



HAL
open science

De l'étude des solvants eutectiques profonds par spectrométrie de masse à leur utilisation dans des antennes-capteurs bio-inspirées

Émilie Bertrand

► **To cite this version:**

Émilie Bertrand. De l'étude des solvants eutectiques profonds par spectrométrie de masse à leur utilisation dans des antennes-capteurs bio-inspirées. Electronique. Université de Rennes, 2023. Français. NNT : 2023URENS063 . tel-04432643

HAL Id: tel-04432643

<https://theses.hal.science/tel-04432643>

Submitted on 1 Feb 2024

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.

COLLEGE

MATHS, TELECOMS

DOCTORAL

INFORMATIQUE, SIGNAL

BRETAGNE

SYSTEMES, ELECTRONIQUE



Université
de Rennes

THESE DE DOCTORAT DE .

L'UNIVERSITE DE RENNES

ECOLE DOCTORALE N° 601

*Mathématiques, Télécommunications, Informatique, Signal, Systèmes,
Electronique*

Spécialité : *Electronique*

Par

Emilie Bertrand

De l'étude des solvants eutectiques profonds par spectrométrie de masse à leur utilisation dans des antennes-capteurs bio-inspirées

Thèse présentée et soutenue à Rennes, le 10 Novembre 2023

Unité de recherche : Institut d'Electronique et des Technologies du numéRique (IETR, UMR CNRS 6164)

Thèse N° :

Rapporteurs avant soutenance :

Katia Grenier Directrice de recherche CNRS – LAAS – Toulouse

Denis Lesage Ingénieur de recherche – IPCM – Sorbonne Université – Paris

Composition du Jury :

Président : Katia Grenier

Directrice de recherche CNRS – LAAS – Toulouse

Examineurs : Denis Lesage

Ingénieur de recherche – IPCM – Sorbonne Université – Paris

Ludovic Paquin

Maître de conférences – ISCR – Université de Rennes

Antony Memboeuf

Maître de conférences – CEMCA – Université de Bretagne Occidentale

Jérôme Rossignol

Maître de conférences – ICB – Université de Bourgogne Franche-Comté

Dir. de thèse : David Rondeau

Professeur des Universités – IETR – Université de Rennes

Co-dir. de thèse : Mohamed Himdi

Professeur des Universités – IETR – Université de Rennes

Co-enc. de thèse : Xavier Castel

Professeur des Universités – IETR – Université de Rennes

Remerciements

En premier lieu, je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à Madame Katia GRENIER et Monsieur Denis LESAGE pour m'avoir fait l'honneur de juger mon travail et d'en être les rapporteurs. J'exprime également toute ma gratitude envers Messieurs Ludovic PAQUIN, Antony MEMBOEUF et Jérôme ROSSIGNOL d'avoir accepté de prendre part à ce jury de thèse.

Par la suite, je remercie tout particulièrement mon directeur de thèse, David RONDEAU, pour avoir dirigé l'encadrement de ma thèse au cours de ces trois années. Je souhaite le remercier une nouvelle fois de m'avoir accordé ma chance en me choisissant pour ce projet et d'avoir toujours cru en moi. Ses qualités scientifiques et humaines m'ont beaucoup apporté et c'est grâce à son encadrement de qualité et ses conseils avisés que ces travaux ont pu être menés à bien.

Je tiens également à exprimer toute ma gratitude envers mon co-directeur de thèse, Mohamed HIMDI. Je ne saurai jamais assez le remercier pour toute sa disponibilité, sa bienveillance et ses encouragements constants. Il a su être présent dans les moments de doutes et m'a aidé à relativiser et à voir les choses sous un meilleur angle. Je le remercie également pour m'avoir introduit au domaine des capteurs et antennes hyperfréquences. Sans lui, toute une partie de ces travaux n'aurait jamais pu voir le jour.

Il est nécessaire pour moi de remercier également mon co-encadrant de thèse, Xavier CASTEL, pour avoir pu m'aiguiller et me guider au cours de ces trois années. Ses conseils avisés et sa rigueur scientifique m'ont été très précieux. Je lui suis très reconnaissante de tout le temps qu'il a su prendre pour m'aider à améliorer mes qualités rédactionnelles et me permettre ainsi la rédaction de publications de qualité.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur Thomas DELHAYE, responsable technique du plateau « Spectrométrie de Masse et Métabolomique » de l'IETR. Je lui suis reconnaissante de toute l'aide qu'il a pu m'apporter dans le laboratoire, comme les travaux de « plomberie » pour faire fonctionner les spectromètres de masse ou l'interprétation des résultats. Merci également pour ses conseils et discussions qui m'ont aidé à prendre du recul sur mon travail.

Je remercie Ludovic PAQUIN d'avoir accepté de me laisser effectuer les synthèses des solvants eutectiques profonds au sein de son équipe Chimie Organique et Interfaces (COInt)

de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR) (UMR 6226 - Université de Rennes) et Françoise LOHEZIC-LE DEVEHAT et Joël BOUSTIE de l'équipe COInt de l'ISCR de m'avoir fourni des échantillons de métabolites de lichens.

Un grand merci à Madame Nathalie BLANCHARD, Madame Corinne IONESCU, Madame Aline VANRYCKEGHEM et à Madame Martine BOUBLIL de l'équipe administrative de l'IETR. Votre bienveillance, votre patience et vos sourires chaleureux m'ont à chaque fois fait chaud au cœur.

Mes remerciements vont également à l'équipe de l'Institut Universitaire de Technologie de Saint-Brieuc et en particulier les membres du département « Science et Génie des Matériaux ». Un grand merci particulier à Claire, Maëlle, Laurent et Xavier pour m'avoir initiée, fait découvrir et aimé le monde de l'enseignement supérieur.

Je tiens aussi à remercier tous les stagiaires, doctorants et post-doctorants que j'ai pu rencontrer et côtoyer durant tout mon doctorat. Un grand merci à Irène, Angel, Clara, Camille, Raphael, Clément, Pratik, Sarah, Ray, Mengda pour tous les moments partagés.

Un merci tout particulier à tous mes amis, Perline, Romane, Alice, Marie, Hugues, Allan, François, Soizic, Laura, Gautier, Erwan, Aurèle, Florine et à ceux qui, tout comme moi, ont tenté l'aventure du doctorat, Vincent, Nicolas, Chloé, Céline, Tiphaine, Diane, Juliette, Rémi, Maxime. Votre soutien, nos discussions et moments partagés ont été pour moi une source de motivation immense pour mener à bien ce projet. Quelques mots en plus pour remercier tous particulièrement Aël et Alexia pour le temps que vous avez accordé à la relecture de ce manuscrit. Cela m'a énormément touché et je ne pourrai jamais assez vous remercier pour cette aide qui a permis à cette thèse de voir le jour. Je souhaite également remercier tous mes amis rencontrés à Saint-Maur : Emma, Célestin, Clément, Pauline, Océane et Paul ; votre amitié m'est chère et le soutien que vous avez su m'accorder au cours de cette thèse fut non négligeable.

Je tiens à remercier également Valérie, Marine et Camille. Vous m'avez accueilli à bras ouverts dans votre famille et m'avez toujours soutenu et encouragé dans ce projet. Votre soutien et votre présence me touchent énormément. Un merci particulier à Camille pour tes conseils, ton aide et ta bienveillance. Tu as été pour moi un modèle et j'espère réussir aussi bien que toi.

Mes remerciements vont maintenant à ma famille la plus proche. Ces quelques mots ne seront pas suffisants pour vous exprimer toute ma gratitude. Merci à mes parents, Benoît et

Véronique, de m'avoir élevée, apporté tout l'amour dont j'avais besoin et d'avoir toujours été présents. Je peux le dire aujourd'hui avec certitude, je ne serai jamais arrivée à ce niveau sans votre soutien sans faille. Vous avez su m'encourager, m'aiguiller, me remuer quand il le fallait et je vous en serai toujours éternellement reconnaissante. Un merci particulier à ma tante adorée, Marie, tu as toujours été un pilier essentiel à ma vie et c'est probablement en partie grâce à ta générosité et ton amour que j'en suis arrivée là aujourd'hui. Je remercie également ma petite sœur Clémence, plus qu'une sœur, tu es ma confidente la plus chère et tu as toujours su trouver les mots pour me pousser à donner le meilleur de moi-même.

Je termine ces remerciements par quelques mots pour l'homme avec qui je partage ma vie. Merci Guillaume d'avoir été le plus grand soutien au cours de toute cette thèse. Tu as su être là pour moi dans les pires comme les meilleurs moments et tu as toujours cru en moi. Je ne pourrai jamais assez te remercier pour tous tes conseils, le temps passé à me relire et à me corriger, tes encouragements et ton amour. C'est cela qui m'a permis d'avancer et de concrétiser ce projet de thèse.

Table des matières

Remerciements	1
Productions scientifiques	9
Table des illustrations.....	10
Table des tableaux.....	16
Liste des abréviations	18
Introduction générale.....	20
Bibliographie	23
Chapitre 1 : Etat de l'art sur les solvants eutectiques profonds.	24
Introduction.....	24
I. Généralités sur les solvants eutectiques profonds	26
1. Classification des DES	26
2. Méthodes de préparation des DES	27
3. Propriétés physico-chimiques des solvants eutectiques profonds	28
a) Température de fusion et de dégradation	28
b) Viscosité, conductivité ionique et densité	29
c) Polarité.....	31
4. Toxicité et cytotoxicité.....	32
II. Structuration d'un solvant eutectique profond	34
1. Structure du DES Chlorure de Choline/Urée (1:2).....	34
2. Structures de DES à base de chlorure de choline	36
III. Les principaux domaines d'application des DES	37
1. Dans les procédés électrochimiques	37
2. Dans les synthèses organiques en tant que milieux réactionnels et catalyseurs	38
3. Dans les processus d'extraction et de purification	39
4. Dans les applications pharmaceutiques	40
5. Dans les processus d'absorption et de désorption de gaz	41
IV. Conclusion, positionnement et objectifs de la thèse.....	43
Bibliographie.....	44
Chapitre 2 : Etat de l'art sur la spectrométrie de masse. Généralité et énergie interne d'ions gazeux.....	50
I. Introduction aux principes généraux de la spectrométrie de masse.....	50
1. La source d'ionisation	51
2. L'analyseur.....	53

3.	Le détecteur	56
II.	Ionisation Electrospray	57
1.	Production des gouttelettes chargées.....	57
a)	Influence du champ électrique.....	57
b)	Les processus électrochimiques impliqués en mode d'ionisation electrospray.....	59
2.	Evolution des gouttelettes chargées.....	61
3.	Formation des ions gazeux : les modèles de la charge résiduelle et d'évaporation d'ion.	64
4.	Désolvatation suprathermique par processus « in source CID »	65
III.	Ionisation Cold-Spray	67
IV.	Désorption-Ionisation par Electrospray	68
V.	L'analyseur à temps de vol et son association avec les systèmes quadripolaires	70
1.	Définition du temps de vol et de la Résolution	70
2.	L'extraction retardée des ions	72
3.	Le réflectron ou miroir électrostatique	73
4.	Injection orthogonale des ions et couplage avec un système quadripolaire	74
VI.	Température et énergie interne des ions gazeux en spectrométrie de masse	77
	Bibliographie	84

Chapitre 3 : Caractérisation structurale de solvants eutectiques profonds par spectrométrie de masse à ionisation cold-spray et étude de leurs stabilités en phase gaz..... 90

