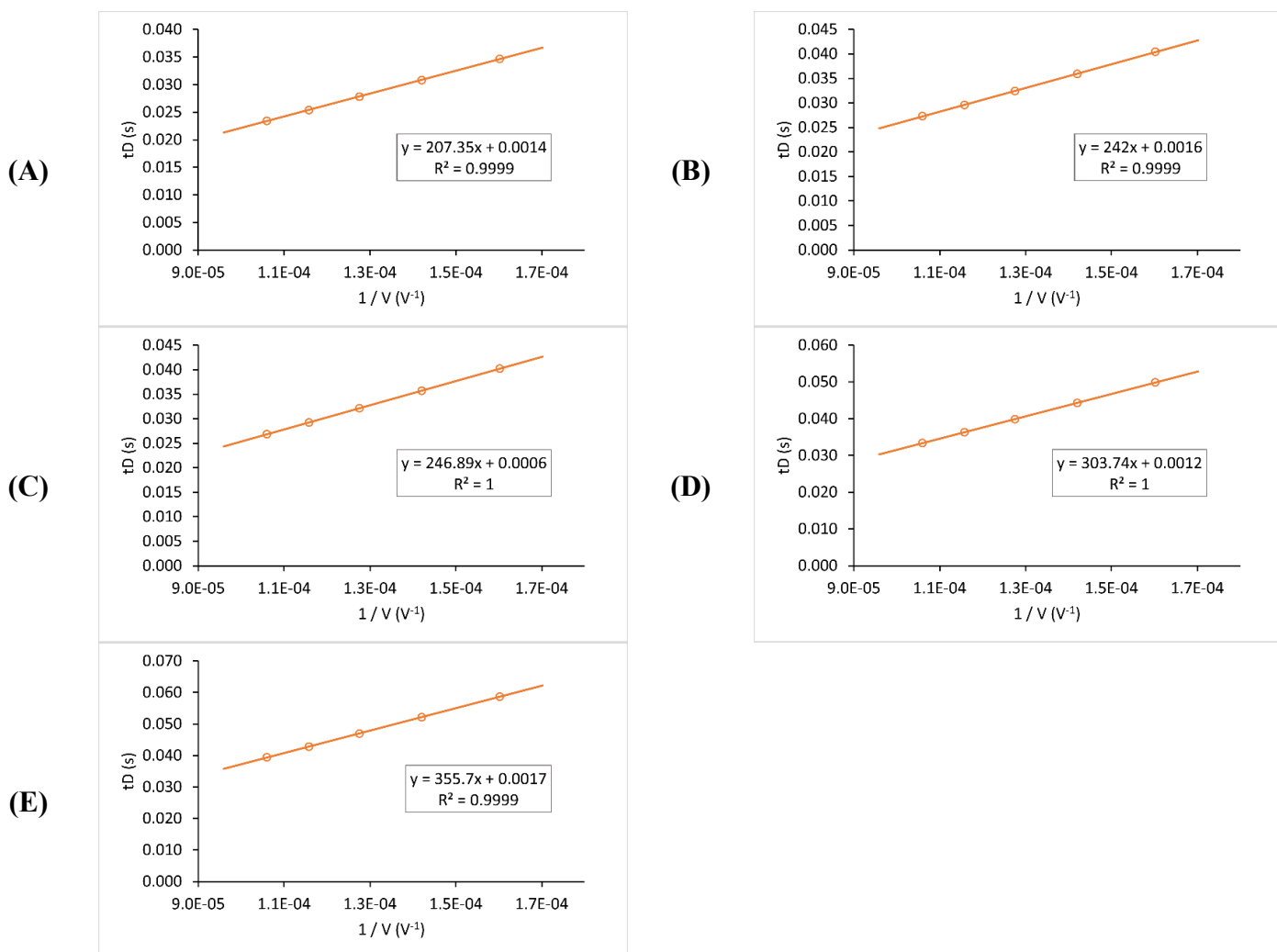


Figure AIII.2. Drift time vs $1/V$ plots in nitrogen of ions from $\text{TBA}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ POM at 30°C . (A) $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}, \text{H}]^{3-}$, m/z 784 (B) $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}, \text{TBA}]^{3-}$, m/z 864 (C) $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}, \text{H}_2]^{2-}$, m/z 1176 (D) $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}, \text{TBA}, \text{H}]^{2-}$, m/z 1296 (E) $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}, \text{TBA}_2]^{2-}$, m/z 1417.

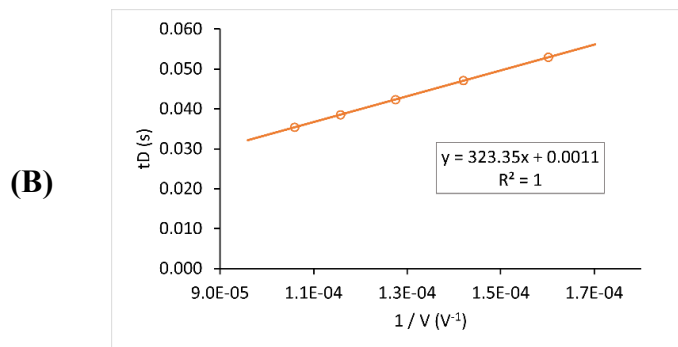
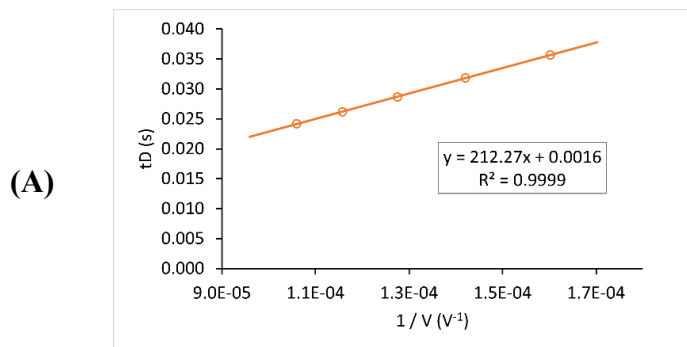


Figure AIII.3. Drift time vs $1/V$ plots in nitrogen of ions from $\text{TBA}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ POM at 30°C . (A) $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, m/z 607 (B) $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}, \text{TBA}]^{2-}$, m/z 1032.

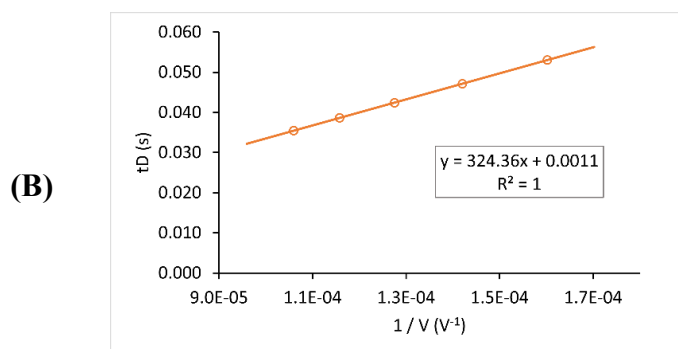
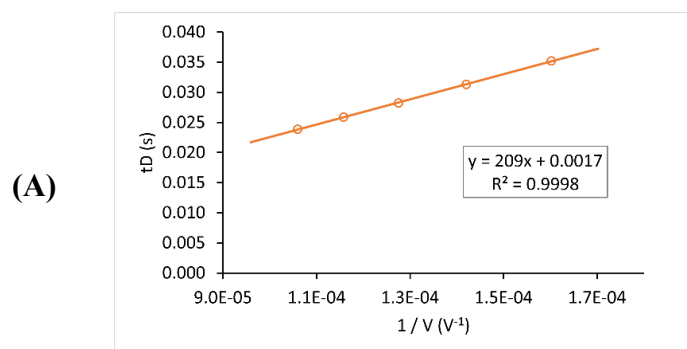


Figure AIII.4. Drift time vs $1/V$ plots in nitrogen of ions from $\text{TBA}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ POM at 30°C . (A) $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, m/z 607 (B) $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}, \text{TBA}]^{2-}$, m/z 1032.

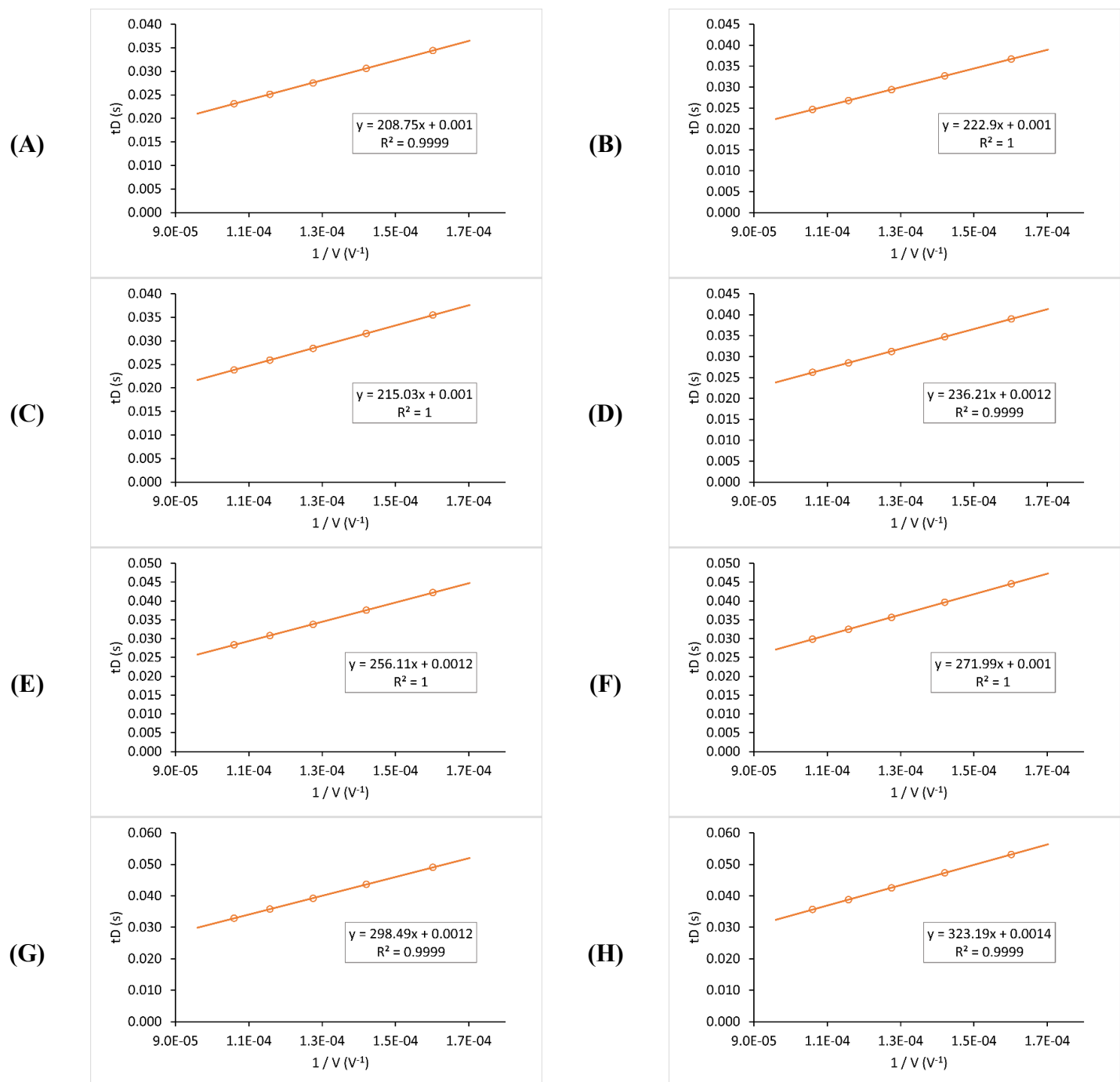


Figure AIII.5. Drift time vs $1/V$ plots in nitrogen of ions from $TBA_6[P_2W_{18}O_{62}]$ POM at $30^\circ C$. (A) $[P_2W_{18}O_{62},H]^{5-}$, m/z 872 (B) $[P_2W_{18}O_{62},TBA]^{5-}$, m/z 921 (C) $[P_2W_{18}O_{62},H_2]^{4-}$, m/z 1091 (D) $[P_2W_{18}O_{62},TBA,H]^{4-}$, m/z 1151 (E) $[P_2W_{18}O_{62},TBA_2]^{4-}$, m/z 1212 (F) $[P_2W_{18}O_{62},TBA,H_2]^{3-}$, m/z 1535 (G) $[P_2W_{18}O_{62},TBA_2,H]^{3-}$, m/z 1616 (H) $[P_2W_{18}O_{62},TBA_3]^{3-}$, m/z 1696.

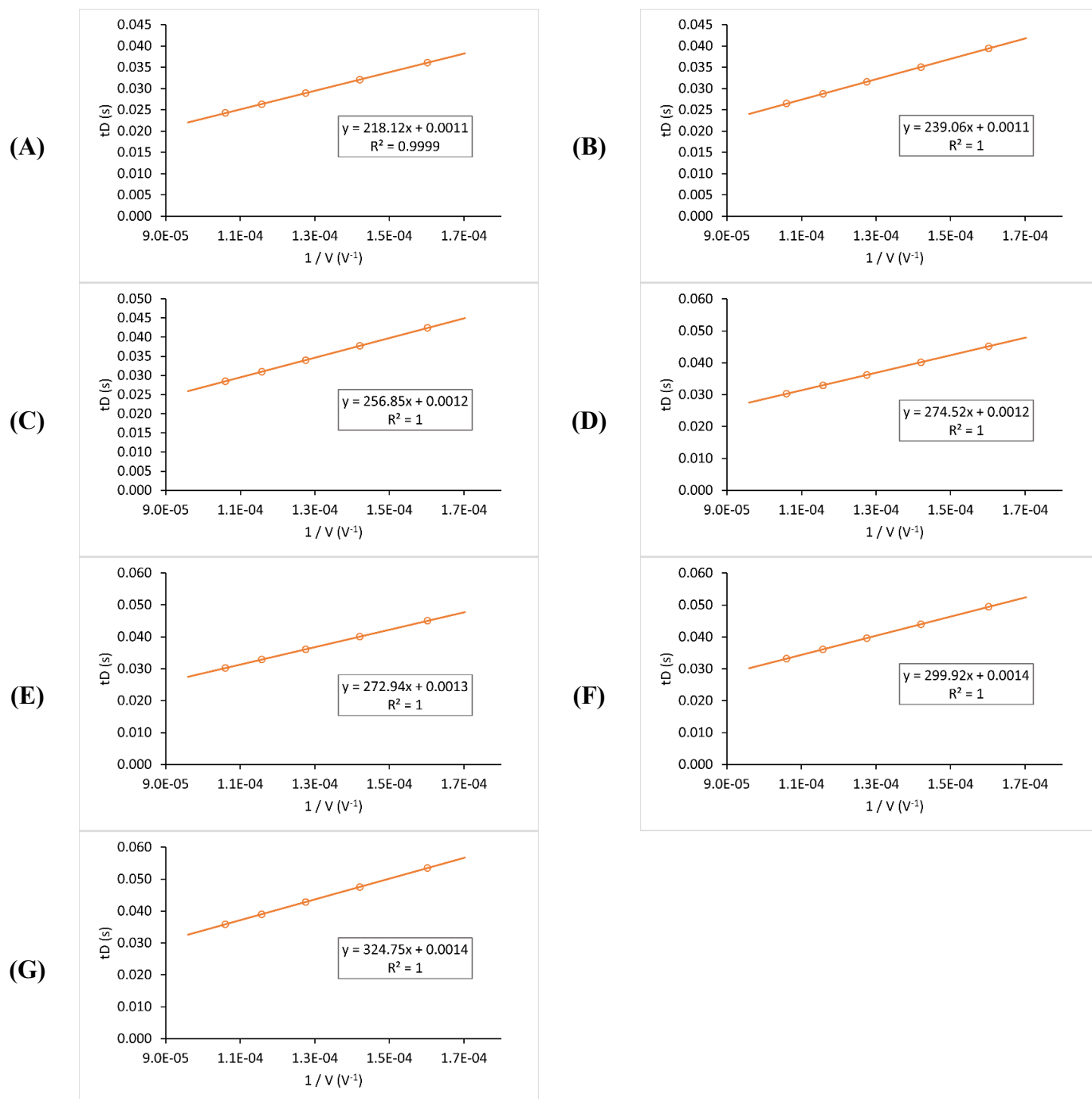


Figure AIII.6. Drift time vs $1/V$ plots in nitrogen of ions from $TBA_9[P_2Nb_3W_{15}O_{62}]$ POM at $30^\circ C$. (A) $[P_2Nb_3W_{15}O_{62}, H_5]^{4-}$, m/z 1023 (B) $[P_2Nb_3W_{15}O_{62}, TBA, H_4]^{4-}$, m/z 1084 (C) $[P_2Nb_3W_{15}O_{62}, TBA_2, H_3]^{4-}$, m/z 1144 (D) $[P_2Nb_3W_{15}O_{62}, TBA_3, H_2]^{4-}$, m/z 1204 (E) $[P_2Nb_3W_{15}O_{62}, TBA, H_5]^{3-}$, m/z 1445 (F) $[P_2Nb_3W_{15}O_{62}, TBA_2, H_4]^{3-}$, m/z 1526 (G) $[P_2Nb_3W_{15}O_{62}, TBA_3, H_3]^{3-}$, m/z 1606.