	Introduction.....	90
I.	Matériels et Méthodes	95
1.	Produits chimiques	95
a)	Les ions thermomètres utilisés	95
b)	Les solvants eutectiques profonds analysés.....	96
c)	Les métabolites majeurs issus du lichen Evernia Prunastri	97
2.	Spectromètres de masse utilisés	98
a)	Spectromètre de masse en mode d'ionisation electrospray et cold-spray	98
b)	Spectromètre de masse en mode désorption et ionisation par electrospray.....	100
3.	Modélisations théoriques <i>via</i> le logiciel MassKinetics	100
II.	Etude des énergies internes des ions produits en mode d'ionisation electrospray et en mode d'ionisation cold-spray.....	102
III.	Application de la méthode d'ionisation cold-spray pour l'analyse des solvants eutectiques profonds composés d'acide octanoïque	114
1.	Analyse du solvant eutectique profond [Menthol/Acide Octanoïque] (1 :1) en mode d'ionisation cold-spray positif	114

2.	Analyse du solvant eutectique profond [Thy/AcOcta] (1:1) en mode d'ionisation cold-spray négatif.....	119
IV.	Application de la méthode d'ionisation cold-spray pour l'analyse des solvants eutectiques profonds composés de chlorure de choline.....	127
1.	Caractérisation par CSI-MS négatif du DES [Chlorure de choline/Thiourée] (1 :1)	127
2.	Caractérisation par CSI-MS négatif du DES [Chlorure de choline/Glycérol].....	130
3.	Etude de la stabilité en phase gaz de [ChCl/ThU] (1:1), [ChCl/U] (1:2) et [ChCl/Gly] (1:1).	134
V.	Implication des métabolites de lichens comme solvants eutectiques profonds dans leur adaptation aux conditions environnementales desséchantes et polluantes.....	142
	Conclusion	147
	Bibliographie.....	149

Chapitre 4 : Utilisation des solvants eutectiques profonds comme approche prometteuse pour le développement de capteurs bio-inspirés : le cas de [Chlorure de choline/Urée] (1:2). 152

	Introduction.....	152
I.	Les capteurs chimiques : état de l'art	153
1.	Les caractéristiques d'un capteur chimique.....	154
a)	La sensibilité.....	154
b)	La sélectivité.....	154
c)	Le temps de réponse et de recouvrement.....	155
d)	La réversibilité.....	156
e)	La stabilité	156
2.	Les couches sensibles	156
a)	Les oxydes métalliques en tant que matériau semiconducteur	156
b)	Les polymères conducteurs	158
3.	Les différents types de capteurs	160
a)	Les capteurs électrochimiques.....	161
b)	Les capteurs à base de matériaux semiconducteurs.....	162
c)	Les capteurs optiques	162
d)	Les capteurs catalytiques	163
e)	Les capteurs gravimétriques ou acoustiques	164
f)	Les capteurs hyperfréquences (micro-ondes).....	165
II.	Matériels et méthodes.....	167
1.	Matériels.....	167
a)	Produits chimiques utilisés	167
b)	Dispositifs hyperfréquences développés	167

2.	Méthodes	169
a)	Synthèse du DES [Chlorure de Choline/Urée] (1:2)	169
b)	Protocole expérimental des mesures hyperfréquences	169
III.	Analyse fréquentielle de ChCl/U à l'aide d'un résonateur à stub-quart d'onde à gap	172
IV.	Estimation des caractéristiques diélectriques de ChCl/U par rétro-simulation	177
V.	Mise en application avec une ligne de transmission à 50 Ω	180
	Conclusion	183
	Bibliographie	184
 Chapitre 5 : Caractérisation des solvants eutectiques profonds avec un dispositif capteur à circuit hyperfréquence et étude de leur réactivité vis-à-vis du chlorure d'hydrogène HCl.		188
	Introduction.....	188
I.	Matériels et méthodes.....	189
1.	Produits chimiques utilisés	189
2.	Dispositifs hyperfréquences utilisés	190
3.	Protocole expérimental des mesures hyperfréquences	192
II.	Validation de la méthode d'extraction des caractéristiques diélectriques des DES via un dispositif hyperfréquence résonant	194
III.	Etude de la cinétique d'absorption de HCl par des DES à l'aide d'une ligne 50 Ω avec gap	200
IV.	Etude de la réversibilité du dispositif constitué d'une ligne de 50 Ω avec son gap	206
V.	Conclusion.....	211
	Bibliographie	213
 Chapitre 6 : Mise en application au sein de dispositifs antennaires.		214
	Introduction.....	214
I.	Etat de l'art sur les antennes-capteurs	215
1.	Généralités sur les antennes.....	215
2.	Les systèmes radiofréquences à identification	217
a)	Principe de fonctionnement et généralités	217
b)	Application des antennes RFID dans le domaine des capteurs de gaz	219
3.	Les capteurs à base d'antennes imprimées	220
a)	Principe de fonctionnement et généralités	220
b)	Application des antennes imprimées dans le domaine des capteurs de gaz	221
II.	Présentation du dispositif d'antenne-capteur sensible à HCl	225
1.	Transducteur communiquant sélectionné	225
III.	Protocole expérimental des mesures hyperfréquences	228

IV. Etude théoriques des performances de l'antenne-capteur étudiée.....	229
V. Etude expérimentale des performances de l'antenne-capteur étudiée.....	233
Conclusion	239
Bibliographie	240
Conclusion générale et perspectives.....	241
Annexe 1 : Spectres de masse des cations benzylpyridinium en mode d'ionisation CSI positif dans le méthanol pour des tensions appliquées à OR ₁ de 75 V et 110 V.	244
Annexe 2 : Spectres de masse obtenus en mode d'ionisation CSI négatif pour [ChCl/U] (1:2) et [ChCl/Gly] (1:1) solubilisés dans le méthanol pour des tensions appliquées à OR ₁ de -10 V et - 50 V.	245
Annexe 3 : Etude cinétique du signal transmis ainsi que de sa variation lors de l'absorption de HCl par ChCl/ThU et ChCl/Gly.....	247
Annexe 4 : Etude de l'absorption et de la désorption de HCl par ChCl/U, ChCl/ThU et ChCl/Gly via un suivi des différences d'amplitude en fonction du temps aux fréquences de travail de 0,5 GHz et 2 GHz. Modélisation par la fonction sinusoïdale amortie.....	248

Productions scientifiques

Brevet :

D. Rondeau, **E. Bertrand**, X. Castel, M. Himdi. Capteur hyperfréquence à solvant eutectique profond pour la détection d'au moins un gaz cible, système communicant le comprenant, et procédé de caractérisation associé. Brevet Français FR23/07528 déposé le 13 juillet 2023.

Publication internationale à comité de lecture :

E. Bertrand, D. Rondeau, T. Delhaye, X. Castel, M. Himdi. From electrospray ionization to cold-spray ionization, how to evaluate the cooling effect on the gaseous ions? *J. Mass Spectrom.* (2023) *Acceptée*.

Communications orales :

E. Bertrand, D. Rondeau, T. Delhaye, X. Castel, M. Himdi. Cold-Spray Ionization mass spectrometry: Evidence of cooling effect in terms of ion internal energy and application in deep eutectic solvent analysis. IMMS, Paris (2023).

E. Bertrand, T. Delhaye, X. Castel, M. Himdi, L. Paquin, E. Le Limanton, D. Rondeau. How the gaseous ions temperature is lowered in cold spray ionization by regards to the electrospray ionization source? *Analytics 2022, Nantes* (2022).

E. Bertrand, C. Cousseau, T. Delhaye, L. Percevault, L. Paquin, X. Castel, M. Himdi, Y. Gimbert, D. Rondeau. Cold-spray ionization mass spectrometry: a method of choice for characterization of deep eutectic solvent. *SolvATE 2021, Lilles* (2021).

Communications par posters :

E. Bertrand, C. Cousseau, T. Delhaye, L. Paquin, X. Castel, D. Rondeau. Characterization of Deep Eutectic Solvent based on choline chloride by Cold-Spray Ionization mass spectrometry method. *Analytics 2022, Nantes* (2022).

E. Bertrand, C. Cousseau, T. Delhaye, L. Percevault, L. Paquin, X. Castel, M. Himdi, Y. Gimbert, D. Rondeau. Characterization of deep eutectic solvent by cold-spray ionization mass spectrometry method. *SolvATE 2021, Lilles* (2021).

Table des illustrations

Figure 1.1. Composés utilisés pour la formation de DES [5].	24
Figure 1.2. Représentation schématique d'un diagramme de phase solide-liquide d'un mélange eutectique idéal (ligne rouge) et d'un mélange réel (ligne bleue). La zone en grise représente la gamme de fraction molaire où le mélange peut être considéré comme un DES [adapté de 10].	25
Figure 1.3. Différents types de DES en se basant sur la formule Cat^+X^-zY (adapté de [2]).	26
Figure 1.4. Fonction de densité spatiale illustrant les probabilités de présence des molécules mises en jeu dans la formation du DES ChCl/Urée (1:2) : avec en jaune la densité spatiale de la choline, en vert la densité spatiale du chlorure et en violet la densité spatiale de l'urée [50].	35
Figure 1.5. Organisation structurale interne du DES ChCl/Glycérol (1:2) obtenue <i>via</i> simulation. La couleur des atomes correspond à leur type : C (gris), O (rouge), H (blanc), N (bleu) et Cl (vert) [56].	36
Figure 1.6. Principaux domaines d'application des solvants eutectiques profonds [5].	37
Figure 1.7. Protocole d'extraction du glycérol issu de la préparation du biodiésel par formation d'un DES (adapté de [72]).	40
Figure 2.1. Représentation schématique des différents éléments de fonctionnement d'un spectromètre de masse [3].	50
Figure 2.2. Définition de la résolution à partir a) de la largeur à mi-hauteur d'un pic et b) de la séparation de deux pics adjacents.	53
Figure 2.3. Description d'une source electrospray fonctionnant en mode de formation d'ions positifs [5].	57
Figure 2.4. Représentation de l'élongation puis la déformation conduisant au cône de Taylor [7].	58
Figure 2.5. Représentation de l'évolution des gouttes chargées soumises à des processus consécutifs d'évaporation de solvants à charge constante et de fissions coulombiennes aux limites de Rayleigh [25].	63
Figure 2.6. Schéma du modèle de la charge résiduelle (CRM).	64
Figure 2.7. Schéma du modèle de l'évaporation d'ion (IEM) illustrant l'état initial d'un ion solvaté à la surface de la goutte et l'état de transition lorsque le cluster d'ion solvaté migre à une distance X_m de la goutte (généralement 0,6 nm) [5].	65
Figure 2.8. Illustration de la région orifice-skimmer permettant la désolvatation complète des ions (les petits ronds gris symbolisent les molécules de solvants interagissant encore avec les ions).	66
Figure 2.9. Description d'une source de désorption-ionisation par electrospray ainsi que ses paramètres géométriques : α l'angle incident, β l'angle de recouvrement, d_1 la distance entre la pointe du capillaire et l'analyte, d_2 la distance entre l'analyte et l'entrée du spectromètre de masse et d_3 la distance entre la pointe du capillaire et l'entrée du spectromètre de masse.	69
Figure 2.10. Illustration schématique du principe de fonctionnement d'un analyseur à temps de vol linéaire.	70
Figure 2.11. Méthode d'extraction retardée à deux étages. a) Dispersion des ions d'énergies cinétiques différentes dans une zone libre de champ. b) Application d.d.p. permettant d'accélérer d'avantage les ions près de la source. c) Correction des problèmes de distribution spatiale (adapté de [82]).	73
Figure 2.12. Représentation du principe de fonctionnement d'un analyseur TOF équipé d'un réflectron.	74
Figure 2.13. Description d'un analyseur TOF avec réflectron et précédé d'un dispositif de type guide d'ion quadripolaire [4].	75
Figure 2.14. Réaction de fragmentation des a) cations benzylpyridinium substitués en position ortho, meta ou para (avec R = OCH ₃ ; CH ₃ ; H ; Cl ; Br ; F ; CN ; NO ₂) et b) cations benzydrilpyridinium substitués (avec R, R' = H, H ; Me, Me' ; H, OCH ₃ ' ; CH ₃ , OCH ₃ ' ; OCH ₃ , OCH ₃ ' ; NPh ₂ , NPh ₂ ').	77

Figure 2.15. Evolution de l'énergie potentielle dans la coordonnée de la réaction de fragmentation de l'ion benzylpyridinium.	78
Figure 2.16. a) Courbe RRKM des ions thermomètres permettant l'obtention de l'énergie seuil d'apparition E_{thr} . b) Rendements de survie expérimentaux en fonction de E_{thr} calculée à partir du temps de séjour des ions dans le spectromètre de masse. c) Distribution d'énergie interne des ions obtenues à partir de la dérivé de la fonction sigmoïde visible en (b) (adapté de [94]).	80
Figure 3.1. Comparaison des spectres de masse de [ChCl/U] obtenus dans les modes a) ESI négatif et b) CSI négatif. Les pics entourés en rouge correspondent à des adduits de chlorure de choline anionisés, ceux en bleu à des adduits d'urée anionisés et ceux en vert à des adduits d'assemblages entre des chlorures de choline et de l'urée anionisés caractéristiques d'un DES (adaptée de [10]).	91
Figure 3.2. Géométries optimales des ions m/z 234 et 373 obtenues par modélisation théorique [10].	93
Figure 3.3. Structures chimiques des constituants des DES [Men/AcOcta] (1:1) et [Thy/AcOcta] (1:1).	96
Figure 3.4. Structures chimiques des constituants des DES [ChCl/U] (1:2), [ChCl/ThU] (1:1) et [ChCl/Gly] (1:1).	97
Figure 3.5. Structures chimiques de métabolites extraits d'Evernia prunastri : l'acide usnique et l'acide évernique.	98
Figure 3.6. a) Logarithmes des constantes de vitesse $k(E_{int})$ des ions p-CH ₃ OBzPyr ⁺ , p-CH ₃ BzPyr ⁺ , BzPyr ⁺ et p-NO ₂ BzPyr ⁺ en fonction de E_{int} , b) Rendements de survie expérimentaux de p-CH ₃ OBzPyr ⁺ , p-CH ₃ BzPyr ⁺ , BzPyr ⁺ et p-NO ₂ BzPyr ⁺ obtenus par CSI pour différentes tensions OR ₁ (60 V, 70 V, 80 V et 90 V) avec le méthanol en solvant et tracé en fonction de E_{thr} , c) Distributions d'énergie internes ($P(E_{int})$) obtenues par dérivation des courbes sigmoïdes issues de b pour différentes tensions OR ₁ (60 V, 70 V, 80 V et 90 V).	103
Figure 3.7. Energie interne moyenne issue des courbes de $P(E_{int})$ en fonction de la tension OR ₁ en ESI et en CSI avec pour solvant a) l'acétonitrile b) le méthanol.	104
Figure 3.8. Rendements de survie expérimentaux mesurés en ESI et en CSI et rendements de survie théoriques calculés à partir des valeurs de T_{char} pour les ions thermomètres a) p-CH ₃ BzPyr ⁺ et b) BzPyr ⁺ en fonction de la tension OR ₁ , avec l'acétonitrile comme solvant.	107
Figure 3.9. Rendements de survie expérimentaux mesurés en ESI et en CSI et rendements de survie théoriques calculés à partir des valeurs de T_{char} pour les ions thermomètres a) p-CH ₃ BzPyr ⁺ et b) BzPyr ⁺ en fonction de la tension OR ₁ , avec le méthanol comme solvant.	108
Figure 3.10. Valeurs d'énergie thermique $\langle E_{therm} \rangle$ obtenues en ESI et en CSI pour les cations a) p-CH ₃ BePyr ⁺ et b) BzPyr ⁺ en fonction de la tension OR ₁ avec l'acétonitrile utilisé comme solvant.	109
Figure 3.11. Valeurs d'énergie thermique $\langle E_{therm} \rangle$ obtenues en ESI et en CSI pour les cations a) p-CH ₃ BzPyr ⁺ et b) BzPyr ⁺ en fonction de la tension OR ₁ avec le méthanol utilisé comme solvant.	110
Figure 3.12. Spectre de masse obtenus en mode a) ESI et b) CSI positif avec OR ₁ = 20 V pour le DES [Men/AcOcta] (1:1) dilué dans le méthanol. Dans le cas du spectre de masse obtenu en CSI-MS, les pics entourés en vert correspondent respectivement aux molécules protonées de l'homodimère et de l'homotrimère de Men, les pics entourés en rouge correspondent aux esters formés entre Men et Acocota, les pics entourés en bleu sont caractéristiques des assemblages non covalents entre les esters et Men.	115
Figure 3.13. Mécanisme d'estérification de l'acide octanoïque (AcOcta) et du menthol (Men).	116
Figure 3.14. Représentation des structures chimiques de l'ion de rapport m/z 283 provenant de l'estérification de Men et AcOcta ainsi que les ions caractéristiques de réseaux moléculaires non covalents (m/z 439 et m/z 598) formés à partir de cet ester.	118

Figure 3.15. Spectres de masse obtenus en mode CSI négatif avec $OR_1 = -10$ V pour le DES [Thy/AcOcta] (1:1) dilué dans le méthanol. Les pics entourés en vert correspondent au monomère et au dimère d'AcOcta, ceux entourés en rouge correspondent au monomère et au dimère de Thy et ceux entourés en bleu correspondent à des hétéromères formés d'AcOcta et de Thy.	120
Figure 3.16. Représentation des structures chimiques des ions majoritaires issus de l'analyse de [Thy/AcOcta] en CSI négatif avec $OR_1 = 10$ V.	121
Figure 3.17. Comparaison des spectres de masse obtenus pour [Thy/AcOcta] en mode CSI négatif lorsque que $OR_1 = -10$ V et $OR_1 = -50$ V. Les pics entourés en vert correspondent au monomère et au dimère d'AcOcta, ceux entourés en rouge correspondent au monomère et au dimère de Thy et ceux entourés en bleu correspondent à des hétéromères formés d'AcOcta et de Thy.	123
Figure 3.18. Mécanisme de dissociation de l'adduit déprotoné m/z 443 $[AcOcta + 2Thy-H]^-$	125
Figure 3.19. Mécanisme de dissociation de l'adduit déprotoné m/z 437 $[AcOcta + Thy-H]^-$	126
Figure 3.20. Spectre de masse obtenu en CSI négatif de [ChCl/ThU] (1:1) solubilisé dans le méthanol pour une tension OR_1 de -10 V. Les cercles rouges, verts bleus et orange représentent respectivement les familles d'ions qui peuvent s'écrire $[nChCl + Cl]^-$, $[ThU + nChCl + Cl]^-$, $[2ThU + nChCl + Cl]^-$ et $[3ThU + nChCl + Cl]^-$, avec n compris entre 1 et 5.	127
Figure 3.21. Structures chimiques hypothétiques des ions m/z 250 et 326, caractéristique des réseaux moléculaires non covalents $[ThU + ChCl + Cl]^-$ et $[2ThU + ChCl + Cl]^-$ (les traits en pointillés correspondent aux interactions entre les différents groupements).	130
Figure 3.22. Spectre de masse obtenu en CSI négatif de [ChCl/Gly] (1:1) solubilisé dans le méthanol pour une tension OR_1 de -10 V. Les cercles rouges, verts et bleus représentent respectivement les familles d'ions qui peuvent s'écrire $[nChCl + Cl]^-$, $[Gly + nChCl + Cl]^-$ et $[2Gly + nChCl + Cl]^-$, avec n compris entre 1 et 5.	131
Figure 3.23. Structure chimique hypothétique de l'ion m/z 266, caractéristique du réseau moléculaire non covalent $[Gly + ChCl + Cl]^-$ (les traits en pointillés correspondent aux interactions entre les différents groupements).	134
Figure 3.24. Spectre de masse obtenu en CSI négatif de [ChCl/ThU] (1:1) solubilisé dans le méthanol pour des tensions OR_1 de -10 V et de -50 V. Les cercles rouges, verts, bleus et orange représentent respectivement les familles d'ions qui s'écrivent $[nChCl+Cl]^-$, $[ThU+nChCl+Cl]^-$, $[2ThU+nChCl+Cl]^-$ et $[3ThU+nChCl+Cl]^-$, avec n compris entre 1 et 5.	135
Figure 3.25. Fractions d'intensité totales des populations d'ions a) $[ThU + nChCl + Cl]^-$, b) $[2ThU + nChCl + Cl]^-$ et c) $[nChCl + Cl]^-$, avec $1 \leq n \leq 5$, tracées en fonction de la tension OR_1	136
Figure 3.26. Proposition d'un mécanisme de fragmentation de l'ion m/z 326 $[2ThU + ChCl + Cl]^-$ (les traits en pointillés correspondent aux interactions entre les différents groupements).	137
Figure 3.27. Fractions d'intensités totales des populations d'ions a) $[U + nChCl + Cl]^-$, b) $[2U + nChCl + Cl]^-$ et c) $[nChCl + Cl]^-$, avec $1 \leq n \leq 5$, tracées en fonction de la tension OR_1	138
Figure 3.28. Fractions d'intensité totale des populations d'ions a) $[Gly + nChCl + Cl]^-$, b) $[2Gly + nChCl + Cl]^-$ et c) $[nChCl + Cl]^-$, avec $1 \leq n \leq 5$, tracées en de la tension OR_1	139
Figure 3.29. a) Comparaison des fractions d'intensités totales des ions $[Gly + ChCl + Cl]^-$, $[ThU + ChCl + Cl]^-$ et $[U + ChCl + Cl]^-$. b) Comparaison des fractions d'intensités totales de l'ion $[2ChCl + Cl]^-$ obtenues pour chaque DES.	141
Figure 3.30. Spectre de masse obtenu en spectrométrie de masse par imagerie DESI en mode d'ionisation négative pour une coupe d'Evernia prunastri. Le solvant utilisé est un mélange méthanol/ $^{18}OH_2$ (98:2).	142
Figure 3.31. Structure chimique hypothétique de l'ion m/z 693.	144
Figure 3.32. Images des ions a) m/z 331, b) m/z 343 et c) m/z 693 obtenues à partir de l'analyse par imagerie DESI en mode négatif d'Evernia prunastri. Le solvant sprayé est composé de méthanol et d'eau marquée $^{18}OH_2$ (98:2). Ces images sont comparées à la d) photographie de la coupe du lichen.	145