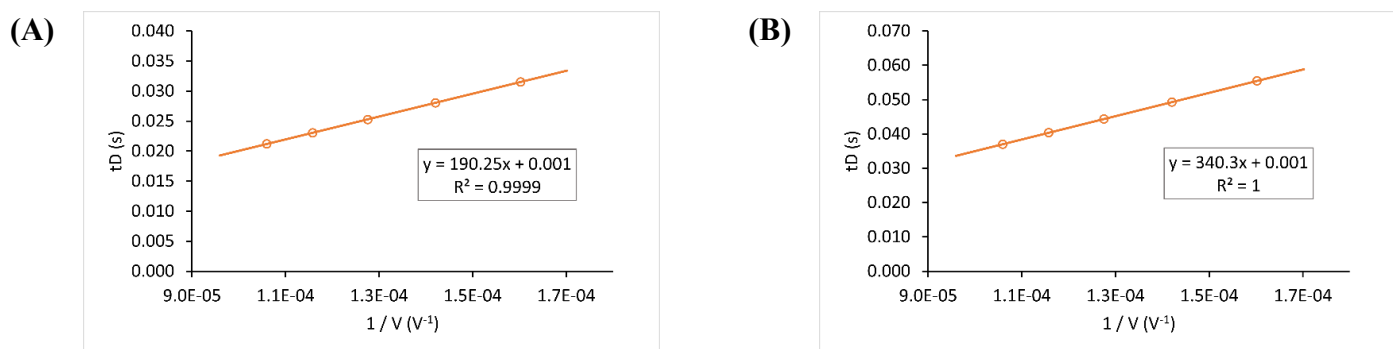


Figure AIII.7. Drift time vs $1/V$ plots in nitrogen of ions from $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ POM at 60°C . (A) $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$, m/z 439 (B) $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}, \text{TBA}]^{2-}$, m/z 1122.

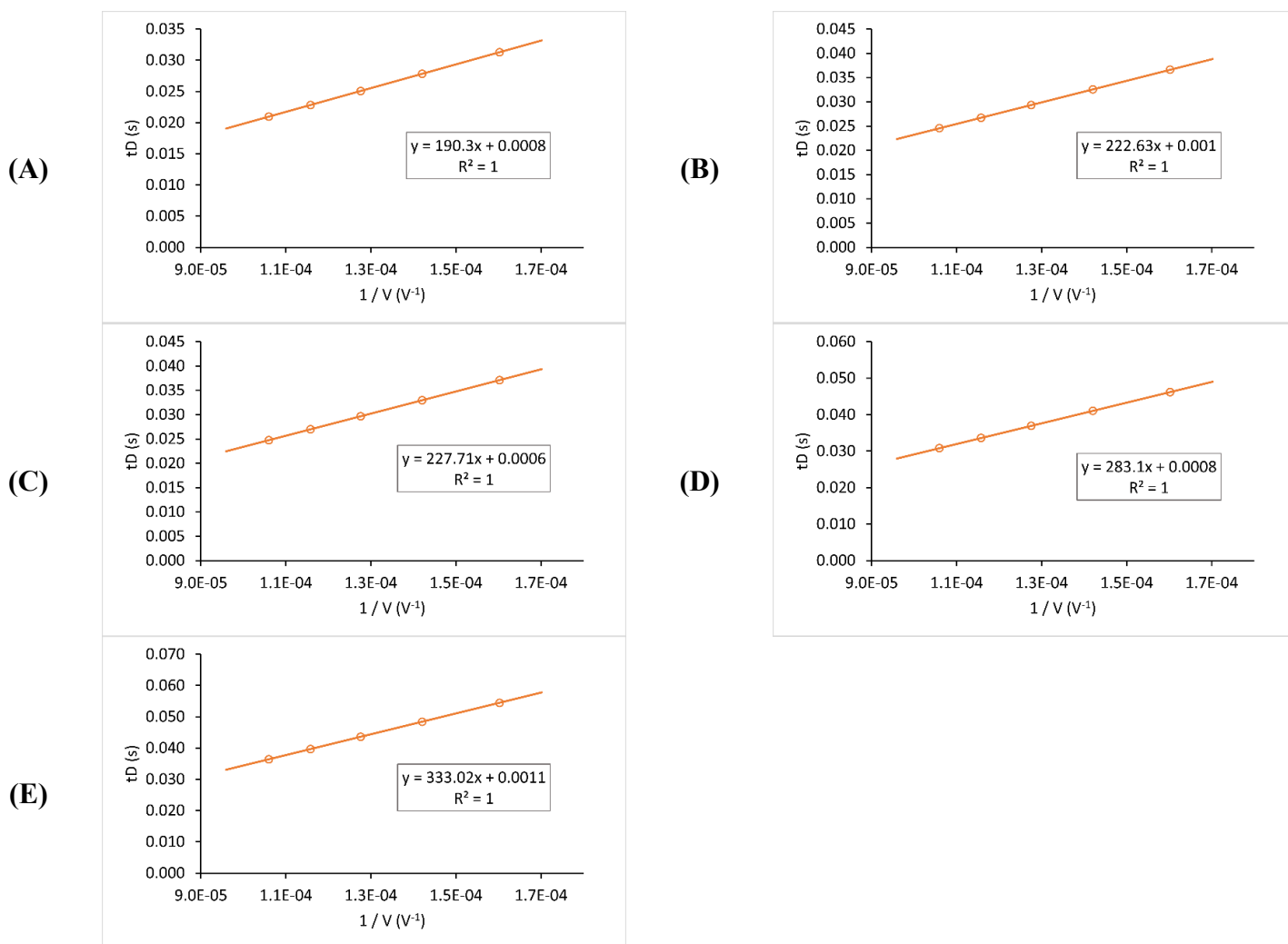


Figure AIII.8. Drift time vs $1/V$ plots in nitrogen of ions from $\text{TBA}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ POM at 60°C . (A) $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}, \text{H}]^{3-}$, m/z 784 (B) $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}, \text{TBA}]^{3-}$, m/z 864 (C) $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}, \text{H}_2]^{2-}$, m/z 1176 (D) $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}, \text{TBA}, \text{H}]^{2-}$, m/z 1296 (E) $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}, \text{TBA}_2]^{2-}$, m/z 1417.

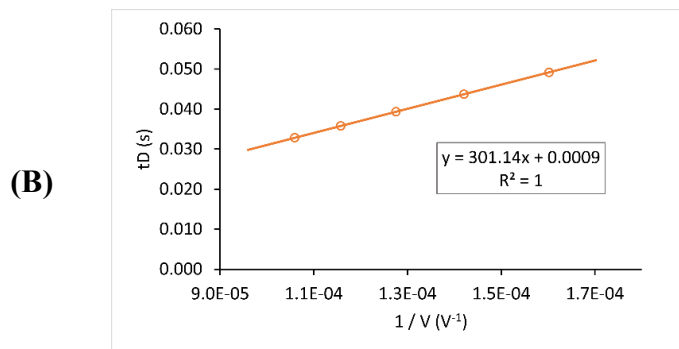
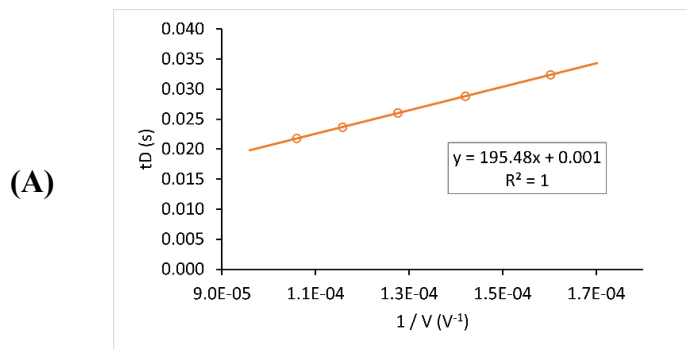


Figure AIII.9. Drift time vs $1/V$ plots in nitrogen of ions from $\text{TBA}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ POM at 60°C . (A) $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, m/z 607 (B) $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}, \text{TBA}]^{2-}$, m/z 1032.

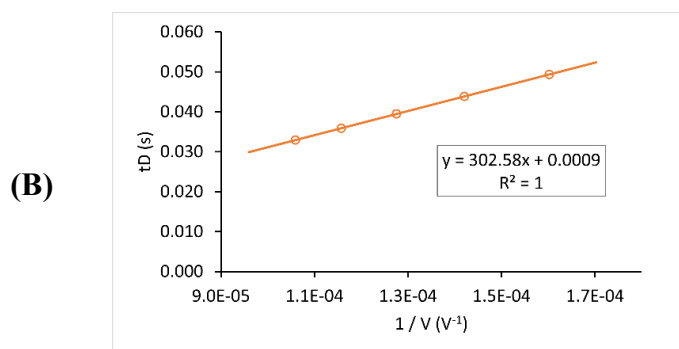
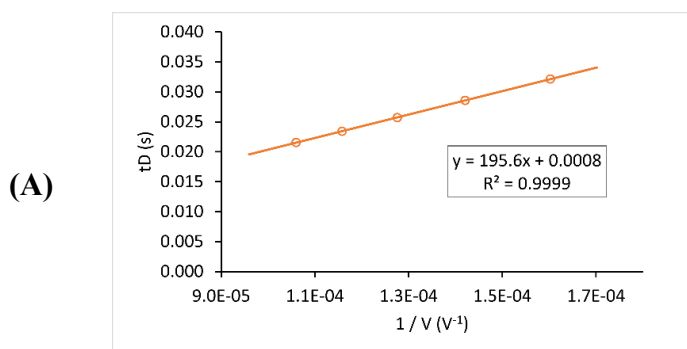


Figure AIII.10. Drift time vs $1/V$ plots in nitrogen of ions from $\text{TBA}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ POM at 60°C . (A) $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, m/z 607 (B) $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}, \text{TBA}]^{2-}$, m/z 1032.

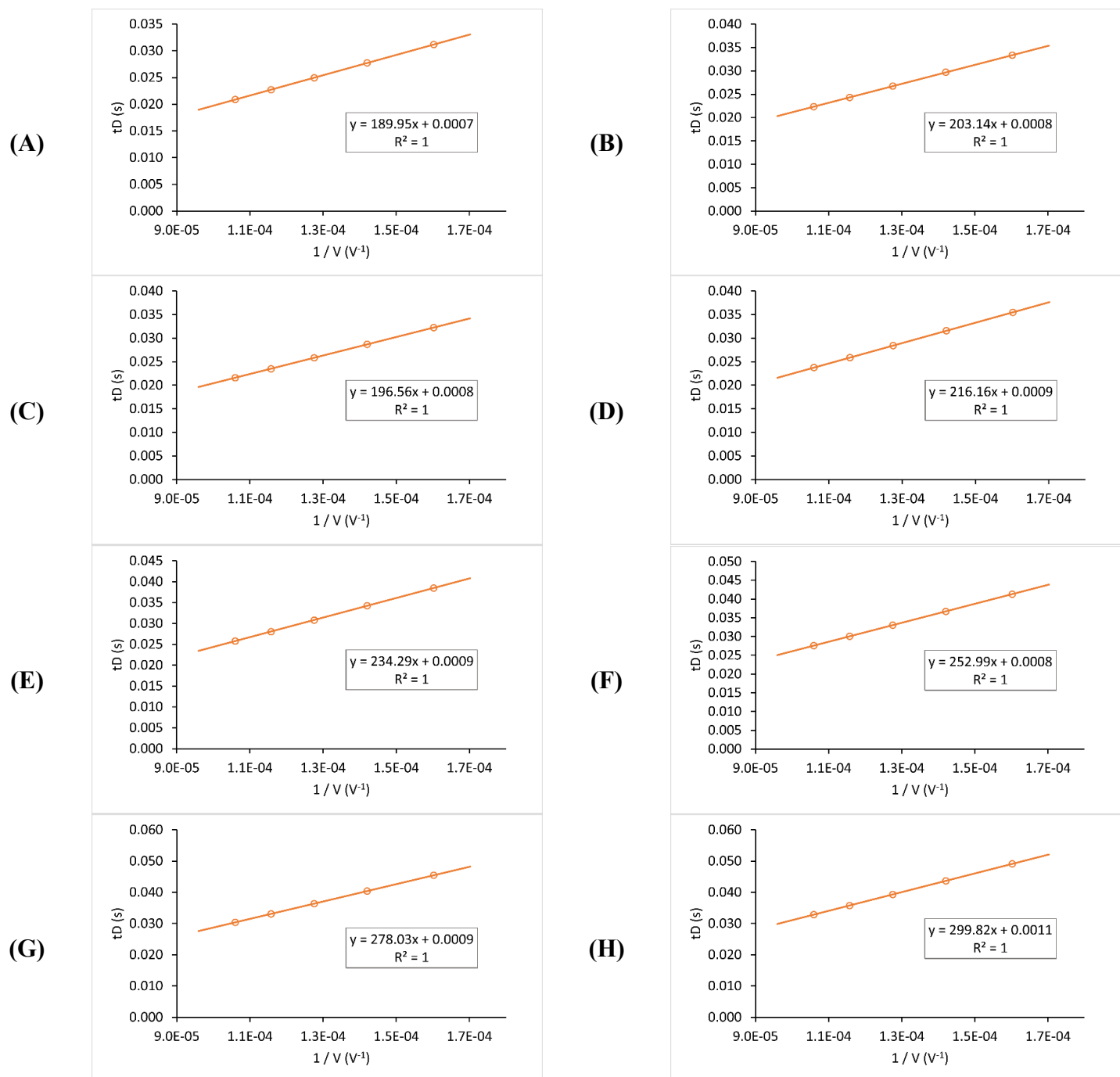


Figure AIII.11. Drift time vs $1/V$ plots in nitrogen of ions from $TBA_6[P_2W_{18}O_{62}]$ POM at $30^\circ C$. (A) $[P_2W_{18}O_{62}, H]^{5-}$, m/z 872 (B) $[P_2W_{18}O_{62}, TBA]^{5-}$, m/z 921 (C) $[P_2W_{18}O_{62}, H_2]^{4-}$, m/z 1091 (D) $[P_2W_{18}O_{62}, TBA, H]^{4-}$, m/z 1151 (E) $[P_2W_{18}O_{62}, TBA_2]^{4-}$, m/z 1212 (F) $[P_2W_{18}O_{62}, TBA, H_2]^{3-}$, m/z 1535 (G) $[P_2W_{18}O_{62}, TBA_2, H]^{3-}$, m/z 1616 (H) $[P_2W_{18}O_{62}, TBA_3]^{3-}$, m/z 1696.