Figure 3.33. Spectres de masses du mélange acide évernique/acide usnique obtenus par a) mode d'ionisation ESI négatif ($OR_1 = -30$ V) et par b) mode d'ionisation CSI négatif ($OR_1 = -50$ V). Solvant utilisé : CH_3CN/D_2O (98/2).....	146
Figure 4.1. Description schématique de la structure d'un capteur chimique.....	153
Figure 4.2. Définition schématique du temps de réponse et de recouvrement typique d'un capteur chimique [17, 18].	155
Figure 4.3. Polymères conducteurs typiques utilisés comme couches sensibles [36, 39].	159
Figure 4.4. Dopage oxydant du polypyrrole (PPy) [36].	159
Figure 4.5. Capteur ampérométrique pour la détection d'oxygène [49].....	162
Figure 4.6. Capteurs à fibre optique, a) capteur extrinsèque, b) capteur intrinsèque.	163
Figure 4.7. Schéma d'un capteur catalytique de gaz [62].....	164
Figure 4.8. Capteur à onde acoustique de surface [68].....	165
Figure 4.9. Dispositif de mesure hyperfréquence. a) Mesure du coefficient de réflexion S_{11} . b) Mesure du coefficient de transmission S_{21} [72].	166
Figure 4.10. Dispositif hyperfréquence utilisé, constitué d'une ligne de transmission 50Ω avec un gap en son centre et d'un résonateur à stub quart-d'onde avec un gap proche de son centre.	168
Figure 4.11. Structure chimique des composés de $[ChCl/U]$ (1:2).....	169
Figure 4.12. a) Installation expérimentale. b) Détail du protocole de dépôt de $ChCl/U$ puis de HCl sur le dispositif micro-ondes.	170
Figure 4.13. Valeurs théoriques de l'amplitude du coefficient de transmission S_{21} en fonction de la fréquence pour le résonateur à stub non chargé (air), puis dont le gap a été chargé avec de l'eau.	172
Figure 4.14. Mesures expérimentales de l'amplitude du coefficient de transmission S_{21} en fonction de la fréquence du résonateur à stub quart-d'onde non chargé (air), puis dont le gap a été chargé avec de l'eau, puis avec $ChCl/U$ en l'absence et en présence de vapeurs de HCl à $t = 4$ min et $t = 15$ min. ...	173
Figure 4.15. Evolution de la différence d'amplitude du coefficient de transmission $\Delta S_{21} $ en fonction de la fréquence aux deux temps d'exposition à HCl ($t = 4$ min et $t = 15$ min).	174
Figure 4.16. Comparaison des différences d'amplitudes des coefficients de transmission $\Delta S_{21} $ obtenus lorsque $ChCl/U$ est exposé à HCl ou à H_2O pour des temps d'exposition de 4 et de 15 minutes.	175
Figure 4.17. Modèle appliqué pour la simulation numérique permettant l'estimation des caractéristiques diélectriques (ϵ_r , $tg\delta$) de $ChCl/U$ basée sur les mesures expérimentales du résonateur à stub quart-d'onde. a) Gap non chargé (air). b) gap chargé avec de l'eau (symbolisé par la demi-sphère bleue). c) Gap chargé avec $ChCl/U$ (symbolisé par la demi-sphère verte) exposé à HCl (symbolisé par la demi-sphère rose).	177
Figure 4.18. Mesures théoriques de l'amplitude du coefficient de transmission S_{21} en fonction de la fréquence du résonateur à stub quart-d'onde non chargé (air), puis dont le gap a été chargé avec de l'eau, et finalement avec $ChCl/U$ en l'absence et en présence de vapeurs de HCl à $t = 4$ min et $t = 15$ min.	178
Figure 4.19. Modèle numérique de la ligne de transmission de 50Ω avec son gap. a) Gap non chargé (air). b) Gap chargé avec $ChCl/U$ (symbolisé par la demi-sphère verte) exposé à HCl (symbolisé par la demi-sphère rose).	180
Figure 4.20. Evolution de l'amplitude expérimentale et théorique du coefficient S_{21} en fonction de la fréquence d'une ligne de transmission à 50Ω chargée en $ChCl/U$ en l'absence et en présence de HCl (temps d'exposition de 15 minutes).	181
Figure 5.1. Structures chimiques des différents composants constitutifs des DES $[ChCl/U]$ (1:2), $[ChCl/ThU]$ (1:1) et $[ChCl/Gly]$ (1:1).....	190

Figure 5.2. Représentation schématique des dispositifs hyperfréquences utilisés, constitués d'une ligne de transmission de 50 Ω avec un gap en son centre et d'un résonateur à stub quart-d'onde avec un gap proche de son centre.	191
Figure 5.3. Evolution de la différence de coefficient de transmission $\Delta S_{21} $ en fonction de la fréquence dans le cas d'une ligne de transmission de 50 Ω avec un gap d'une largeur de 0,2 mm ou de celle avec une largeur de 1 mm.	192
Figure 5.4. Mesures expérimentales de l'amplitude du coefficient de transmission S_{21} en fonction de la fréquence du résonateur à stub quart-d'onde non chargé (air), puis dont le gap a été chargé avec de l'eau, puis avec (a) ChCl/ThU ou (b) ChCl/Gly en absence puis en présence de vapeurs de HCl à $t= 4$ min et $t= 15$ min.	195
Figure 5.5. Comparaison des différences d'amplitude des coefficients de transmission $\Delta S_{21} $ en fonction de la fréquence pour ChCl/U, ChCl/ThU et ChCl/Gly après un temps d'exposition à HCl de (a) 4 minutes et de (b) 15 minutes.	198
Figure 5.6. Etude cinétique de la variation du signal transmis lors de l'absorption de HCl par ChCl/U. a) Evolution de l'amplitude expérimentale du coefficient S_{21} en fonction de la fréquence d'une ligne de 50 Ω avec son gap chargé en ChCl/U pendant 25 minutes d'exposition à HCl. b) $\Delta S_{21} $ en fonction de la fréquence pendant 25 minutes d'exposition à HCl. c) $\Delta S_{21} $ en fonction du temps à trois fréquences : 0,1 GHz, 1 GHz et 2,45 GHz.	201
Figure 5.7. $\Delta S_{21} $ en fonction du temps aux trois fréquences : 0,1 GHz, 1 GHz et 2,45 GHz dans le cas de (a) ChCl/ThU et (b) ChCl/Gly.	202
Figure 5.8. Mécanismes d'absorption de HCl dans le cas de (a) ChCl/U et de (b) ChCl/Gly [6].	203
Figure 5.9. Comparaison des différences d'amplitude en fonction du temps obtenues pour ChCl/U, ChCl/ThU et ChCl/Gly aux fréquences de travail de (a) 0,1 GHz et (b) 45 GHz.	204
Figure 5.10. Etude de l'absorption et de la désorption de HCl par ChCl/U via un suivi de la différence d'amplitude en fonction du temps à la fréquence de travail de 0,1 GHz.	206
Figure 5.11. Etude de l'absorption et de la désorption de HCl par ChCl/U, ChCl/ThU et ChCl/Gly via un suivi des différences d'amplitude en fonction du temps aux fréquences de travail de 0,1 GHz, 1 GHz et 2,45 GHz. Modélisation par la fonction sinusoïdale amortie.	208
Figure 5.12. Constantes modélisées en fonction de la fréquence imposée pour ChCl/U, ChCl/ThU et ChCl/Gly. a) Amplitude A. b) Constante d'amortissement α	209
Figure 6.1. Représentation schématique (a) d'une antenne d'émission seule, (b) d'une antenne de réception seule et (c) d'une antenne couplée émission et réception [1].	215
Figure 6.2. Diagramme de rayonnement polaire présentant les différents lobes possibles [4].	216
Figure 6.3. Principe de fonctionnement d'un système RFID [adapté de 9].	218
Figure 6.4. Etape de réalisation du capteur RFID [adaptée de 15].	219
Figure 6.5. Etude de l'évolution de coefficient de réflexion S_{11} en fonction de la fréquence pour des concentrations de dihydrogène croissante dans le cas où GO est dopé avec 10 mmol.L ⁻¹ de platine [adapté de 15].	220
Figure 6.6. Configuration de base d'une antenne imprimée [adaptée de 17].	221
Figure 6.7. Vue 3D de l'antenne patch capteur sensible à l'ammoniac [adaptée de 19].	222
Figure 6.8. Mesure du coefficient de réflexion S_{11} du dispositif en fonction de la fréquence à des concentrations variables d'ammoniac (0, 100, 150 et 200 ppm) [19].	223
Figure 6.9. Représentation schématique de l'antenne [20].	224
Figure 6.10. Evolution du coefficient de réflexion S_{11} de l'antenne en fonction de la fréquence avec et sans exposition à l'ammoniac [20].	224
Figure 6.11. Systèmes-capteurs communicants envisagés. a) Antennes de type cornet directement alimentées par une ligne de transmission à 50 Ω avec son gap ou via un résonateur à stub quart-d'onde	

doté de son gap. b) Antennes imprimées de type patch alimentées par une ligne de transmission à 50 Ω avec son gap ou via un résonateur à stub quart-d'onde doté de son gap. c) Antenne imprimée incluant des gaps ou des ouvertures où sont localisées le ou les DES.	225
Figure 6.12. Antenne patch couplée à un résonateur stub quart-d'onde avec son gap. a) Configuration géométrique modélisée avec le logiciel de simulation CST Studio Suite. b) Photographie de l'antenne imprimée fabriquée.....	226
Figure 6.13. Structure chimique des composés de [ChCl/ThU] (1:1).	227
Figure 6.14. Simulation numérique du (a) coefficient de réflexion S_{11} et (b) du gain en fonction de la fréquence de l'antenne lorsqu'elle est non chargée (air), puis chargée avec ChCl/ThU sans exposition à HCl puis après 15 minutes d'exposition.....	230
Figure 6.15. Diagramme de rayonnement théorique de l'antenne étudiée à la fréquence de fonctionnement de 2,35 GHz dans le cas où l'antenne n'est pas chargée par le DES.....	231
Figure 6.16. Diagrammes de rayonnement théoriques de l'antenne dans le plan H à la fréquence de résonance de 2,35 GHz lorsque son gap est non chargé (air), chargé avec ChCl/ThU (avant exposition puis après 15 minutes d'exposition à HCl). Largeur angulaire (- 3 dB) = 75°, niveau du lobe arrière = - 21,9 dB).....	232
Figure 6.17. Diagrammes de rayonnement expérimentaux de l'antenne dans le plan H à la fréquence de résonance de 2,35 GHz lorsque son gap est non chargé (air), chargé avec ChCl/ThU (avant exposition, puis après 15 minutes d'exposition à HCl). Largeur angulaire (-3 dB) = 73°, niveau du lobe arrière = - 21,9 dB).....	233
Figure 6. 18. Simulations numériques et résultats expérimentaux du coefficient de transmission S_{11} (a) et du gain (b) en fonction de la fréquence de l'antenne lorsqu'elle est non chargée (air), puis chargée avec ChCl/ThU sans exposition à HCl puis après 15 minutes d'exposition.	234
Figure 6.19. Suivi temporel de l'évolution du coefficient de réflexion S_{11} (a) et du gain (b) de l'antenne-capteur pendant trois phases distinctes : une première phase d'absorption de HCl, une seconde phase de désorption déclenchée par son chauffage et une troisième phase d'absorption de HCl.....	236