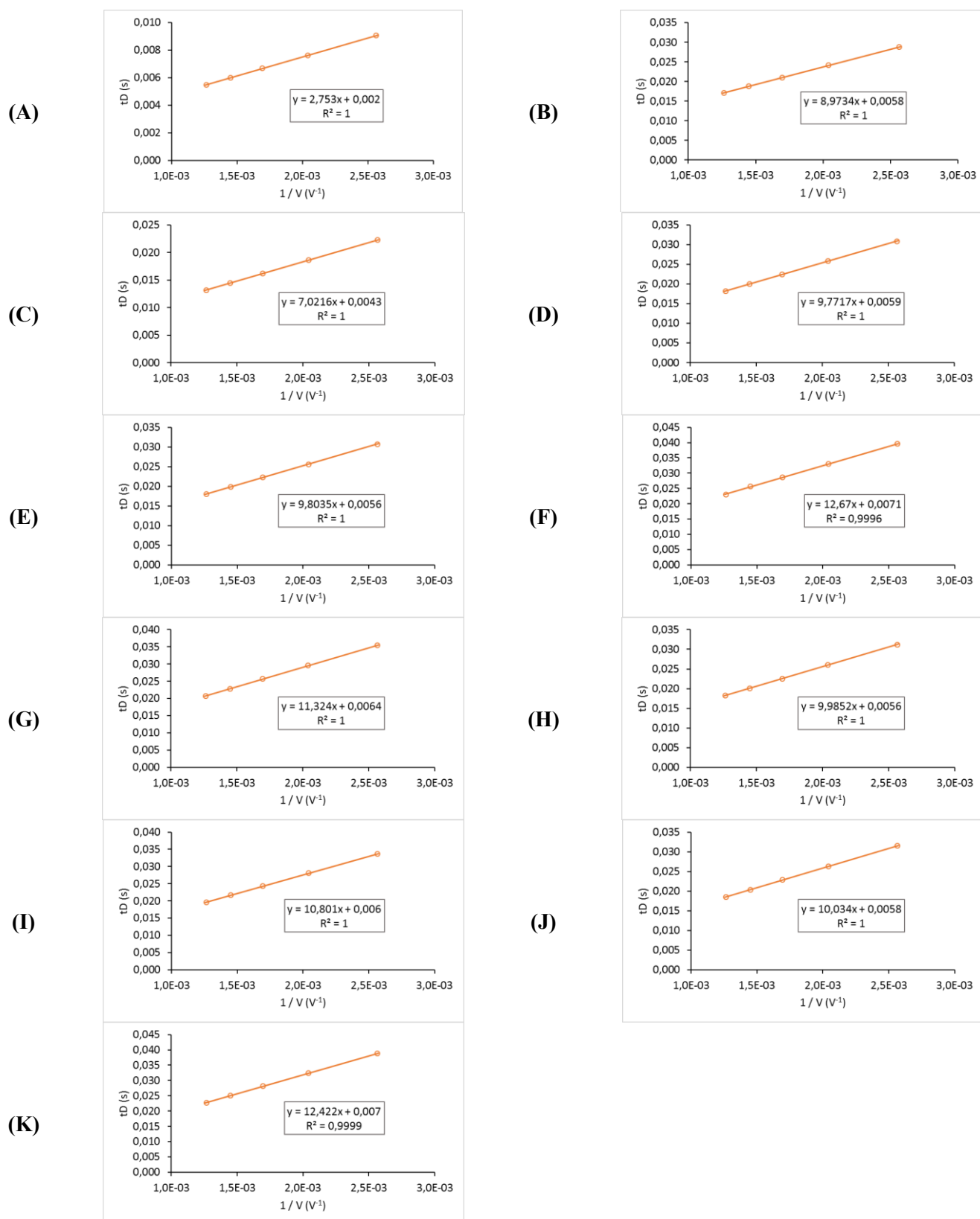


Figure AIII.12. Drift time vs $1/V$ (V^{-1}) plots in helium of ions from $TBA_2[Mo_6O_{19}]$ POM at Fragmentor 350 V. (A) $[Mo_6O_{19}]^{2-}$, m/z 440 (B) $[Mo_6O_{19},TBA]^-$, m/z 1122 (C) $[(Mo_6O_{19},TBA)_2]^{2-}$, m/z 1122 (D) $[(Mo_6O_{19})_3(C_{16}H_{36}N)_4]^{2-}$, m/z 1801 (E) $[(Mo_6O_{19})_5(C_{16}H_{36}N)_7]^{3-}$, m/z 2031 (F) $[(Mo_6O_{19})_8(C_{16}H_{36}N)_{12}]^{4-}$, m/z 2487 (G) $[(Mo_6O_{19})_6(C_{16}H_{36}N)_9]^{3-}$, m/z 2487 (H) $[(Mo_6O_{19})_4(C_{16}H_{36}N)_6]^{2-}$, m/z 2487 (I) $[(Mo_6O_{19})_9(C_{16}H_{36}N)_{14}]^{4-}$, m/z 2827 (J) $[(Mo_6O_{19})_7(C_{16}H_{36}N)_{11}]^{3-}$ A, m/z 2943 (K) $[(Mo_6O_{19})_7(C_{16}H_{36}N)_{11}]^{3-}$ B, m/z 2943

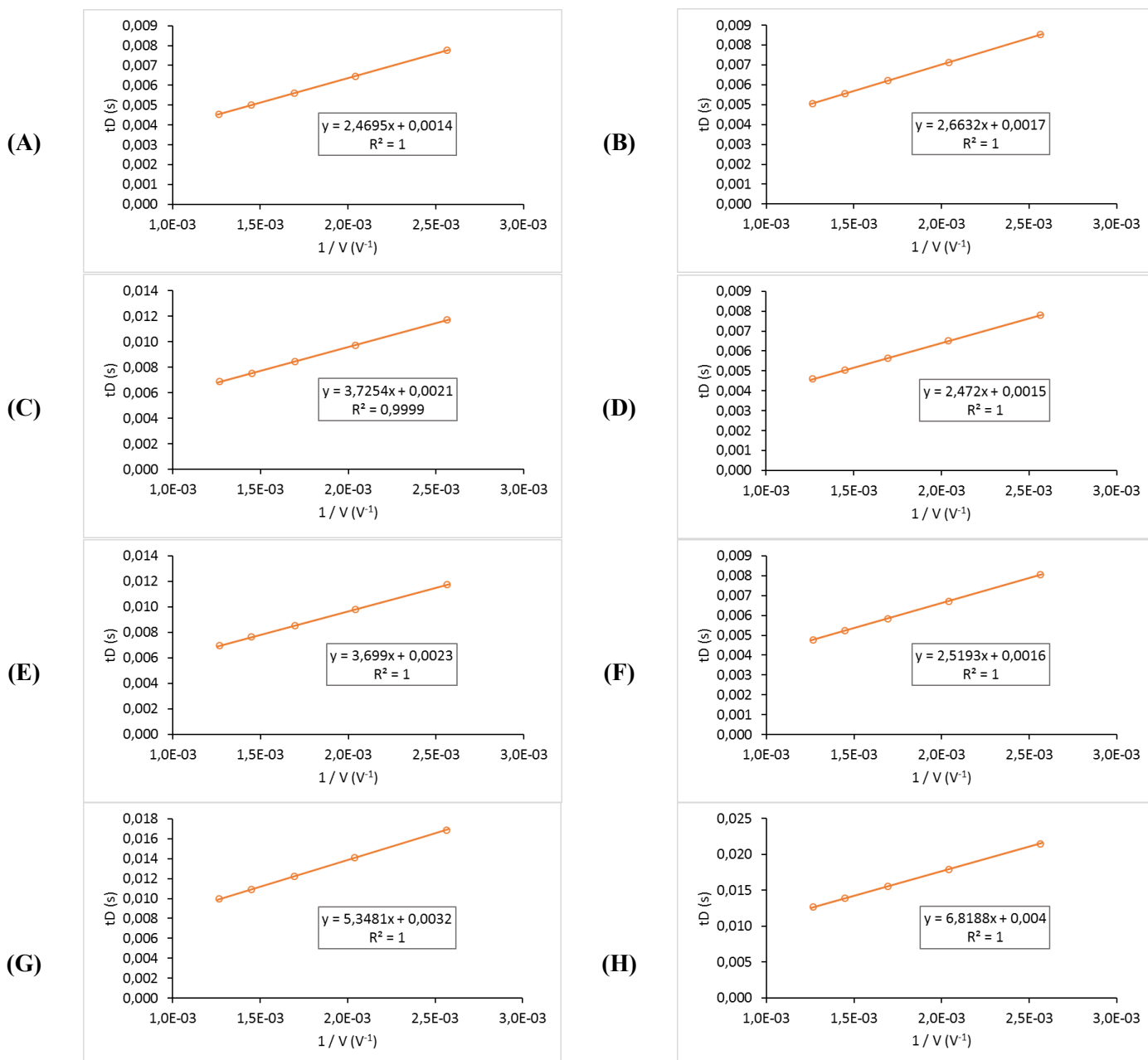


Figure AIII.13. Drift time vs $1/V$ (V^{-1}) plots in helium of ions from $TBA_4[W_{10}O_{32}]$ POM at Fragmentor 350 V. (A) $[W_{10}O_{32}]^4$, m/z 588 (B) $[(W_{10}O_{32})H]^3$, m/z 784 (C) $[(W_{10}O_{32})(C_4H_9)_1]^3$, m/z 803 (D) $[W_7O_{22}]^2$, m/z 819 (E) $[(W_{10}O_{32})(C_{16}H_{36}N)]^3$, m/z 864 (F) $[W_8O_{25}]^2$, m/z 935 (G) $[W_{10}O_{32}(C_{16}H_{36}N)_1H]^2$, m/z 1297 (H) $[(W_{10}O_{32})(C_{16}H_{36}N)_2]^2$, m/z 1418

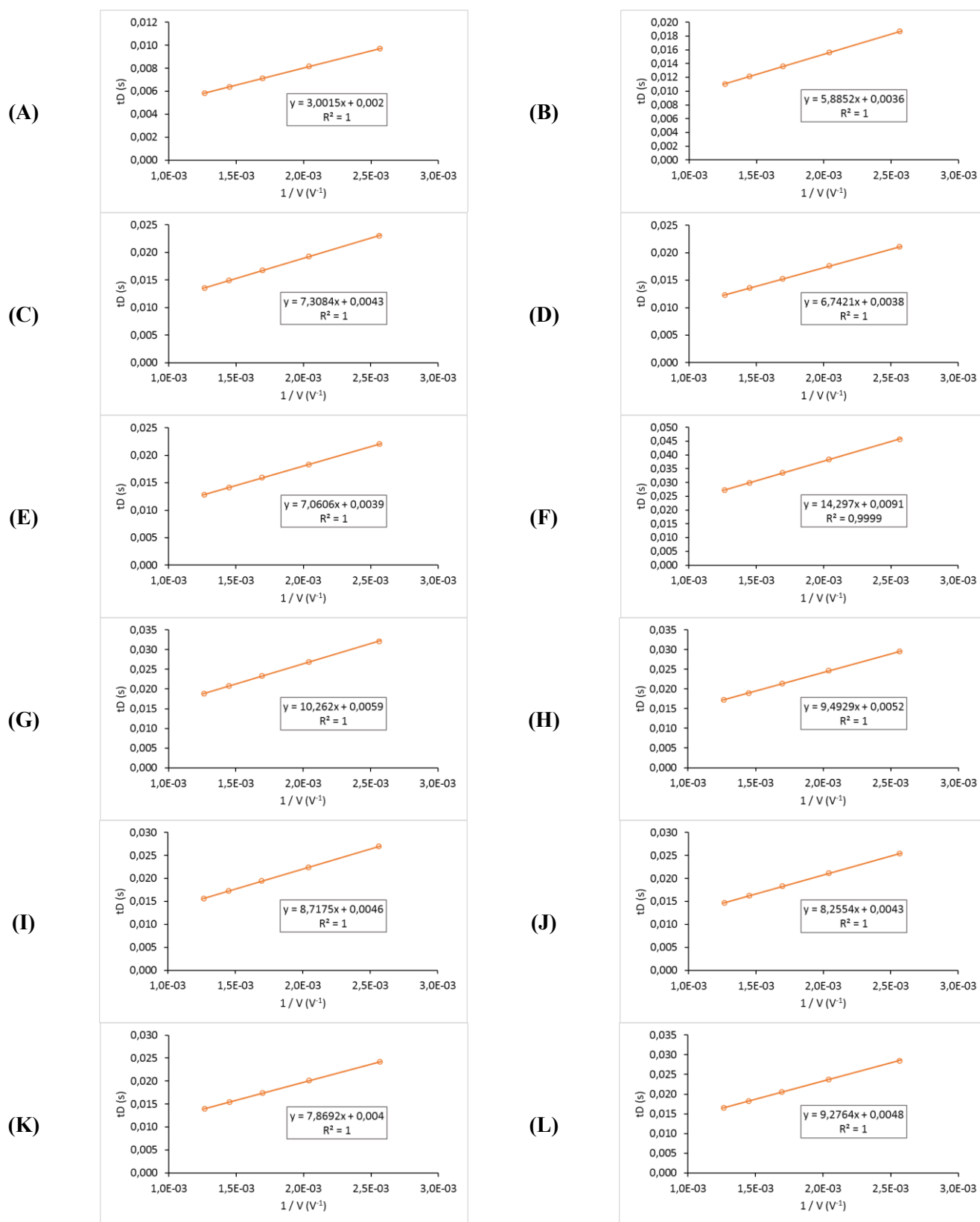


Figure AIII.14. Drift time vs $1/V$ (V^{-1}) plots in helium of ions from TBA₃[PMO₁₂O₄₀] POM at Fragmentor 350 V. (A) $[PMO_{12}O_{40}]^{3-}$, m/z 607 (B) $[PMO_{12}O_{40}(C_{16}H_{36}N)]^{2-}$, m/z 1032 (C) $[(PMO_{12}O_{40})(C_{16}H_{36}N)_2]^{2-}$, m/z 1154 (D) $[(PMO_{12}O_{40})_2(C_{16}H_{36}N)_3]^{3-}$, m/z 1457 (E) $[(PMO_{12}O_{40})_3(C_{16}H_{36}N)_5]^{4-}$, m/z 1670 (F) $[(PMO_{12}O_{40})_1(C_{16}H_{36}N)_2]^{1-}$, m/z 2307 (G) $[(PMO_{12}O_{40})_2(C_{16}H_{36}N)_4]^{2-}$, m/z 2307 (H) $[(PMO_{12}O_{40})_3(C_{16}H_{36}N)_6]^{3-}$, m/z 2307 (I) $[(PMO_{12}O_{40})_4(C_{16}H_{36}N)_8]^{4-}$, m/z 2307 (J) $[(PMO_{12}O_{40})_5(C_{16}H_{36}N)_{10}]^{5-}$, m/z 2307 (K) $[(PMO_{12}O_{40})_6(C_{16}H_{36}N)_{12}]^{6-}$, m/z 2307 (L) $[(PMO_{12}O_{40})_6(C_{16}H_{36}N)_{13}]^{5-}$, m/z 2817,1

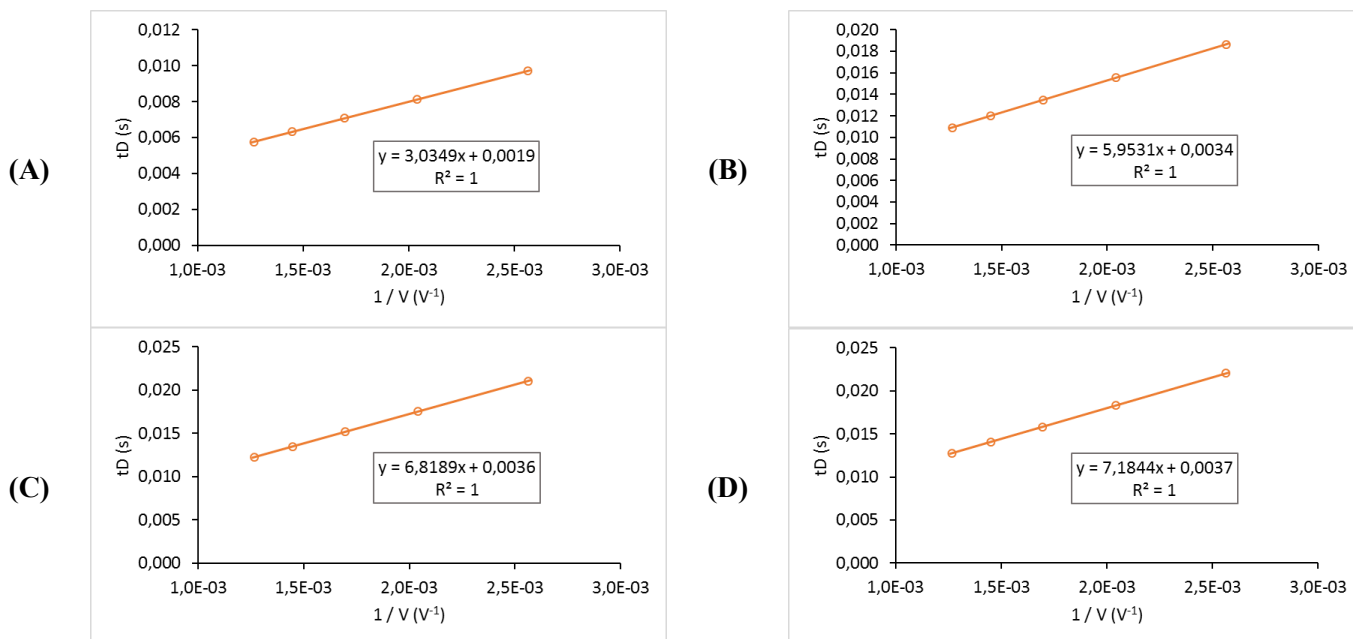
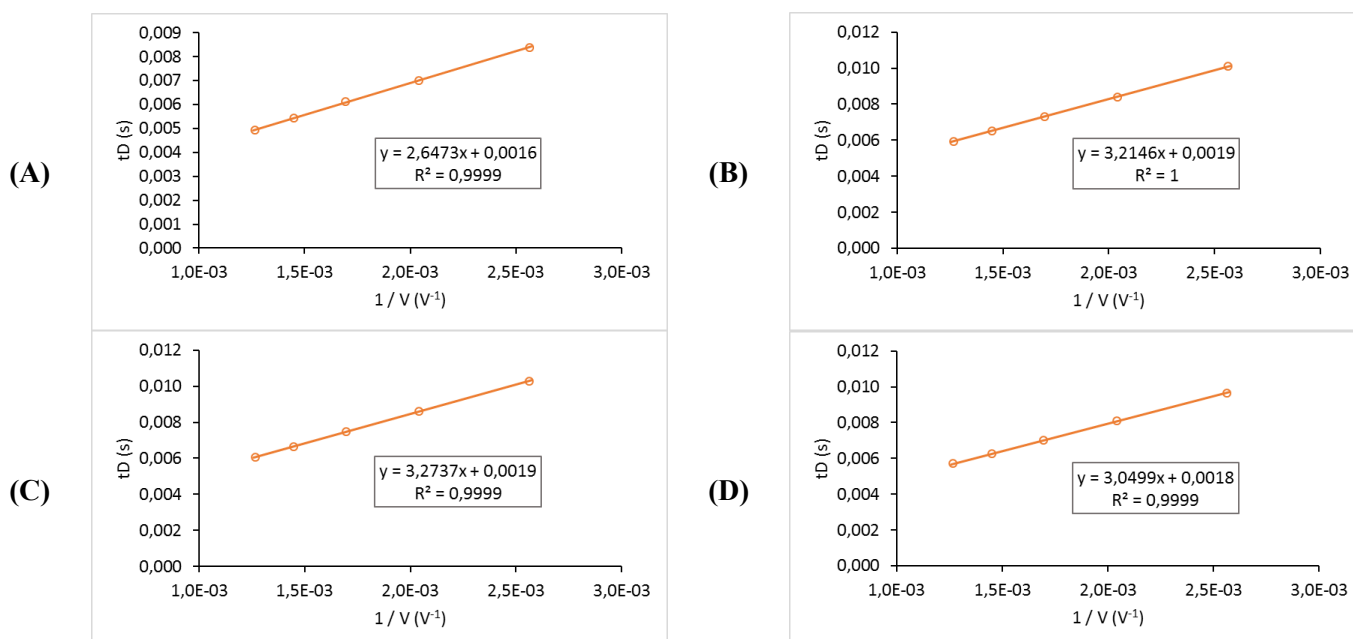


Figure AIII.15. Drift time vs $1/V$ (V^{-1}) plots in helium of ions from TBA₃ [PW₁₂O₄₀] POM at Fragmentor 350 V. (A) $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$, m/z 959 (B) $[(PW_{12}O_{40})(C_{16}H_{36}N)]^{2-}$, m/z 1560 (C) $[(PW_{12}O_{40})_2(C_{16}H_{36}N)_3]^{3-}$, m/z 2160 (D) $[(PW_{12}O_{40})_3(C_{16}H_{36}N)_5]^{4-}$, m/z 2461