Table des tableaux

Tableau 1.1. Exemples de températures de fusion de quelques DES avec ChCl en tant que HBA. ...	29
Tableau 1.2. Propriétés physico-chimiques de quelques DES sélectionnés (adapté de [9]).	31
Tableau 1.3. Comparaison des polarités de solvants organiques usuelles et de DES [42].	32
Tableau 1.4. Solubilité des différents principes actifs dans le DES ChCl/Urée, dans l'eau et dans leur mélange [82].	41
Tableau 2.1. Principe de fonctionnement de quelques sources d'ionisation utilisable en spectrométrie de masse.	52
Tableau 2.2. Caractéristiques de quelques analyseurs utilisables en spectrométrie de masse.	55
Tableau 2.3. Tension de surface et tension nécessaire à appliquer pour les solvants les plus communs en ESI [5].	59
Tableau 2.4. Exemple de réactions électrochimiques qui se produisent à l'interface métal/liquide du capillaire en mode ESI positif et négatif [19, 20].	60
Tableau 3.1. Résultats des mesures de masses précises réalisées à partir du spectre de masse de [ChCl/U] obtenu par CSI négatif. Les couleurs rouge, verte et bleue permettent de classer les ions en trois populations respectivement $[n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$, $[\text{U} + n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$, $[n\text{U} + \text{Cl}]^-$, avec n compris entre 1 et 5.	92
Tableau 3.2. Sels de benzylpyridinium substitués utilisés ainsi que leurs rapports m/z, leurs valeurs d'énergie critique de leur réaction de dissociation E_0 et leurs énergies seuil d'apparition E_{thr}	95
Tableau 3.3. Paramètres de réglages du spectromètre de masse JEOL pour chaque type d'analyse réalisée. Sauf mention contraire, les valeurs indiquées sont valables pour les deux modes.	99
Tableau 3.4. Energies internes moyennes à tension zéro $\langle E_{\text{int}}(0\text{V}) \rangle$ menant aux températures vibrationnelles $T_{\text{vib}}(0\text{V})$ à tension zéro de chaque cation benzylpyridinium substitué puis aux températures vibrationnelles moyennes $\langle T_{\text{vib}}(0\text{V}) \rangle$ dans le cas de l'electrospray et du cold-spray avec l'acétonitrile ou le méthanol comme solvant.	105
Tableau 3.5. Energies thermiques moyennes à tension zéro $\langle E_{\text{therm}}(0\text{V}) \rangle$ menant aux températures caractéristiques $T_{\text{char}}(0\text{V})$ des cations p-CH ₃ BzPyr ⁺ et BzPyr ⁺ puis aux températures caractéristiques moyennes $\langle T_{\text{vib}}(0\text{V}) \rangle$ dans le cas de l'electrospray et du cold-spray avec l'acétonitrile ou le méthanol comme solvant.	111
Tableau 3.6. Tension de surface de l'acétonitrile du méthanol et du glycérol en fonction de la température.	113
Tableau 3.7. Calculs de masses précises obtenues à partir des analyses en ESI positif de [Men/AcOcta] (1:1) pour $\text{OR}_1 = 20\text{V}$	116
Tableau 3.8. Calculs de masses précises obtenues à partir des analyses en CSI positif de [Men/AcOcta] (1:1) pour $\text{OR}_1 = 20\text{V}$	117
Tableau 3.9. Comparaison des rapports m/z des pics visibles sur le spectre de masse obtenu par analyse en mode CSI négatif de [Thy/AcOcta] (1:1), avec la masse précise de chaque structure identifiée. ...	120
Tableau 3.10. Comparaison des intensités relatives des principaux pics caractéristiques observés sur les spectres de masse de [Thy/AcOcta] en mode CSI négatif pour $\text{OR}_1 = -10\text{V}$ et $\text{OR}_1 = -50\text{V}$	124
Tableau 3.11. Résultats des mesures de masses précises réalisées à partir du spectre de masse de [ChCl/ThU] obtenu par CSI négatif. Les couleurs rouges, vertes, bleues et orange permettent de classer les familles d'ions qui peuvent s'écrire $[n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$, $[\text{ThU} + n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$, $[2\text{ThU} + n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$ et $[3\text{ThU} + n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$, avec n compris entre 1 et 5.	128
Tableau 3.12. Résultats des mesures de masses précises réalisées à partir du spectre de masse de [ChCl/Gly] obtenu par CSI négatif. Les couleurs rouges, vertes et bleues permettent de classer les	

familles d'ions qui peuvent s'écrire $[n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$, $[\text{Gly} + n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$ et $[2\text{Gly} + n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$, avec n compris entre 1 et 5.	133
Tableau 3.13. Mesures de masses précises réalisées pour les ions détectés sur le spectre de masse de l'Evernia prunastri obtenu pas mode d'ionisation DESI négatif.	143
Tableau 4.1. Oxydes métalliques utilisés en tant que couche sensible pour capteur de gaz [27, 34].	158
Tableau 4.2. Différents types de capteurs chimiques de gaz avec le changement physico-chimique permettant la détection du gaz [adapté de 45].	160
Tableau 4.3. Produits chimiques utilisés pour la synthèse du DES [Chlorure de Choline/Urée] (1:2).	167
Tableau 4.4. Dimensions de la ligne de transmission de 50 Ω à gap et du résonateur à stub quart d'onde à gap.	168
Tableau 4.5. Comparaison des fréquences et amplitudes de résonance obtenues à partir des simulations numériques et des mesures.	177
Tableau 4.6. Caractéristiques diélectriques (ϵ_r et $\text{tg}\delta$) de ChCl/U en absence et en présence de HCl extraites par rétro-simulation.	178
Tableau 4.7. Différences d'amplitude du coefficient de transmission $\Delta S_{21} $ de la ligne à 50 Ω avec gap à différentes fréquences (1, 2,45, 6, 10, 13 et 15 GHz) pour ChCl/U exposé aux vapeurs de HCl pendant 15 minutes.	182
Tableau 5.1. Produits chimiques utilisés pour cette étude. Les produits encadrés en rouge sont ceux utilisés pour la synthèse de [ChCl/U] (1:2), [ChCl/ThU] (1:1) et [ChCl/Gly] (1:1)	189
Tableau 5.2. Dimensions de la ligne de transmission de 50 Ω avec son gap et d'un résonateur à stub quart-d'onde avec son gap.	191
Tableau 5.3. Comparaison des fréquences et amplitudes de résonance obtenues à partir des simulations numériques et des mesures pour ChCl/U, ChCl/ThU et ChCl/Gly à différents temps d'exposition à HCl.	196
Tableau 5.4. Caractéristiques diélectriques (ϵ_r et $\text{tg}\delta$) extraites par rétro-simulation de ChCl/U, ChCl/ThU et ChCl/Gly, en absence et en présence de HCl.	197
Tableau 5.5. Comparatif des différences d'amplitude mesurées aux trois temps d'exposition : 1 minute, 10 minutes et 25 minutes aux deux fréquences de travail : 0,1 GHz et 2,45 GHz pour ChCl/U, ChCl/ThU et ChCl/Gly.	205
Tableau 6.1. Fréquences, domaines d'application et normes des dispositifs RFID actifs et passifs [tiré de 11].	218
Tableau 6.2. Dimensions des paramètres de l'antenne étudiée.	227
Tableau 6.3. Exemples d'atténuation en espace libre en fonction de la fréquence pour deux fréquences d'ondes radio différentes.	230
Tableau 6.4. Comparaison des paramètres S_{11} théoriques et expérimentaux de l'antenne lorsque son gap est chargé avec ChCl/ThU (avant exposition et après 15 minutes d'exposition à HCl) à la fréquence de résonance de 2,35 GHz.	235
Tableau 6.5. Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales des gains de l'antenne lorsque son gap est chargé avec ChCl/ThU (avant exposition et après 15 minutes d'exposition à HCl) à la fréquence de résonance de 2,35 GHz.	235
Tableau 6.6. Récapitulatif des paramètres expérimentaux de l'antenne au cours de trois phases distinctes : une première phase d'absorption de HCl, une deuxième phase de désorption déclenchée par un chauffage et une troisième phase d'absorption de HCl.	238

Liste des abréviations

AcOcta – Acide Octanoïque

APCI – *Atmospheric Pressure Chemical Ionization* (Ionisation chimique à pression atmosphérique)

ChCl – Chlorure de choline

CI – *Chemical Ionization* (Ionisation chimique)

CEM – *Chain Ejected Model* (Modèle d'éjection en chaîne)

CID – *Collision Induced Dissociation* (Dissociation induite par collision)

CNRS – Centre National de la Recherche Scientifique

CNT – *Carbon nanotube* (Nanotube de carbone)

COInt – Chimie Organique et Interfaces

CSI – *Cold-Spray Ionization* (Ionisation Cold-Spray)

CRM – *Charged Residue Model* (Modèle des charges résiduelles)

d.d.p – Différence de Potentiel

DES – *Deep Eutectic Solvent* (Solvant eutectique profond)

DESI – *Desorption electrospray ionization* (Désorption-ionisation par électronébulisation)

EAC – *Ethylammonium chloride* (Chlorure d'éthylammonium)

EI – *Electron Ionization* (Ionisation électronique)

ESI – *Electrospray Ionization* (Ionisation par électronébulisation)

FT-ICR – *Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance* (Résonance cyclotron des ions à transformée de Fourier)

Gly – Glycérol

GO – *Graphene Oxide* (Oxyde de graphène)

HBA – *Hydrogen Bond Acceptor* (Accepteur de liaison hydrogène)

HBD – *Hydrogen Bond Donor* (Donneur de liaison hydrogène)

IEM – *Ion Evaporation Model* (Modèle de l'évaporation ionique)

IETR – Institut d'Electronique et des Technologies du numéRique

IR – Infra-Rouge

ISCR – Institut des Sciences Chimiques de Rennes

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry* (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée)

MALDI – *Matrix Assisted Laser Desorption Ionization* (Désorption/ionisation laser assistée par matrice)

Men – Menthol

MS – *Mass Spectrometry* (Spectrométrie de masse)

NADES – *Natural Deep Eutectic Solvent* (Solvant eutectique profond naturel)

OR₁ – Orifice 1

OR₂ – Orifice 2

PA – Polyacétylène

PAni – Polyaniline

ppm – Partie par million

PPy – Polypyrrole

PTFE – Polytétrafluoroéthylène

PTh – Polythiophène

QTOF – *Quadrupole Time-Of-Flight* (Temps de vol quadripolaire)

RFID – *Radio Frequency Identification* (Identification par radiofréquence)

RMN – Résonance Magnétique Nucléaire

RRKM – Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus

SOLT – *Short-Open-Load-Through*

SSI – *Sonic Spray Ionization* (Ionisation par spray sonore)

SY – *Survival Yield* (Rendement de survie)

SY_{exp} – *Experimental Survival Yield* (Rendement de survie expérimental)

SY_{théo} – *Theoretical Survival Yield* (Rendement de survie théorique)

THEDES – *Therapeutic Deep Eutectic Solvent* (Solvant eutectique profond thérapeutique)

ThU – Thiourée

Thy – Thymol

TOF – *Time-Of-Flight* (Temps de vol)

U – Urée

UMR – Unité Mixte de Recherche

Introduction générale

La surveillance de la pollution atmosphérique est un enjeu majeur pour la sécurité et la protection de la population. La nécessité de développer des systèmes performants de détection de gaz n'a cessé de croître depuis plusieurs années. Lorsqu'il s'agit de détecter la présence d'espèces chimiques dans l'atmosphère, on répertorie généralement deux catégories technologiques : les analyseurs et les capteurs chimiques. La catégorie des analyseurs chimiques regroupe, en général, les chromatographes et les spectromètres. Ils permettent des mesures complètes, sensibles, précises, sélectives et fiables de la composition d'une atmosphère. Cependant, cette technologie présente des inconvénients notables tels qu'un coût d'investissement et de fonctionnement généralement supérieur à 20 000 €, des temps d'analyse parfois longs, ainsi qu'un dimensionnement (très) encombrant, les rendant difficilement accessibles à tous et utilisables quel que soit l'environnement. Les capteurs chimiques représentent alors une bonne alternative à ces analyseurs en raison de leur faible coût de production, de leur dimension réduite et de leurs réponses plus rapides.