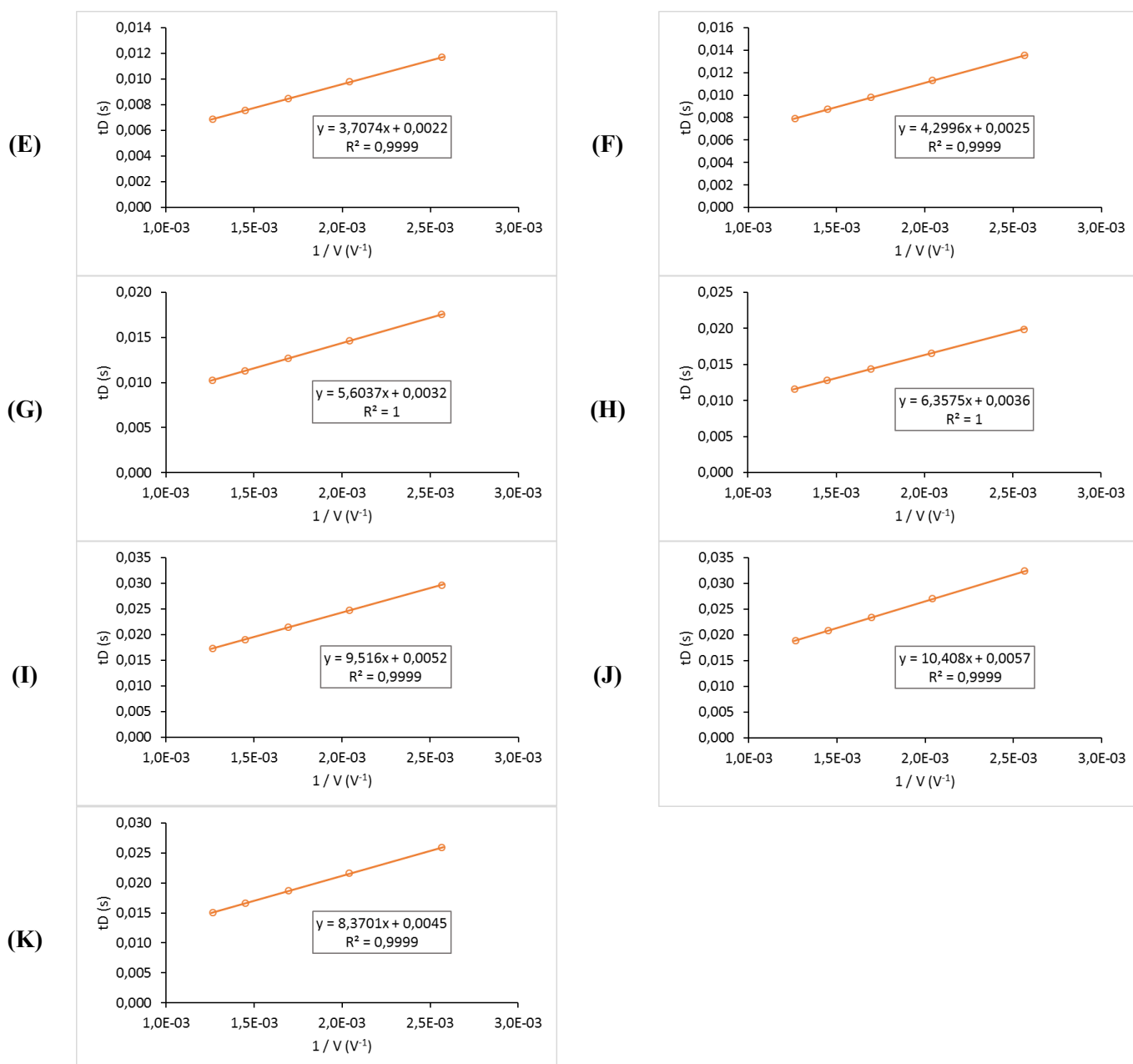
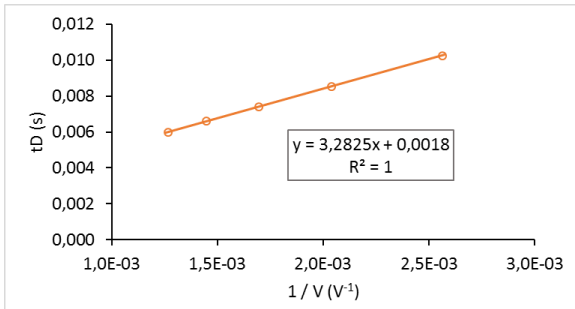
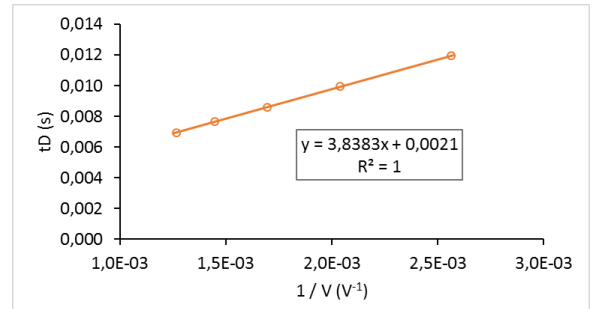
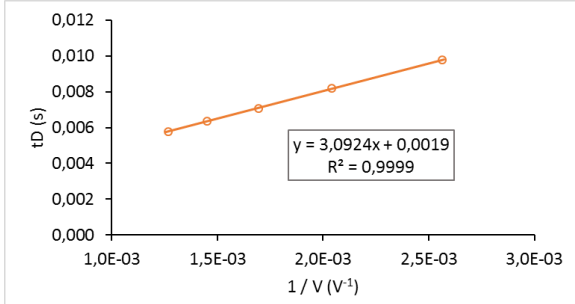
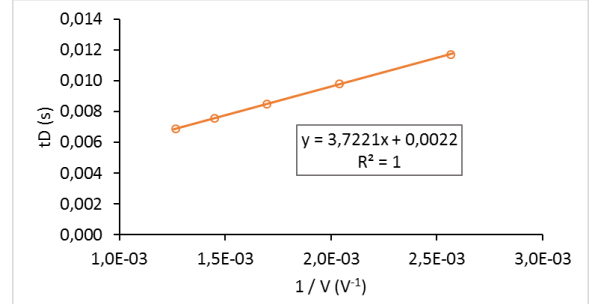
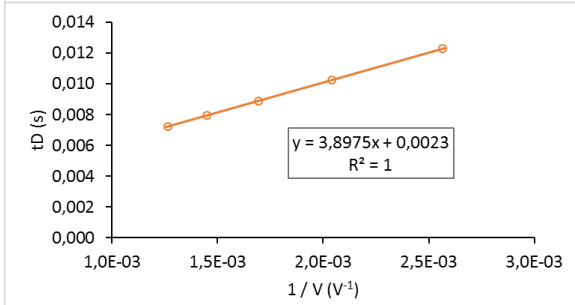
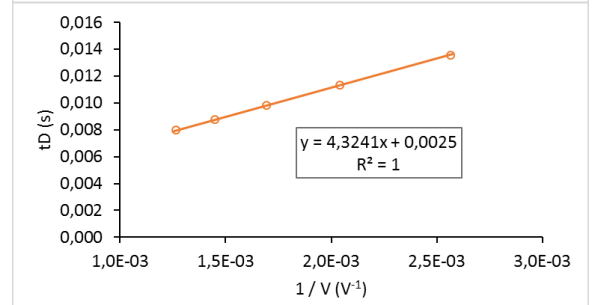
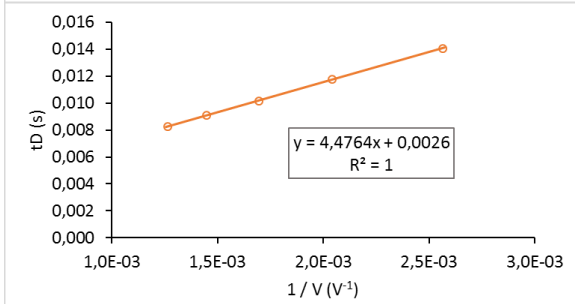
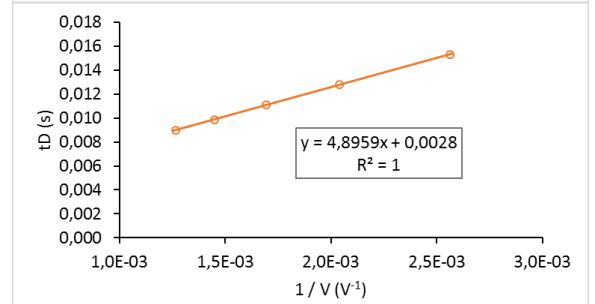
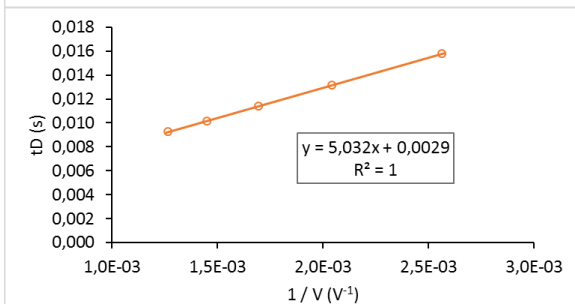
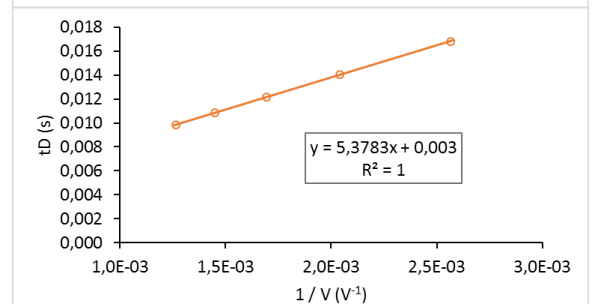
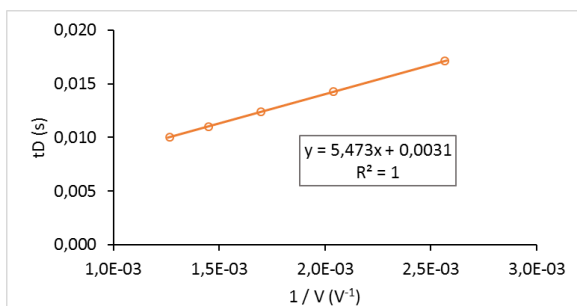
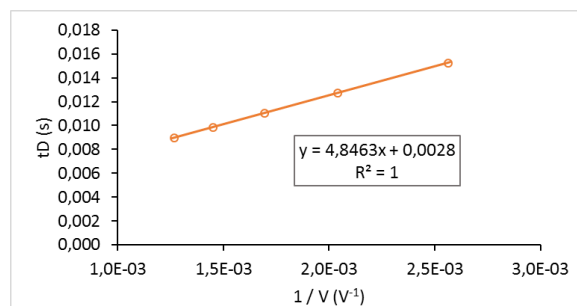
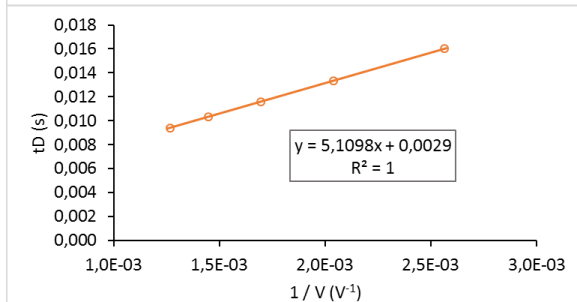
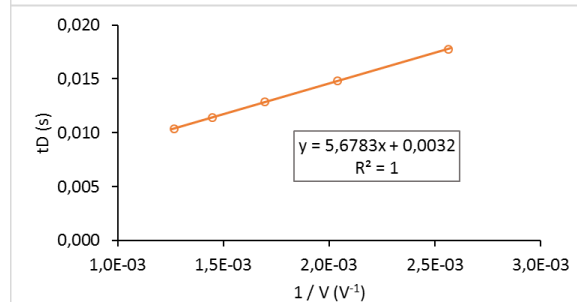
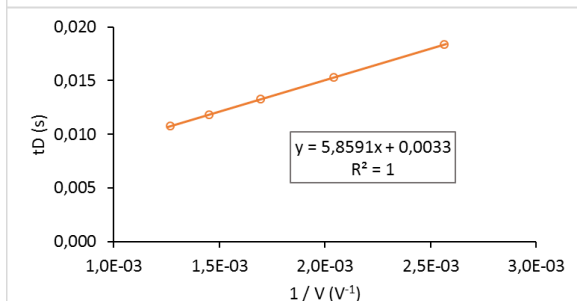
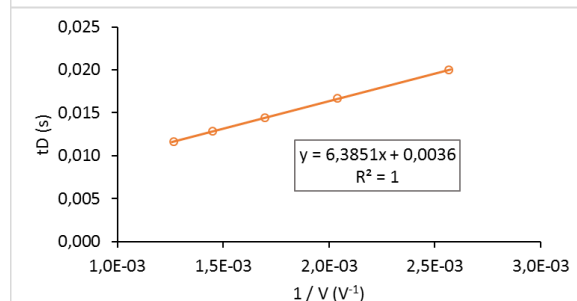
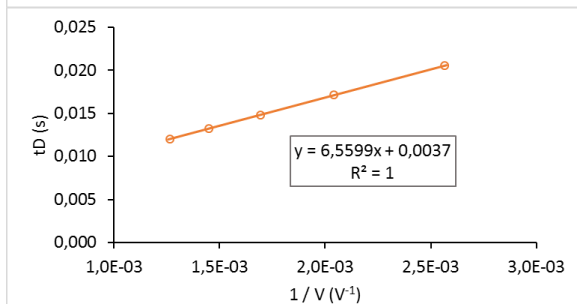
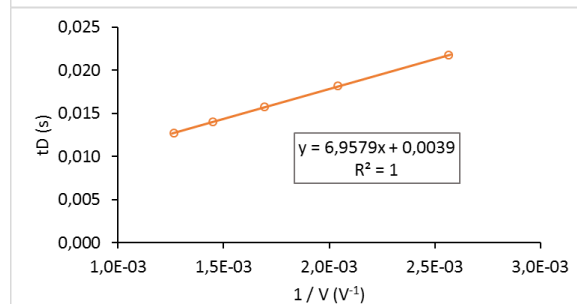
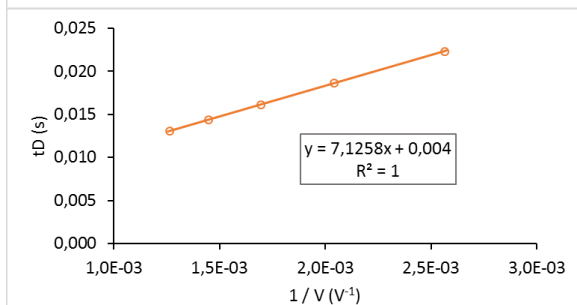
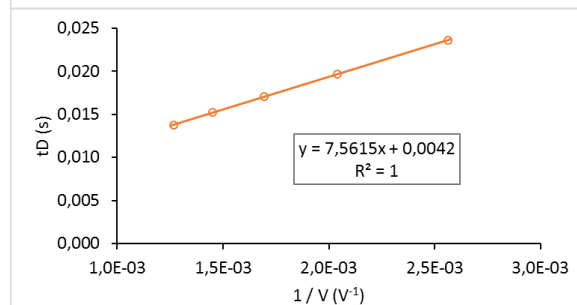
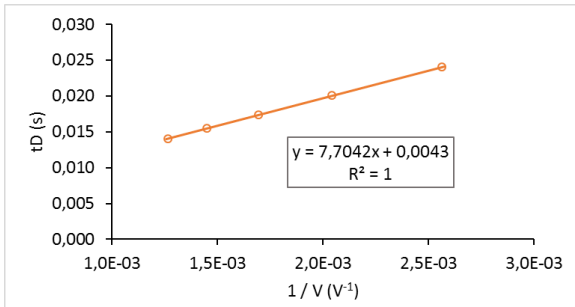


Figure AIII.16. Drift time vs $1/V$ (V^{-1}) plots in helium of ions from $TBA_6[P_2W_{18}O_{62}]$ POM at Fragmentor 350 V. (A) $[P_2W_{18}O_{62},H]^{5-}$, m/z 873 (B) $[(P_2W_{18}O_{62})(C_4H_9)]^{5-}$, m/z 884 (C) $[(P_2W_{18}O_{62})(C_{16}H_{36}N)]^{5-}$, m/z 921 (D) $[(P_2W_{18}O_{62})(H_2)]^{4+}$, m/z 1091 (E) $[(P_2W_{18}O_{62})(C_{16}H_{36}N)H]^{4+}$, m/z 1152 (F) $[(P_2W_{18}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_2]^{4+}$, m/z 1212 (g) $[(P_2W_{18}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_2H]^{3-}$, m/z 1616 (H) $[(P_2W_{18}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_3]^{3-}$, m/z 1697 (I) $[(P_2W_{18}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_3H]^{2-}$, m/z 2546 (J) $[(P_2W_{18}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_4]^{2-}$, m/z 2666 (K) $[(P_2W_{18}O_{62})_2(C_{16}H_{36}N)_8]^{4+}$, m/z 2666

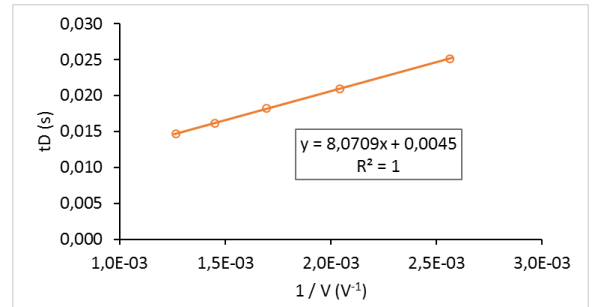
(A)**(B)****(C)****(D)****(E)****(F)****(G)****(H)****(I)****(J)**

(K)**(L)****(M)****(N)****(O)****(P)****(Q)****(R)****(S)****(T)**

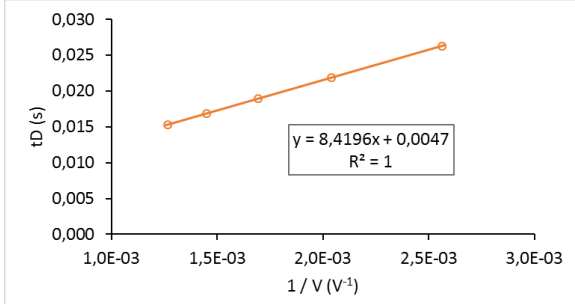
(U)



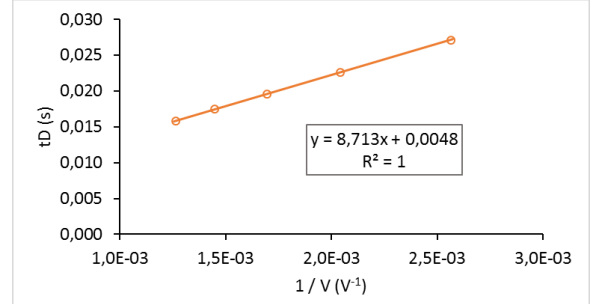
(V)



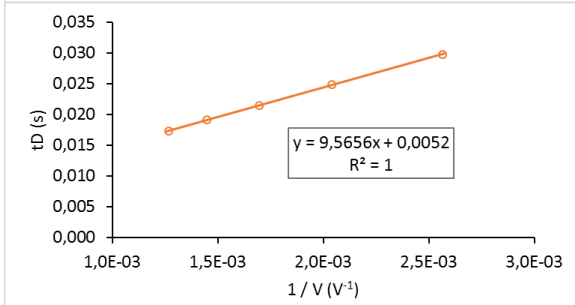
(W)



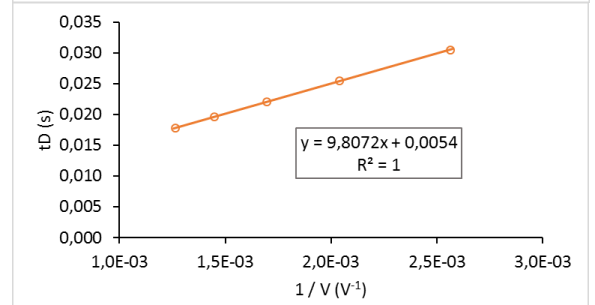
(X)



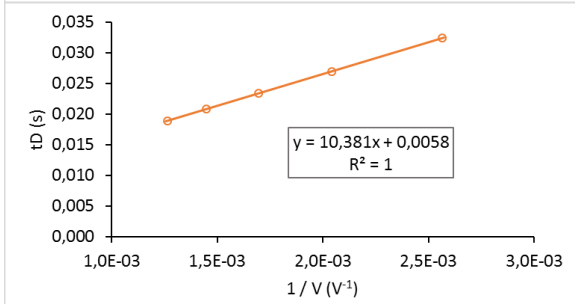
(Y)



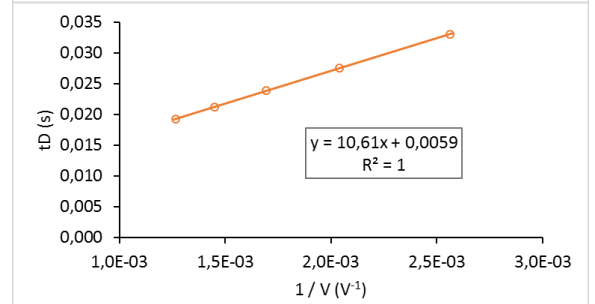
(Z)



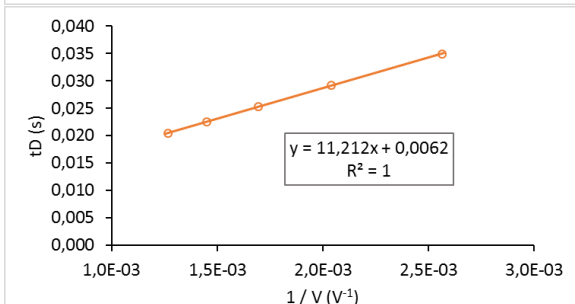
(AA)



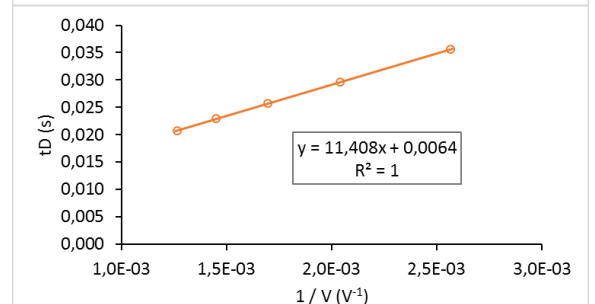
(AB)



(AC)



(AD)



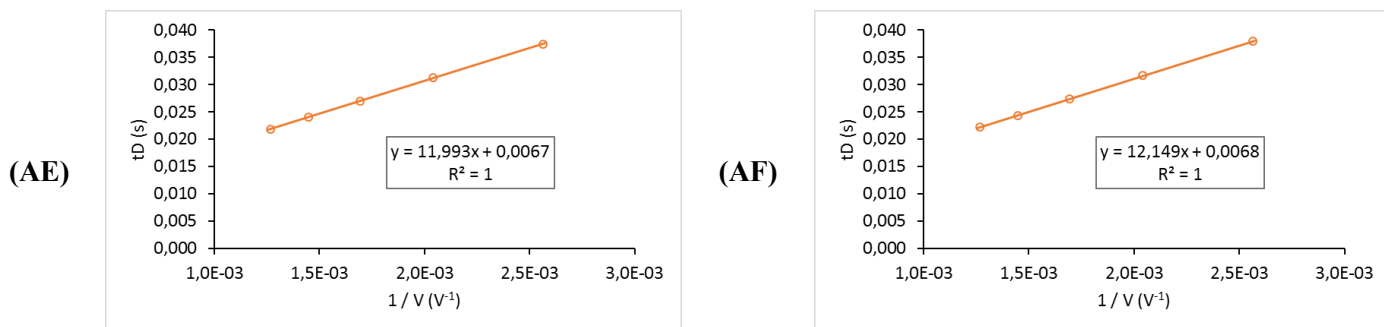


Figure AIII.17. Drift time vs $1/V$ (V^{-1}) plots in helium of ions from $TBA_6[P_2Nb_3W_{15}O_{62}]$ POM at Fragmentor 350 V. (A) $[(P_2Nb_3W_{15}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_1H_3]^{5-}$, m/z 867 (B) $[(P_2Nb_3W_{15}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_2H_2]^{5-}$, m/z 915 (C) $[(P_2Nb_3W_{15}O_{62})H_5]^{4+}$, m/z 1023 (D) $[(P_2Nb_3W_{15}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_1H_4]^{4+}$, m/z 1084 (E) $[(P_2Nb_3W_{15}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_1(C_4H_9)_1H_3]^{4+}$, m/z 1098 (F) $[(P_2Nb_3W_{15}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_2H_3]^{4+}$, m/z 1145 (G) $[(P_2Nb_3W_{15}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_2(C_4H_9)_1H_2]^{4+}$, m/z 1158 (H) $[(P_2Nb_3W_{15}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_3H_2]^{4+}$, m/z 1205 (I) $[(P_2Nb_3W_{15}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_3(C_4H_9)_1H_1]^{4+}$, m/z 1219 (J) $[(P_2Nb_3W_{15}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_4H_1]^{4+}$, m/z 1265 (K) $[(P_2Nb_3W_{15}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_4(C_4H_9)_1]^{4+}$, m/z 1279 (L) $[(P_2Nb_3W_{15}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_1H_5]^{3-}$, m/z 1446 (M) $[(P_2Nb_3W_{15}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_1(C_4H_9)_1H_4]^{3-}$, m/z 1464 (N) $[(P_2Nb_3W_{15}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_2H_4]^{3-}$, m/z 1527 (O) $[(P_2Nb_3W_{15}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_2(C_4H_9)H_3]^{3-}$, m/z 1544 (P) $[(P_2Nb_3W_{15}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_3H_3]^{3-}$, m/z 1608 (Q) $[(P_2Nb_3W_{15}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_3(C_4H_9)_1H_2]^{3-}$, m/z 1626 (R) $[(P_2Nb_3W_{15}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_4H_2]^{3-}$, m/z 1687 (S) $[(P_2Nb_3W_{15}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_4(C_4H_9)_1H_1]^{3-}$, m/z 1707 (T) $[(P_2Nb_3W_{15}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_5H_1]^{3-}$, m/z 1767 (U) $[(P_2Nb_3W_{15}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_5(C_4H_9)]^{3-}$, m/z 1786 (V) $[(P_2Nb_3W_{15}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_6]^{3-}$, m/z 1848 (W) $[(P_2Nb_3W_{15}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_2H_5]^{2-}$, m/z 2289 (X) $[(P_2Nb_3W_{15}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_2(C_4H_9)_1H_4]^{2-}$, m/z 2318 (Y) $[(P_2Nb_3W_{15}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_3H_4]^{2-}$, m/z 2412 (Z) $[(P_2Nb_3W_{15}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_3(C_4H_9)_1H_3]^{2-}$, m/z 2439 (AA) $[(P_2Nb_3W_{15}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_4H_3]^{2-}$, m/z 2531 (AB) $[(P_2Nb_3W_{15}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_4(C_4H_9)_1H_2]^{2-}$, m/z 2560 (AC) $[(P_2Nb_3W_{15}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_5H_2]^{2-}$, m/z 2653 (AD) $[(P_2Nb_3W_{15}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_5(C_4H_9)_1H_1]^{2-}$, m/z 2681 (AE) $[(P_2Nb_3W_{15}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_6H_1]^{2-}$, m/z 2773 (AF) $[(P_2Nb_3W_{15}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_6(C_4H_9)_1]^{2-}$, m/z 2801

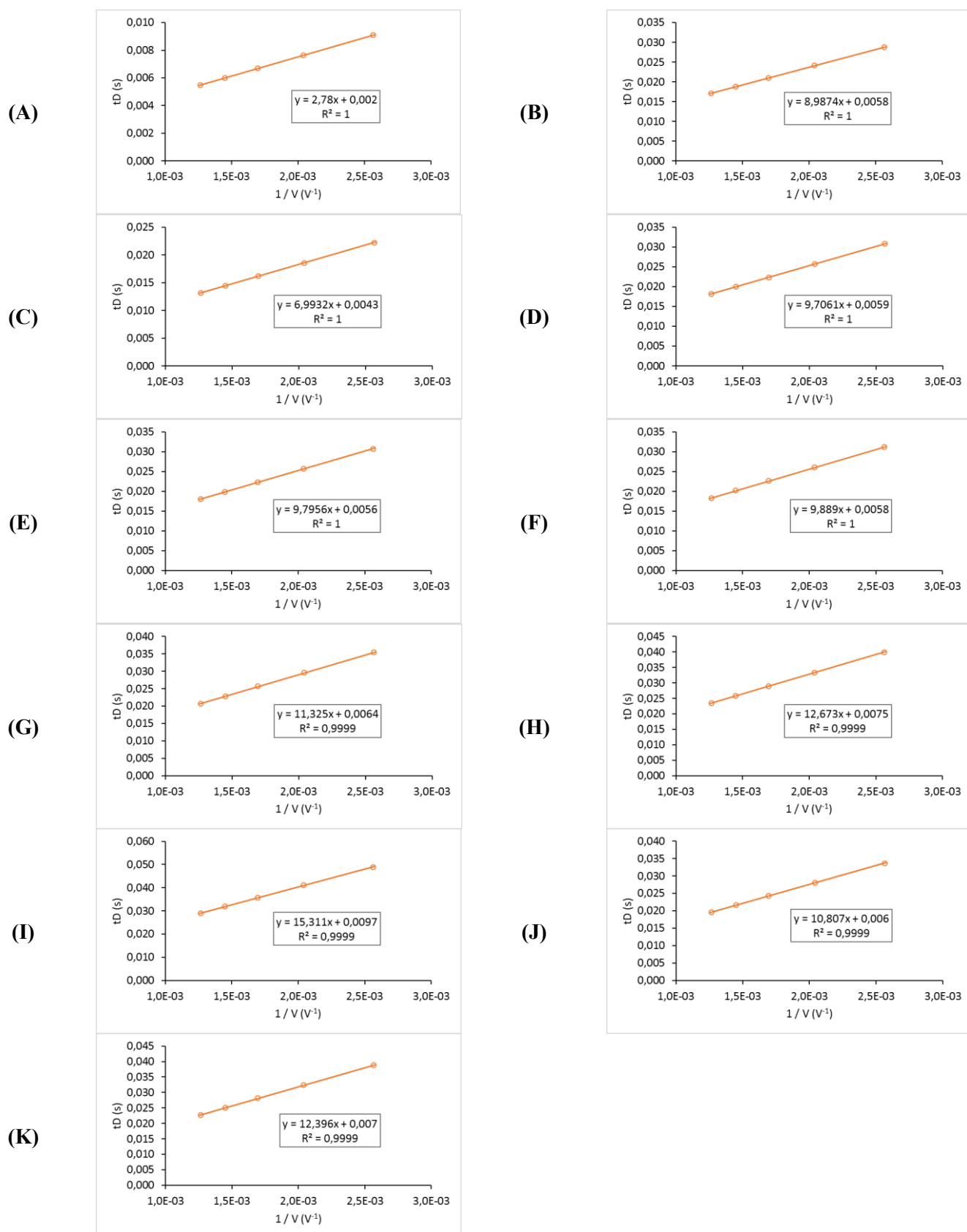


Figure AIII.18. Drift time vs $1/V$ (V^{-1}) plots in helium of ions from $TBA_2[Mo_6O_{19}]$ POM at Fragmentor 600 V. (A) $[Mo_6O_{19}]^{2-}$, m/z 440 (B) $[Mo_6O_{19},TBA]^-$, m/z 1122 (C) $[(Mo_6O_{19},TBA)_2]^{2-}$, m/z 1122 (D) $[(Mo_6O_{19})_3(C_{16}H_{36}N)_4]^{2-}$, m/z 1801 (E) $[(Mo_6O_{19})_5(C_{16}H_{36}N)_7]^{3-}$, m/z 2031 (F) $[(Mo_6O_{19})_8(C_{16}H_{36}N)_{12}]^{4-}$, m/z 2487 (G) $[(Mo_6O_{19})_6(C_{16}H_{36}N)_9]^{3-}$, m/z 2487 (H) $[(Mo_6O_{19})_4(C_{16}H_{36}N)_6]^{2-}$, m/z 2487 (I) $[(Mo_6O_{19})_9(C_{16}H_{36}N)_{14}]^{4-}$, m/z 2827 (J) $[(Mo_6O_{19})_7(C_{16}H_{36}N)_{11}]^{3-} A$, m/z 2943 (K) $[(Mo_6O_{19})_7(C_{16}H_{36}N)_{11}]^{3-} B$, m/z 2943

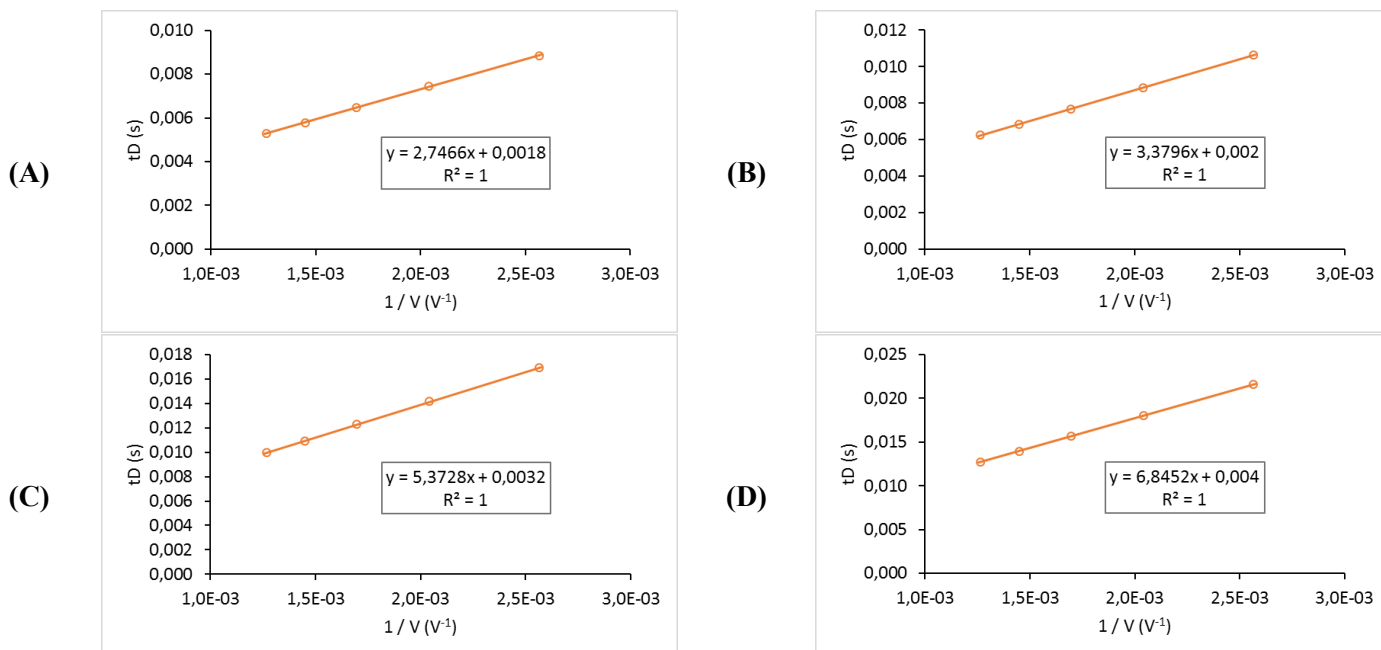


Figure AIII.19. Drift time vs $1/V$ (V^{-1}) plots in helium of ions from $TBA_4[W_{10}O_{32}]$ POM at Fragmentor 600 V. (A) $[W_6O_{19}]^{2-}$, m/z 704 (B) $[W_7O_{22}]^{2-}$, m/z 819 (C) $[W_{10}O_{32}(C_{16}H_{36}N)_1H]^{2-}$, m/z 1297 (D) $[(W_{10}O_{32})(C_{16}H_{36}N)_2]^{2-}$, m/z 1418