Le développement de capteurs de gaz opérant dans le domaine des microondes semble notamment présenter un intérêt croissant pour le contrôle de la qualité de l'air [1]. Ces capteurs associent un récepteur (ou couche sensible) à un dispositif qui transforme l'interaction physique ou chimique des espèces gazeuses avec la couche sensible en un signal analysable (le transducteur). Les récepteurs sont exclusivement basés sur des couches sensibles solides, qui interagissent avec les espèces gazeuses à détecter par des interactions physiques et/ou des réactions chimiques, entraînant une modification des caractéristiques diélectriques du matériau sensible, ce qui se traduit en une grandeur physique [2]. Ainsi, le choix de la couche sensible est essentiel dans tout développement de capteurs. Les matériaux sensibles existant déjà sur le marché sont nombreux et se divisent en plusieurs catégories en fonction de leur composition et de leur structure chimique. Citons, par exemple, les nanostructures de type métal/oxyde métallique [3], les couches sensibles à base de nanostructures de polymères [4], les composites organiques-inorganiques [5], etc.

A notre connaissance, aucun capteur chimique n'utilise actuellement une couche sensible liquide. En conséquence, l'objectif majeur de ces travaux de thèse a été d'élaborer et de développer ce type de capteur en sélectionnant un nouveau précurseur chimique destiné à substituer le matériau solide de la couche sensible. Ce précurseur doit présenter une faible tension de vapeur, être écoresponsable et adapté à la transduction du signal dans le contexte de la réalisation d'un capteur communicant tel que cela a été réalisé dans une thèse précédente [6,

7]. Il existe une nouvelle classe de solvants émergents appelés solvants eutectiques profonds (ou DES pour « deep eutectic solvent ») dont les propriétés répondent complètement à ce cahier des charges [8]. Notons que, comme l'équipe FunMAT ne dispose pas d'outils d'analyses nécessaires à la caractérisation des DES (tels que la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire ou la spectroscopie infrarouge, par exemple), une première étape de cette étude a consisté à la mise en œuvre d'une nouvelle méthode analytique, basée sur la spectrométrie de masse par mode d'ionisation cold-spray, pour la caractérisation structurale de ces composés.

Ce manuscrit de thèse est ainsi divisé en six chapitres. Le premier chapitre est un état de l'art sur les DES, comprenant une définition, une description physico-chimique de ces composés ainsi qu'une présentation de leurs divers domaines d'applications, démontrant ainsi leur grande adaptabilité. Une mise en contexte de l'utilité des DES pour les objectifs de cette thèse sera également réalisée.

Les principes généraux de la spectrométrie de masse et notamment des technologies utilisées pour la caractérisation des DES seront décrits de façon détaillée dans le second chapitre. Une explication des principes de fonctionnement des modes d'ionisation electrospray, d'ionisation cold-spray, de désorption ionisation par électronébulisation et de l'analyseur à temps de vol sera effectuée. Cet état de l'art se conclura par une présentation du principe d'évaluation de l'énergie interne des ions en spectrométrie de masse.

Le troisième chapitre sera consacré à la fois à une description des dispositifs expérimentaux utilisés pour l'analyses des DES et à la présentation de l'ensemble des résultats obtenus lors du développement de la méthode de caractérisation des ces composés. Une étude préliminaire de l'évaluation de l'énergie interne des ions en mode d'ionisation cold spray sera réalisée pour permettre la compréhension de l'utilité de cette technique dans la caractérisation des DES.

Le quatrième chapitre, après un état de l'art sur les capteurs chimiques, présentera les premiers résultats préliminaires sur l'utilisation d'un DES en tant que couche sensible liquide d'un capteur. C'est le DES archétype composé de chlorure de choline et d'urée qui sera utilisé. Il sera démontré que ce DES, associé à des transducteurs simples, verra ses caractéristiques diélectriques se modifier par interaction avec un gaz.

La validation de cette preuve de concept sera réalisée dans le cinquième chapitre du manuscrit. En effet, une procédure identique à celle du chapitre 4 sera utilisée, mais cette fois-ci avec deux nouveaux DES, composés de chlorure de choline associé à de la thiourée ou du

glycérol. Des études sur la réversibilité des dispositifs développés par l'influence de la température seront également menées. Une comparaison des performances des trois couches sensibles permettra de déterminer le DES présentant les meilleurs résultats.

Le développement d'un dispositif plus complexe tel qu'une antenne rayonnante sera abordé dans le sixième chapitre. La couche sensible sélectionnée sera le DES ayant démontré les meilleures performances dans les premières études. Il sera montré que ce dispositif présente également des résultats satisfaisants en termes de réversibilité et de sensibilité.

Le manuscrit se terminera par une conclusion générale sur ces travaux et sur les différentes perspectives qui s'en dégagent.

Bibliographie

- [1] P. Grundler, Chemical sensors, ChemText, 4 (2017) 3-16.
- [2] B. De Fonseca, J. Rossignol, D. Stuerger, P. Pribetich. Microwave signature for gas sensing: 2005 to present. Urban Clim., 4 (2015) 502-215.
- [3] N. Barsan, U. Weimar. Conduction model of metal oxide gas sensor. J. Electroceramics, 7 (2001) 4571-4606.
- [4] H. Bai, G. Shi. Gas sensors based on conducting polymers. Sens., 7 (2011) 267-307.
- [5] E. Bescher, J.D. Mackenzie. Hybrid organic-inorganic sensors. Mater. Sci. Eng. C., 6 (1998) 145-154.
- [6] A. Denis. Fonctionnalisation de surfaces par nébulisation gazeuse en spectrométrie de masse pour applications senseurs et systèmes antennaires. Thèse de doctorat présentée à l'Université de Rennes 1 (2020).
- [7] A. Denis, D. Rondeau, M. Himdi, X. Castel, S. Cordier. Antennas having ion cluster type sensors. Brevet international WO2021/175796A1 (PCT/EP2021/055080) (2021).
- [8] B.B. Hansen, S. Spittle, B. Chen, D. Poe, Y. Zhang, J.M. Klein, E.J. Maginn, A. Ragauskas, M. Dadmun, T.A. Zawodzinski, G.A. Baker, M.E. Tuckerman, R.F. Savinell, J.R. Sangoro. Deep eutectic solvents: A review of fundamentals and applications. Chem. Rev., 121 (2021) 1232-1285.

Chapitre 1 : Etat de l'art sur les solvants eutectiques profonds

Introduction

Les solvants eutectiques profonds (DES pour « Deep Eutectic Solvent »), évoqués en premier par Abbott *et al.*, sont une nouvelle classe de solvants émergents [1]. Ils se définissent comme un système se composant d'accepteurs et de donneurs de liaisons hydrogène (HBA pour « Hydrogen Bond Acceptor » et HBD pour « Hydrogen Bond Donor ») [2, 3, 4, 5]. Les composés chimiques les plus communément utilisés pour la formation d'un DES sont représentés sur la **Figure 1.1**. Les HBA sont en général des sels d'ammonium quaternaire ou des cations phosphonium. Les HBD les plus courants sont des composés avec des fonctions amides, alcools ou acides carboxyliques.

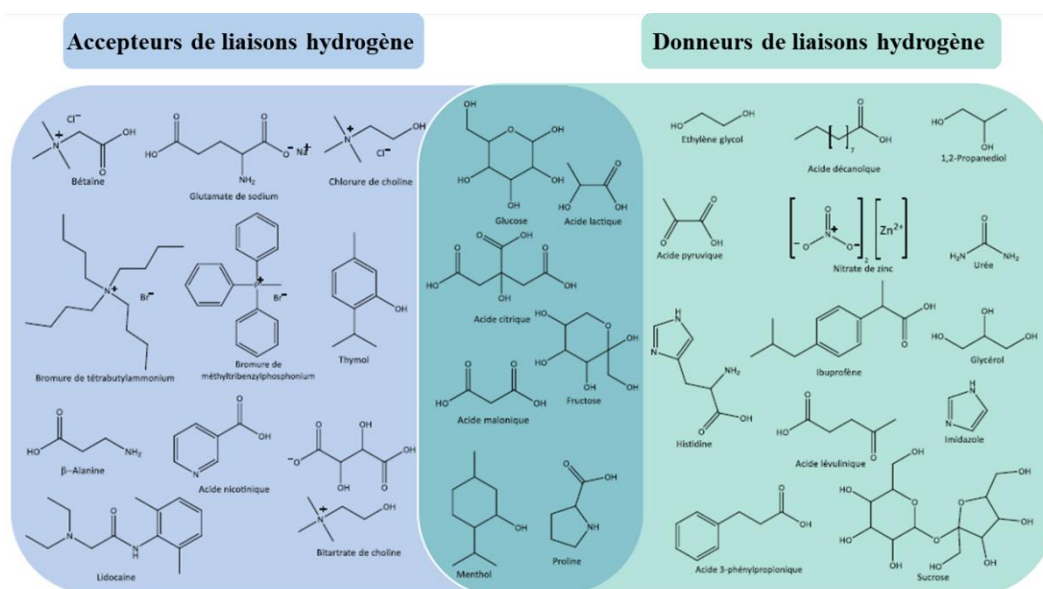


Figure 1.1. Exemples de composés utilisés pour la formation de DES [5].

L'association de ces diverses molécules par liaisons hydrogène et par interactions électrostatiques induit un abaissement de la température de fusion du mélange formé, qui sera bien plus faible que celle des composés de départ [6 – 9]. A titre d'exemple, le DES basé sur un mélange chlorure de choline (ChCl) et urée (U) dans un ratio molaire (1:2), a une température de fusion de 12 °C. Or, les températures de fusion de ChCl et de U sont respectivement de 303 °C et de 134 °C [8]. Martins *et al.* précisent cette définition en stipulant qu'un DES est un mélange de deux ou plusieurs composants possédant une température de fusion élevée et dont la température du point eutectique (c'est-à-dire la température de fusion minimale du mélange) est inférieure à celle du mélange liquide idéal. Ce sont les liaisons hydrogène entre les différents

composants du mélange qui permettent une telle diminution du point eutectique (**Figure 1.2**) [10].