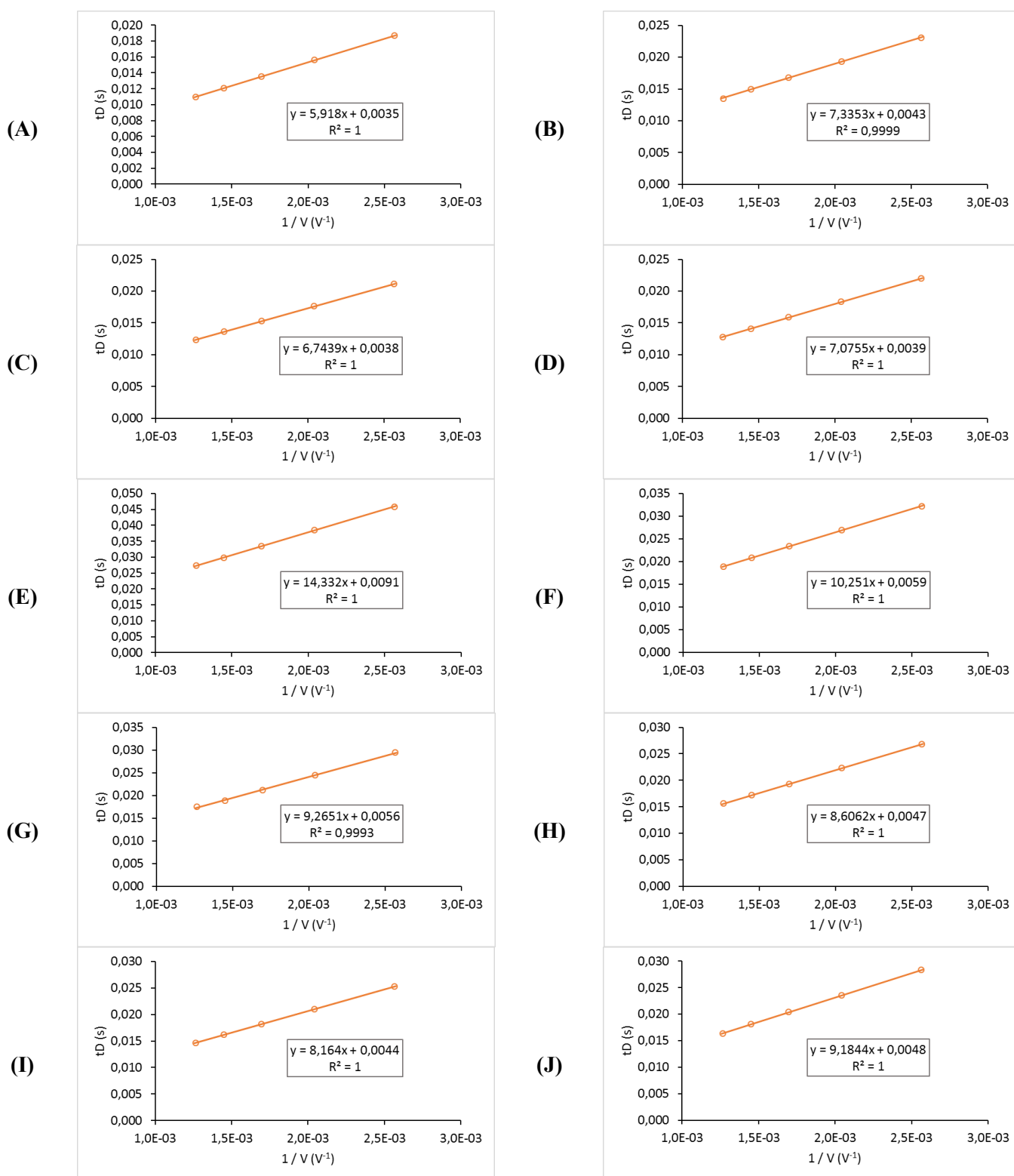


Figure AIII.20. Drift time vs $1/V$ (V^{-1}) plots in helium of ions from $TBA_3[PMo_{12}O_{40}]$ POM at Fragmentor 600 V. (A) $[PMo_{12}O_{40}(C_{16}H_{36}N)]^{2-}$, m/z 1032 (B) $[(PMo_{12}O_{40})(C_{16}H_{36}N)_2]^{2-}$, m/z 1154 (C) $[(PMo_{12}O_{40})_2(C_{16}H_{36}N)_3]^{3-}$, m/z 1457 (D) $[(PMo_{12}O_{40})_3(C_{16}H_{36}N)_5]^{4+}$, m/z 1670 (E) $[(PMo_{12}O_{40})_1(C_{16}H_{36}N)_2]^{1-}$, m/z 2307 (F) $[(PMo_{12}O_{40})_2(C_{16}H_{36}N)_4]^{2-}$, m/z 2307 (G) $[(PMo_{12}O_{40})_3(C_{16}H_{36}N)_6]^{3-}$, m/z 2307 (H) $[(PMo_{12}O_{40})_4(C_{16}H_{36}N)_8]^{4+}$, m/z 2307 (I) $[(PMo_{12}O_{40})_5(C_{16}H_{36}N)_{10}]^{5-}$, m/z 2307 (J) $[(PMo_{12}O_{40})_6(C_{16}H_{36}N)_{13}]^{5-}$, m/z 2817,1

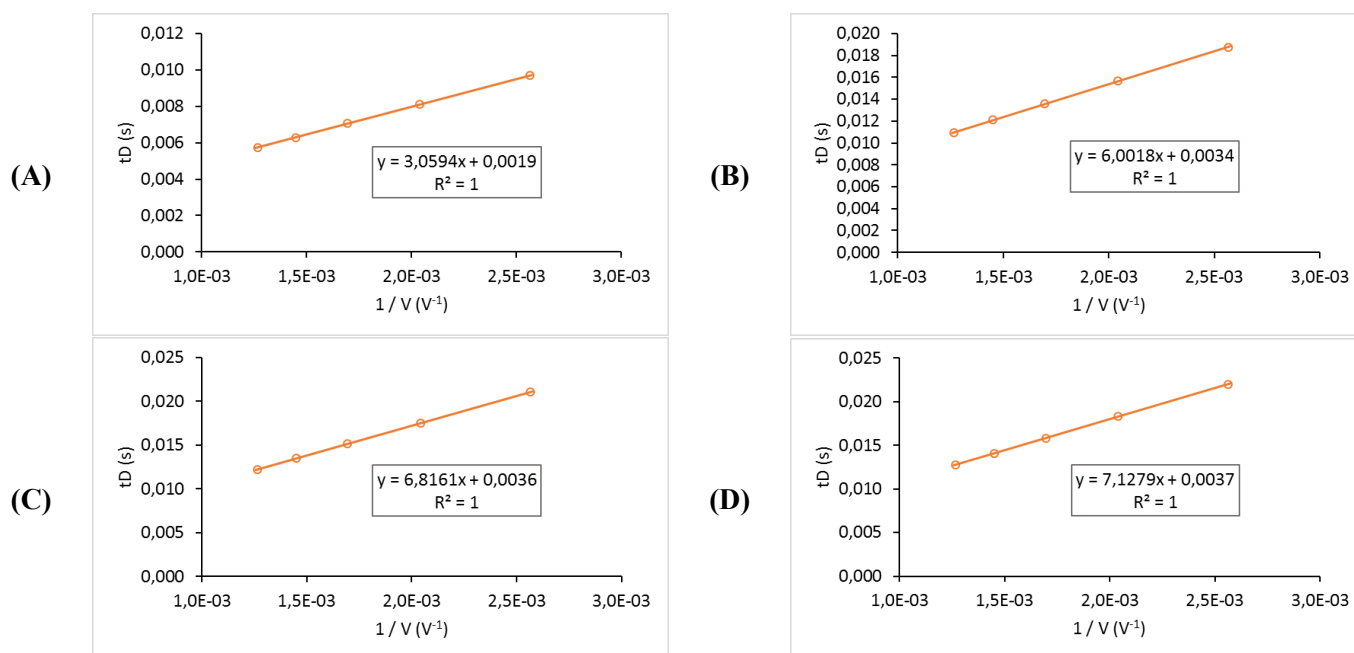


Figure AIII.21. Drift time vs $1/V$ (V^{-1}) plots in helium of ions from TBA₃ [PW₁₂O₄₀] POM at Fragmentor 600 V. (A) [PW₁₂O₄₀]³⁻, m/z 959 (B) [(PW₁₂O₄₀)(C₁₆H₃₆N)]²⁻, m/z 1560 (C) [(PW₁₂O₄₀)₂(C₁₆H₃₆N)₃]³⁻, m/z 2160 (D) [(PW₁₂O₄₀)₃(C₁₆H₃₆N)₅]⁴⁻, m/z 2461

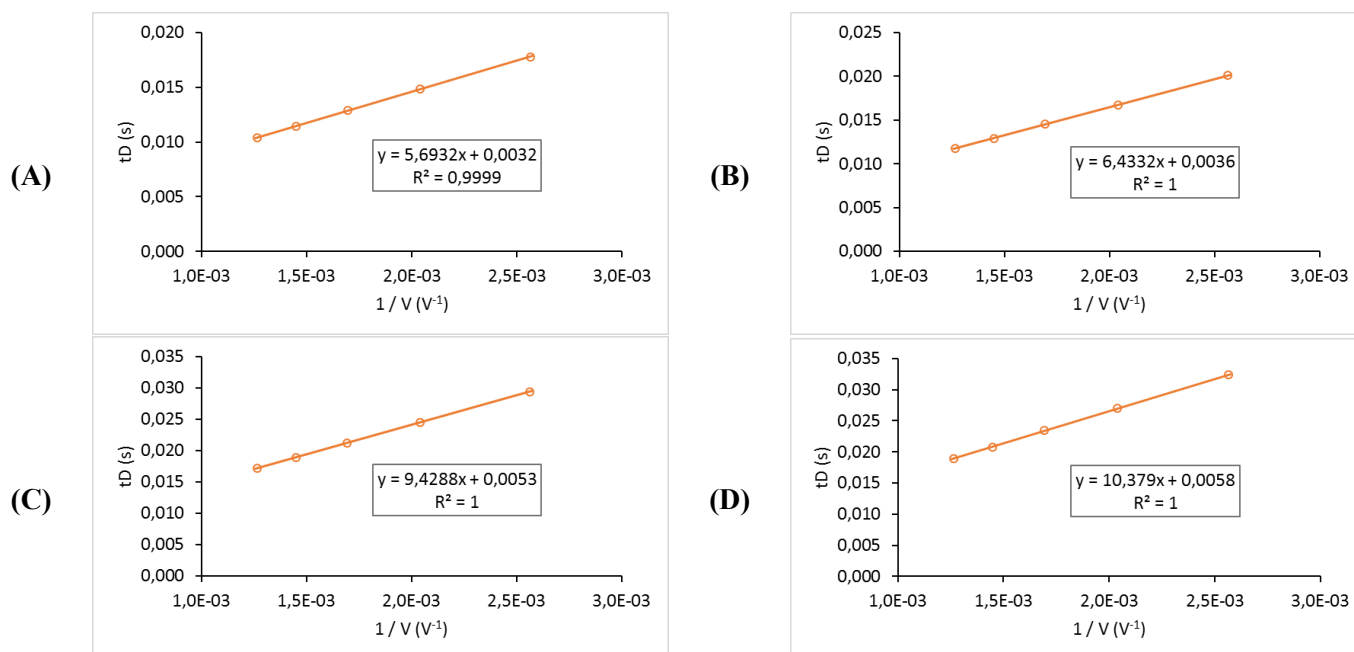
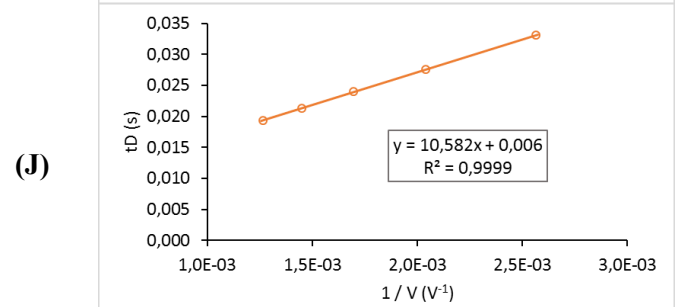
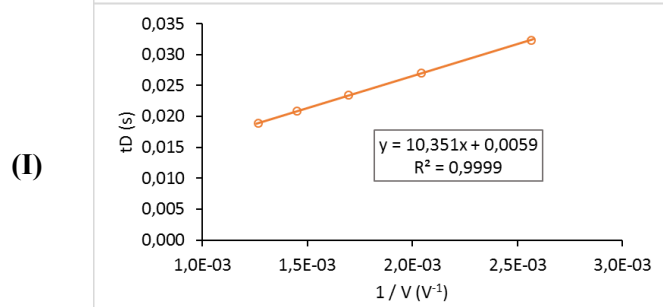
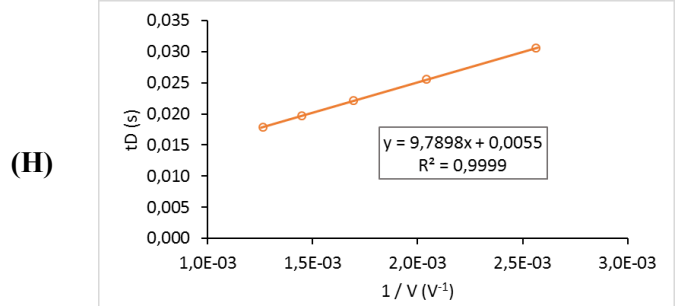
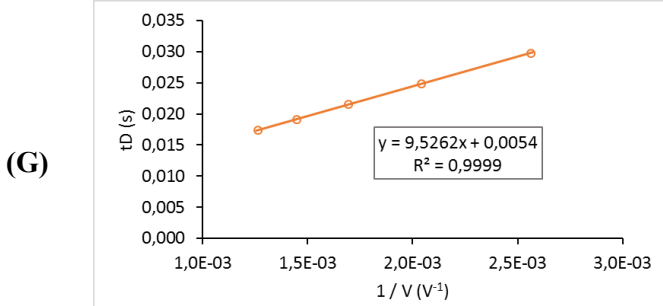
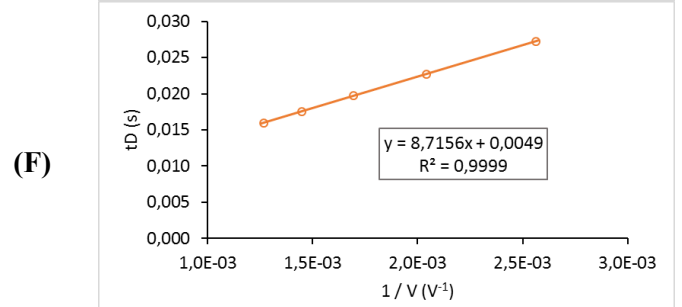
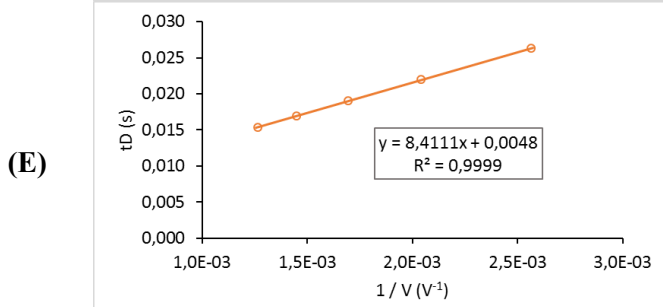
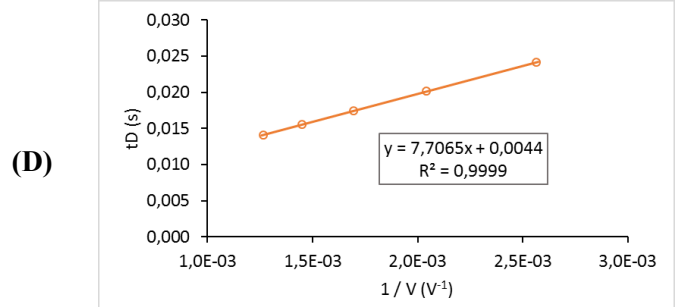
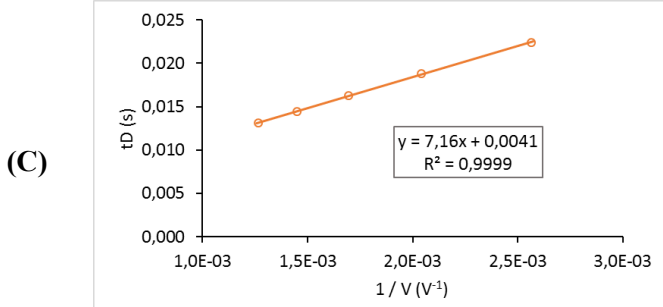
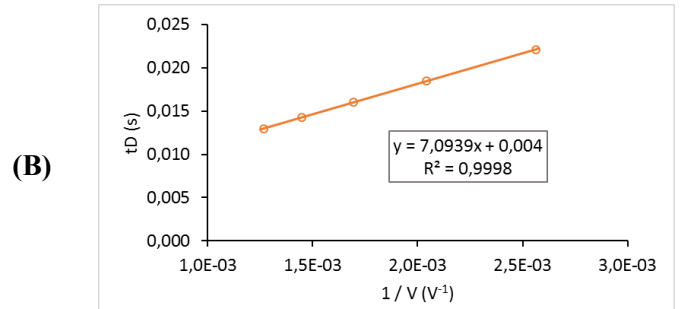
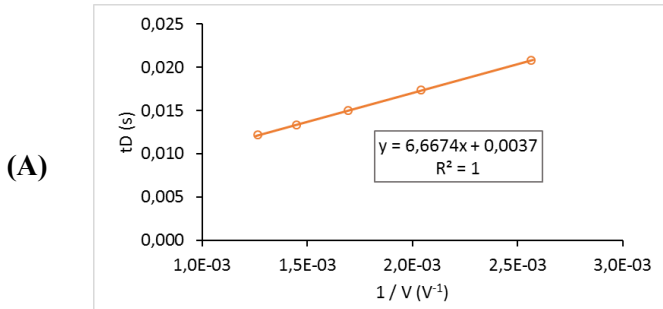


Figure AIII.22. Drift time vs $1/V$ (V^{-1}) plots in helium of ions from TBA₆[P₂W₁₈O₆₂] POM at Fragmentor 600 V. (A) [(P₂W₁₈O₆₂)(C₁₆H₃₆N)₂H]³⁻, m/z 1616 (H) [(P₂W₁₈O₆₂)(C₁₆H₃₆N)₃]³⁻, m/z 1697 (I) [(P₂W₁₈O₆₂)(C₁₆H₃₆N)₃H]²⁻, m/z 2546 (J) [(P₂W₁₈O₆₂)(C₁₆H₃₆N)₄]²⁻, m/z 2666



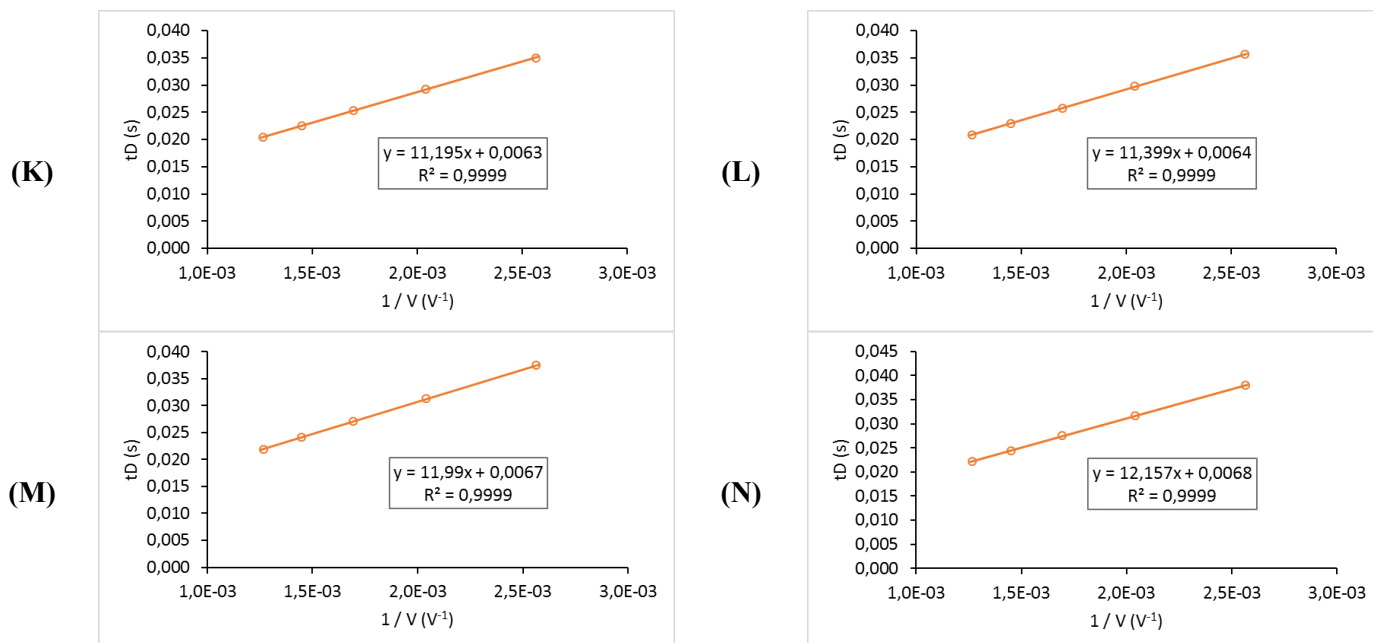


Figure AIII.23. Drift time vs $1/V$ (V^{-1}) plots in helium of ions from $TBA_6[P_2Nb_3W_{15}O_{62}]$ POM at Fragmentor 600 V. (A) $[(P_2Nb_3W_{15}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_3(C_4H_9)_1H_2]^{3-}$, m/z 1626 (B) $[(P_2Nb_3W_{15}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_4H_2]^{3-}$, m/z 1687 (C) $[(P_2Nb_3W_{15}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_4(C_4H_9)_1H_1]^{3-}$, m/z 1707 (D) $[(P_2Nb_3W_{15}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_5(C_4H_9)]^{3-}$, m/z 1786 (E) $[(P_2Nb_3W_{15}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_2H_5]^{2-}$, m/z 2289 (F) $[(P_2Nb_3W_{15}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_2(C_4H_9)_1H_4]^{2-}$, m/z 2318 (G) $[(P_2Nb_3W_{15}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_3H_4]^{2-}$, m/z 2412 (H) $[(P_2Nb_3W_{15}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_3(C_4H_9)_1H_3]^{2-}$, m/z 2439 (I) $[(P_2Nb_3W_{15}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_4H_3]^{2-}$, m/z 2531 (J) $[(P_2Nb_3W_{15}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_4(C_4H_9)_1H_2]^{2-}$, m/z 2560 (K) $[(P_2Nb_3W_{15}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_5H_2]^{2-}$, m/z 2653 (L) $[(P_2Nb_3W_{15}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_5(C_4H_9)_1H_1]^{2-}$, m/z 2681 (M) $[(P_2Nb_3W_{15}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_6H_1]^{2-}$, m/z 2773 (N) $[(P_2Nb_3W_{15}O_{62})(C_{16}H_{36}N)_6(C_4H_9)_1]^{2-}$, m/z 2801

Annexe 4 : Production scientifique associée à ce travail de thèse

Articles dans des revues internationales à comité de lecture :

- (1) Hupin, S.; Lavanant, H.; Renaudineau, S.; Proust, A.; Izzet, G.; Groessl, M.; Afonso, C. A Calibration Framework for the Determination of Accurate Collision Cross Sections of Polyanions Using Polyoxometalate Standards. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2018**, *32* (19), 1703–1710.
- (2) Piot, M.; Hupin, S.; Lavanant, H.; Afonso, C.; Bouteiller, L.; Proust, A.; Izzet, G. Charge Effect on the Formation of Polyoxometalate-Based Supramolecular Polygons Driven by Metal Coordination. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (14), 8490–8496.

Communications scientifiques :

Communications orales :

Hupin Sébastien, Lavanant Hélène, Rosu Frédéric, Vincent Tognetti, Izzet Guillaume, Gabelica Valérie, Afonso Carlos. **Sections efficaces de collision expérimentales et théoriques de polyoxometalates.** XXIII^{èmes} Rencontres du Club Jeune de la SFSM – Saint-Martin-de-Londres (France), 26-30 Mars 2018

Hupin Sébastien, Lavanant Hélène, Piot Madeleine, Izzet Guillaume, Afonso Carlos. **Caractérisation d'assemblages anioniques de polyoxométallates par spectrométrie de masse couplée à la mobilité ionique.** XXII^{èmes} Rencontres du Club Jeune de la SFSM – Trélon (France), 20-24 Mars 2017

Hupin Sébastien, Lavanant Hélène, Groessl Michael, Piot Madeleine, Izzet Guillaume, Afonso Carlos. **Caractérisation d'assemblages anioniques de polyoxométallates par spectrométrie de masse couplée à la mobilité ionique.** ET-IMMS 2016, Cabourg (France), 17-20 Octobre 2016

Hupin Sébastien, Piot Madeleine, Lavanant Hélène, Izzet Guillaume, Afonso Carlos. **Ion mobility spectrometry and mass spectrometry for the characterization of hybrid assemblies of polyoxometalates.** XXI^{èmes} Rencontres du Club Jeune de la SFSM - Moustiers-Sainte-Marie (France), 21-25 Mars 2016

Communications par affiches :

Hupin Sébastien, Hélène Lavanant, Rosu Frédéric, Vincent Tognetti, Guillaume Izzet, Anna Proust, Valérie Gabelica, Carlos Afonso. **Experimental and Theoretical Collision Cross Sections of Polyoxometalates.** 66th ASMS Conference, San Diego (USA), 03-07 Juin 2018

Hupin Sébastien, Hélène Lavanant, Vincent Tognetti, Madeleine Piot, Guillaume Izzet, Carlos Afonso. **Collision Cross Sections of Polyoxometalates : linking experimental and theoretical values.** JEDNC 2017, Mont Saint Aignan (France), 19 Juin 2017

Hupin Sébastien, Hélène Lavanant, Vincent Tognetti, Madeleine Piot, Guillaume Izzet, Carlos Afonso. **Collision Cross Sections of Polyoxometalates : linking experimental and theoretical values.** 65th ASMS Conference, Indianapolis (USA), 04-08 Juin 2017

Hupin Sébastien, Lavanant Hélène, Groessl Michael, Piot Madeleine, Izzet Guillaume, Afonso Carlos. **Caractérisation d'assemblages anioniques de polyoxométallates par spectrométrie de masse couplée à la mobilité ionique.** JFSM 2016, Bordeaux (France), 27-30 Septembre 2016

Hupin Sébastien, Lavanant Hélène, Groessl Michael, Piot Madeleine, Izzet Guillaume, Afonso Carlos. **Ion Mobility Mass Spectrometry of Polyoxometalate Anion Assemblies.** 64th ASMS Conference, San Antonio (USA), 05-09 Juin 2016

Caractérisation d'auto-assemblages de polyoxométallates hybrides organiques-inorganiques par spectrométrie de mobilité ionique couplée à la spectrométrie de masse

Résumé : Les polyoxométallates (POM) sont des composés anioniques constitués par l'assemblage de polyèdres d'oxydes métalliques $\{MO_y\}$, (avec M, Mo^{VI} ou W^{VI}) reliés entre eux par des atomes d'oxygène. Les POM forment ainsi une classe remarquable de clusters d'oxydes métalliques inorganiques nanométriques, avec une grande variété de charges et de structures. Il est possible de former des systèmes hybrides incluant la partie inorganique du POM et une partie organique greffée, permettant d'apporter de nouvelles fonctionnalités aux POM, tel que l'auto-assemblage.

Nous avons consacré ces travaux de thèse à la caractérisation de systèmes classiques, hybrides et auto-assemblés de POM par spectrométrie de masse couplée à la spectrométrie à la mobilité ionique (IMS-MS). Une première approche expérimentale par spectrométrie de mobilité ionique en tube de dérive (DTIMS) nous a permis de déterminer les sections efficaces de collisions (CCS) de POM étalons dans l'hélium et dans l'azote. Les CCS des étalons POM nous ont ensuite permis d'étalonner une cellule IMS de type *Travelling Wave* (TWIMS). L'analyse par IMS-MS de POM hybrides organiques-inorganiques seuls ou en présence de PdCl₂ a mis en évidence la présence de systèmes auto-assemblés triangulaires [**POM₃·cation₃**], carrés [**POM₄·cation₄**] ou pentagonaux [**POM₅·cation₅**] avec différents états de charges. Des valeurs de CCS de ces auto-assemblages ont également pu être estimées à partir de l'étalonnage de la cellule TWIMS.

Par une approche théorique, nous avons modélisé plusieurs structures de POM standards avec et sans contre-ion tetrabutylammonium (TBA⁺) par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les structures optimisées ont été utilisées afin de déterminer des CCS théoriques grâce au logiciel MOBCAL, auquel nous avons incorporé les atomes de molybdène et de tungstène pour lesquels nous avons optimisé de nouveaux paramètres de potentiel de Lennard Jones. La correspondance des CCS expérimentales et théoriques des structures de POM standards offre de nouvelles possibilités pour une attribution structurale pour les POM hybrides auto-assemblés par coordination en présence de cations métalliques.

Mots clés : Polyoxométallate, hybride, organique-inorganique, auto-assemblage, spectrométrie de mobilité ionique, IMS-MS, tube de dérive, *travelling wave*, TWIMS, sections efficaces de collision, CCS, théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT, MOBCAL.

Characterization of self-assemblies of organic-inorganic hybrid polyoxometalates by ion mobility spectrometry coupled to mass spectrometry

Summary: Polyoxometalates (POM) are anionic compounds formed by the assembly of metal oxide polyhedra $\{MO_y\}$, (with M, Mo^{VI} or W^{VI}) linked together by oxygen atoms. POM thus form a remarkable class of nanometric inorganic metal oxide clusters, with a wide variety of charges and structures. It is possible to form hybrid systems including the inorganic part of the POM and a grafted organic part, allowing new functionalities to be added to the POM, such as self-assembly.

We have dedicated this thesis work to the characterization of standards, hybrid and self-assembled POM systems by mass spectrometry coupled to ion mobility spectrometry (IMS-MS). A first experimental approach using drift tube ion mobility spectrometry (DTIMS) allowed us to determine the collision cross sections (CCS) of standard POM in helium and nitrogen. The CCS of the POM standards then allowed us to calibrate an IMS cell of a Travelling Wave ion mobility instrument (TWIMS). The analysis by IMS-MS of organic-inorganic hybrid POMs alone or in the presence of transition metal cations revealed the presence of self-assembled triangular [**POM₃·cation₃**], square [**POM₄·cation₄**] or pentagonal [**POM₅·cation₅**] systems with different charge states. CCS values of these self-assemblies was estimated from the calibration of the TWIMS cell.

Using a theoretical approach, we modelled several standard POM structures with and without tetrabutylammonium counterion (TBA⁺) using density functional theory (DFT). The optimized structures were used to determine theoretical CCS using the trajectory method of the MOBCAL software, in which we incorporated molybdenum and tungsten atoms for which we optimized new Lennard Jones potential parameters. The correspondence of experimental and theoretical CCS of standard POM structures offers new possibilities for structural attribution of self-assembled hybrid POM by coordination in the presence of metal cations.

Keywords: Polyoxometalate, hybrid, organic-inorganic, self-assembly, ion mobility spectrometry, IMS-MS, drift tube, travelling wave, TWIMS, collision cross section, CCS, density functional theory, DFT, MOBCAL.