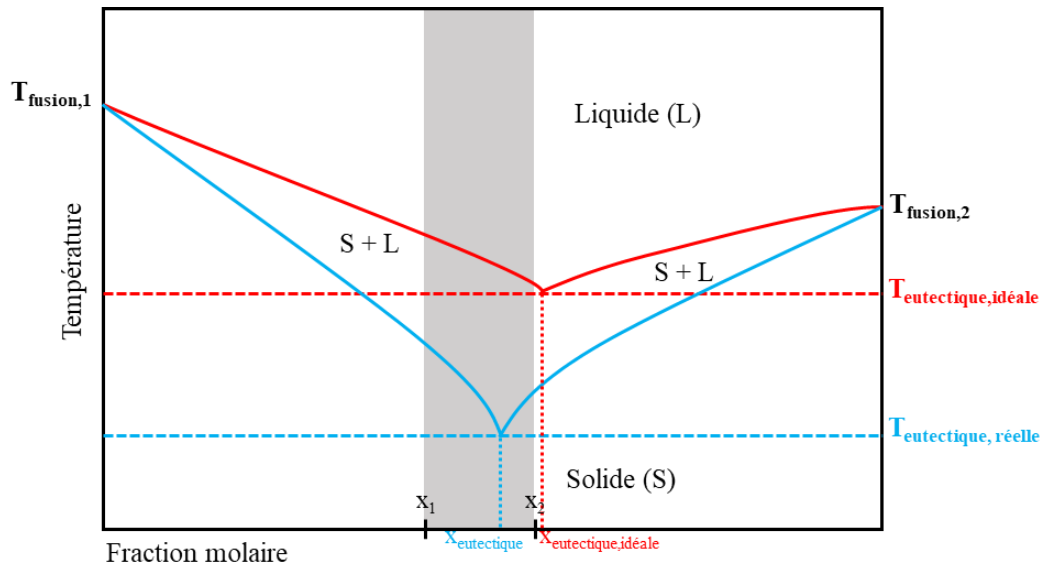


Figure 1.2. Représentation schématique d'un diagramme de phase solide-liquide d'un mélange eutectique idéal (ligne rouge) et d'un mélange réel (ligne bleue). La zone en grise représente la gamme de fraction molaire où le mélange peut être considéré comme un DES (adaptée de 10).

Les DES ont été identifiés comme une alternative plus respectueuse de l'environnement que les liquides ioniques ou les solvants organiques [11]. En effet, les DES sont des solvants moins chers, moins toxiques, faciles à préparer et à faible coût qui intéressent de nombreux domaines. C'est pourquoi ce chapitre, après une description des différentes catégories de DES, de leurs méthodes de préparation et de leurs structures, présentera les différents domaines d'applications des DES.

I. Généralités sur les solvants eutectiques profonds

1. Classification des DES

Les DES peuvent être définis et catégorisés en diverses classes différentes selon leur nature chimique et suivant la formule générale [8, 12] :



Avec Cat^+ un cation, très souvent de type ammonium, sulfonium ou phosphonium, X^- une base de Lewis et Y un acide de Lewis ou de Brønsted (z correspond au nombre de molécules Y). Quatre classes sont initialement retenues et présentées sur la **Figure 1.3**.

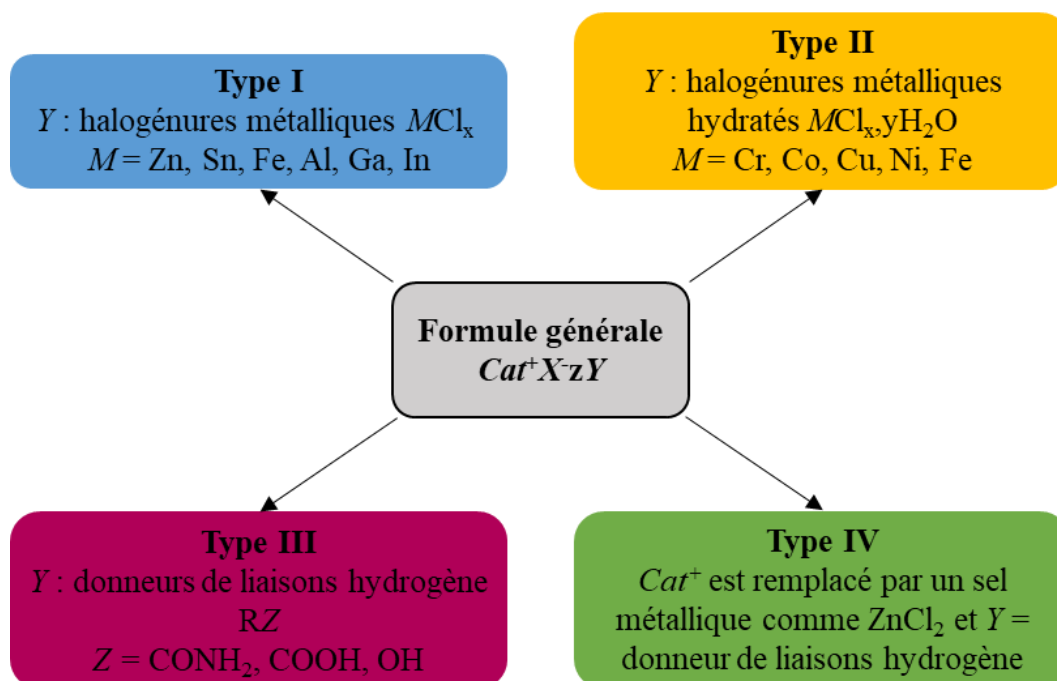


Figure 1.3. Différents types de DES en se basant sur la formule Cat^+X^-zY (adaptée de [2]).

Les DES de type I sont des mélanges de sels organiques (généralement des sels d'ammonium quaternaire) et d'halogénures métalliques. Un inconvénient des DES de type I est le nombre limité d'halogénures métalliques non hydratés possédant une température de fusion suffisamment faible pour former un DES. C'est pourquoi, afin d'élargir la gamme de solvants eutectiques profonds, l'utilisation d'halogénures métalliques hydratés est envisagée. Il s'agit des DES de type II qui se définissent comme un mélange entre des sels organiques et des métaux hydratés. Ces DES sont très utilisés dans des procédés industriels à grande échelle, car ils sont de faibles coûts et insensibles à l'air et à l'humidité. Les DES de type III sont les plus variés et

les plus utilisés. Ils se caractérisent comme un mélange entre un sel quaternaire (communément le chlorure de choline) et un donneur de liaison hydrogène. Les donneurs de liaisons hydrogène peuvent appartenir à diverses familles chimiques (amides, alcools, acides carboxyliques, etc ...). Les DES de cette catégorie sont facilement synthétisables, de faibles coûts, généralement biodégradables et peu réactifs avec l'eau. Finalement, les DES de type IV sont issus d'un mélange entre des métaux de transition associés à des donneurs de liaisons hydrogène de même type que pour les DES de classe III.

Des études récentes ont mis en avant des DES qui ne comportent aucun cation dans leur structure. C'est pourquoi, une nouvelle catégorie de DES dite « de type V » a été proposée. Elle regroupe les DES qui sont formés à partir de donneurs et d'accepteurs de liaisons hydrogène non ioniques [13, 14, 15].

Cette classification des DES inclue également certaines familles de DES pourtant référencées dans la littérature. Il y a par exemple les DES formés à partir de composés naturels (appelés NADES pour « Natural Deep Eutectic Solvent ») [16, 17]. Les NADES sont une sous-catégorie de DES de classe III formés à partir de métabolites primaires se trouvant dans les environnements intracellulaires de plantes ou d'organismes cellulaires, tels que des sucres, des glucides, des alcools, des amines, des acides aminés, ect...

2. Méthodes de préparation des DES

Comme expliqué précédemment dans ce chapitre, un DES est formé à partir d'un mélange entre au moins deux constituants, dont un est un HBA et un autre un HBD. Les deux voies de préparations des DES, les plus mises en œuvre, sont les méthodes dites de chauffage ou de broyage [2, 5]. La méthode de chauffage consiste à chauffer sous agitation les divers constituants du DES jusqu'à l'apparition d'un liquide homogène [11, 18]. Notons que la température de chauffage se situe généralement entre 50 °C et 100 °C. En effet, l'application d'une température trop élevée peut conduire à des réactions d'estérification, et donc, à la dégradation du DES. Une étude a montré que des DES formés à partir de ChCl et d'acides carboxyliques étaient plus sensibles à ce phénomène [19].

La méthode de broyage consiste à mélanger à température ambiante les composants du DES (dans les proportions souhaitées) par broyage dans un mortier jusqu'à formation d'un liquide homogène [20]. Une comparaison de ces deux méthodes de préparation, par analyse par résonance magnétique nucléaire (RMN) de l'hydrogène, a mis en évidence le fait que les DES

issus d'un broyage dans un mortier sont purs, alors que ceux obtenus par chauffage possèdent entre 5 et 30 % d'impuretés [20].

D'autres méthodes de synthèse d'un DES existent également. La mise en place d'une méthode de lyophilisation peut être envisagée. Dans ce cas, les solutions aqueuses des constituants du DES (dans le ratio molaire voulu) sont mélangées. Elles sont ensuite congelées puis lyophilisées jusqu'à l'obtention du DES [21]. Pour finir, une dernière méthode dite d'évaporation peut être envisagée. Dans ce cas, les composants solides du DES sont dissous dans des solutions aqueuses. L'eau est ensuite évaporée à l'aide d'un évaporateur rotatif et l'utilisation d'un dessiccateur permet d'éliminer toute l'humidité résiduelle [16, 22].

3. Propriétés physico-chimiques des solvants eutectiques profonds

Les propriétés physico-chimiques des solvants eutectiques profonds sont une des raisons de l'intérêt croissant des chercheurs pour ces composés. Ce sont ces propriétés qui permettent de les distinguer à la fois des liquides ioniques et des solvants organiques classiques. En effet, ces solvants sont non-volatils, non-inflammables, caractérisés par une faible pression de vapeur saturante et non toxiques. De plus, les interactions régissant la structure intermoléculaire d'un DES ainsi que sa composition (nature des HBA et HBD, ratio molaire), jouent un rôle prédominant sur les paramètres suivants : température de fusion, stabilité thermique (température de dégradation), viscosité, conductivité ionique, densité et polarité. Ces propriétés sont détaillées dans la suite de cette partie.

a) Température de fusion et de dégradation

Comme évoqué ci-dessus, un DES se définit par sa température de fusion qui est plus faible que celle théoriquement attendue. Néanmoins cette température de fusion est fortement dépendante de la composition du mélange, notamment de la structure des HBD (nature, nombre de liaisons hydrogène potentielles). En effet, comme montré dans le **Tableau 1.1**, des DES formés à partir de ChCl (en tant qu'accepteurs de liaisons hydrogène) et de HBD différents, ont des températures de fusion variables.

Tableau 1.1. Exemples de températures de fusion de quelques DES avec ChCl en tant que HBA.

Donneurs de liaisons hydrogène	Ratio molaire HBA : HBD	Température de fusion (°C)	Références
Urée	1:2	12	[1]
Thiourée	1:2	69	[1]
Acide malonique	1:1	10	[11]
Acide succinique	1:1	71	[11]
Glycérol	1:2	-40	[23]
Acide itaconique	1:1	57	[24]
Acide caféique	1:1	67	[24]
Ethylène glycol	1:2	-66	[25]

Notons également que le ratio molaire d'un DES influence aussi sa température de fusion. Par exemple, lorsque ChCl est mélangé avec de l'urée, la température de fusion du DES obtenu est de 12 °C pour un ratio molaire (1:2) et de 50 °C pour un ratio molaire (1:1) [26].

En termes de température de dégradation, des analyses thermogravimétriques ont permis l'étude de la stabilité thermique des DES par mesure de leur température de décomposition. Ces analyses ont démontré que les DES possèdent une bonne stabilité thermique, avec des températures de dégradation généralement supérieures à 200 °C [5, 27]. Par exemple, la température de dégradation du mélange ChCl/Urée est de 211 °C [28].

b) Viscosité, conductivité ionique et densité

La viscosité d'un DES est généralement plus élevée que celle d'un solvant classique et est comparable à celle d'un liquide ionique. Elle est régie par les liaisons hydrogène, les interactions électrostatiques et/ou de Van der Waals qui permettent l'établissement du réseau moléculaire. Elle diffère d'un DES à un autre en fonction de nombreux paramètres tels que la nature du HBA ou du HBD, le ratio molaire, la teneur en eau ou encore la température.

Le choix du HBD impacte particulièrement la viscosité du milieu. En effet, les DES composés d'acides carboxyliques ou de dérivés de sucres (par exemple, le sorbitol) ont une viscosité très élevée du fait de la formation d'un réseau tridimensionnel très dense de liaisons

hydrogène intermoléculaires [9]. Une autre explication à la viscosité importante des DES formés à partir d'acides carboxyliques provient d'un phénomène de dimérisation des molécules [29]. De plus, l'utilisation de petits cations d'ammonium quaternaire ou de HBD fluorés mène à l'obtention de DES à faible viscosité. C'est la « théorie du trou » qui permet une explication de ce comportement. En effet, la viscosité est fonction du volume libre disponible au sein du milieu et de la probabilité de l'existence de « trous » susceptible d'accueillir des molécules ou des ions. De ce fait, plus des ions de petits volumes sont utilisés, plus le volume libre disponible augmente et plus la viscosité diminue [30].

Les ratios molaires choisis exercent également une influence non négligeable sur la viscosité des DES. Par exemple, dans le cas d'un DES ChCl/Ethylène glycol, un ajout de ChCl dans la matrice conduit à une augmentation de la viscosité. Dans le cas d'un DES ChCl/Glycérol, le phénomène contraire est observé avec une diminution de la viscosité lors de l'addition de nouvelles molécules de ChCl [24, 31]. Cela confirme l'importance de l'organisation du réseau intermoléculaire sur la viscosité. En effet, contrairement à l'éthylène glycol, le glycérol a tendance à former des interactions tridimensionnelles qui sont plus fortes et plus stables. Ainsi, le système se désorganise lors de l'addition du chlorure de choline. Le sel, en interagissant avec les groupements hydroxyles, entraîne une diminution de la tension de surface et donc une augmentation du volume libre dans le milieu. Cela conduit à une plus grande mobilité des espèces chargées et à un abaissement de la viscosité.

La viscosité de nombreux DES est fortement impactée par la température. Plus cette dernière augmente, plus la viscosité du mélange va être amenée à diminuer. En effet, l'augmentation de la température provoque une déstabilisation des liaisons hydrogène maintenant les interactions entre les HBA et HBD qui conduit à une augmentation de la fluidité des molécules et donc à une diminution de la viscosité. Une étude a montré que le DES ChCl/Urée était plus affecté par la température par rapport à d'autres DES tels que ChCl/Ethylène ou ChCl/Glycérol du fait de leurs liaisons hydrogène plus fortes [32]. L'eau, en formant également des liaisons hydrogène avec les constituants du DES, modifie alors le réseau intermoléculaire et abaisse la viscosité du milieu [33, 34]. Or, la conductivité d'un DES étant très fortement liée à sa viscosité et à l'effet de la température, des études ont montré que la conductivité d'un DES est inversement proportionnelle à la viscosité. En effet, l'abaissement de la viscosité conduit à une augmentation du déplacement des espèces ioniques et donc de la conductivité. Ainsi, comme évoqué ci-dessus, une température élevée conduira à une élévation de la conductivité du DES [9, 35].

Dans le cas de la densité, celle des DES est généralement plus élevée que celle de l'eau. Elle est souvent supérieure à $1,3 \text{ g.cm}^{-3}$ contre 1 g.cm^{-3} dans le cas de l'eau [2, 9]. La densité, de la même manière que la viscosité, est fortement dépendante de la composition du DES et notamment de la nature des HBD. En effet, de nombreux DES possèdent une densité supérieure à celle de leur HBD pur. La « théorie des trous » permet à nouveau une explication de ce phénomène. Par exemple, dans le cas d'un DES $\text{ZnCl}_2/\text{Urée}$ (l'urée est le HBD), le mélange des composés conduit à une diminution du volume libre et donc de la densité [36]. Notons que la densité d'un DES est dépendante de la température du milieu. Elle diminue linéairement avec l'augmentation de la température [2, 37, 38].

Le **Tableau 1.2** regroupe les viscosités, conductivités ioniques et densités de quelques DES sélectionnés.

Tableau 1.2. Propriétés physico-chimiques de quelques DES sélectionnés (adapté de [9]).

Accepteur de liaisons hydrogène	Donneur de liaisons hydrogène	Ratio molaire	Viscosité (cP)	Conductivité ionique (mS.cm^{-1})	Densité à $25 \text{ }^\circ\text{C}$
ChCl	Urée	1:2	750 ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) 169 ($40 \text{ }^\circ\text{C}$)	0,199 ($40 \text{ }^\circ\text{C}$)	1,25
ChCl	Ethylène glycol	1:2	36 ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) 37 ($25 \text{ }^\circ\text{C}$)	7,61 ($20 \text{ }^\circ\text{C}$)	1,12
ChCl	Glycérol	1:2	376 ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) 259 ($25 \text{ }^\circ\text{C}$)	1,05 ($20 \text{ }^\circ\text{C}$)	1,18
EtNH ₃ Cl	Acétamide	1:1,5	64 ($40 \text{ }^\circ\text{C}$)	0,688 ($40 \text{ }^\circ\text{C}$)	1,041
EtNH ₃ Cl	Urée	1:1,5	128 ($40 \text{ }^\circ\text{C}$)	0,348 ($40 \text{ }^\circ\text{C}$)	1,140
ZnCl ₂	Urée	1:3,5	11 340 ($25 \text{ }^\circ\text{C}$)	0,18 ($42 \text{ }^\circ\text{C}$)	1,63

c) Polarité

L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC pour « International Union of Pure and Applied Chemistry ») définit la polarité, lorsqu'elle s'applique aux solvants, comme leur capacité de solvation vis-à-vis d'un soluté (c'est-à-dire les interactions intermoléculaires entre le soluté et les molécules du solvant) [39]. La polarité d'un solvant s'obtient en utilisant le concept de Reichardt's Dye 30 ou $E^T(30)$. Ce concept consiste à étudier

l'évolution des maximums d'absorption d'un colorant de référence (la bêtaïne 30) lorsqu'il interagit avec le solvant d'étude. Cela donne des informations sur la différence d'énergie entre les molécules à l'état fondamental et celles dans un état excité et permet le calcul d'énergies libres de transfert [40, 41].

La polarité des DES est généralement plus élevée que celle des solvants organiques. Comme montré dans le **Tableau 1.3**, présentant les polarités de divers solvants calculées à partir du concept de Reichardt's dye 30, la polarité des solvants organiques est comprise entre 0,10 et 0,77 et celle de l'eau est de 1. Dans le cas des DES, elle est comprise entre 0,77 et 0,93. Cette différence notable s'explique par l'important réseau moléculaire qui se génère avec ces composés. Notons également que la polarité des DES composés de ChCl est légèrement plus faible que celle des DES composés de chlorure d'éthylammonium primaire (abrégié en EAC pour « ethylammonium chloride »), cela est lié au fait que la polarité de ChCl est à l'origine plus faible que celle d'EAC [42].

Tableau 1.3. Comparaison des polarités de solvants organiques usuelles et de DES [42].

Solvant	Ratio molaire	Polarité
Toluène	/	0,10
Acétonitrile	/	0,46
Méthanol	/	0,76
ChCl/Ethylène glycol	1:2	0,80
ChCl/Urée	1:2	0,84
ChCl/Glycérol	1:2	0,84
EAC/Ethylène Glycol	1:1,5	0,88
EAC/Glycérol	1:4	0,93
Eau	/	1

4. Toxicité et cytotoxicité

La toxicité et la biodégradabilité d'un DES dépendent essentiellement de sa composition (sel cationique, contre-ion, donneur de liaisons hydrogène). Des études de toxicité sur des bactéries à Gram + et à Gram – ont permis de confirmer que les DES issus d'un mélange entre

un sel de chlorure de choline et un donneur de liaisons hydrogène de faible toxicité (éthylène glycol, glycérol, urée, etc ...) sont non toxiques. En revanche, cette même étude a démontré que ces composés eutectiques possèdent une cytotoxicité (c'est-à-dire la propriété d'un agent à être toxique pour une cellule) plus importante que chacun de leurs constituants individuellement [43, 44]. Cette différence s'explique à la fois par les délocalisations de charges dues aux liaisons hydrogène entre l'accepteur et le donneur de liaisons hydrogène et par la viscosité importante du mélange, les produits avec des charges délocalisées étant plus toxiques que ceux avec des charges localisées. De plus, la viscosité conduit à des défauts d'oxygénation des cellules du milieu et de transfert de masse causant une augmentation de la cytotoxicité.

Une étude similaire portant sur des DES à base de bromure de méthyltriphénylphosphonium (en tant que HBA) a montré qu'ils présentaient également une cytotoxicité supérieure à celle de leurs composés pris séparément. En revanche, à l'inverse des DES basés sur ChCl , ces DES se sont révélés être néfastes vis-à-vis des bactéries à Gram + et - [45]. Ainsi, la nature de l'accepteur de liaisons hydrogène influe sur les propriétés de toxicité d'un DES. C'est pourquoi les DES de type I et de type II sont plus toxiques que ceux de type III. En effet, les sels métalliques utilisés comme HBA dans le cas des DES de type I et II sont communément plus toxiques que les sels quaternaires utilisés pour former des DES de type III [46]. Notons que le ratio molaire influence également la toxicité du DES, si on se réfère à une étude montrant qu'un DES à base de chlorure de choline et d'urée de ratio molaire (1:3) était plus toxique que le même DES avec un ratio molaire (1:2) [47].

II. Structuration d'un solvant eutectique profond

Comme évoqué précédemment, les interactions principales se développant au sein d'un DES sont les liaisons hydrogène. Néanmoins, des interactions de van der Waals, des interactions électrostatiques ou des transferts de charges peuvent également participer à la formation du réseau intermoléculaire typique d'un DES. Du fait de la nature complexe de ces interactions, peu de méthodes analytiques permettent une compréhension exacte de la structure d'un DES. En effet, ce sont des techniques telles que la résonance magnétique nucléaire (RMN), l'infra-rouge (IR), ou des méthodes de diffraction des neutrons qui permettent l'obtention d'informations sur la structure d'un DES [48 - 51]. Dans cette partie, nous allons d'abord nous intéresser à la structure du DES issu d'un mélange ChCl/Urée (1:2) qui est le DES le plus étudié. Puis, pour compléter cette étude, une présentation des structures de DES de type III, à base de chlorure de choline, sera réalisée.

1. Structure du DES Chlorure de Choline/Urée (1:2)

Le DES ChCl/Urée (1:2) est composé, comme son nom l'indique, de chlorure de choline et d'urée. Les interactions mises en jeu entre ces deux composés biosourcés sont essentiellement des liaisons hydrogène. Dans un premier temps, le sel de chlorure de choline forme un réseau où le chlorure interagit avec les groupements hydroxyle et méthyle (*via* les liaisons C-H) de la choline. Dans un second temps, l'urée interagit avec ChCl et le réseau initialement établi entre la choline et le chlorure, va se déstabiliser. En effet, les groupements amino donnant à l'urée ses propriétés de HBD vont interagir à la fois avec la choline et le chlorure menant à la formation d'un nouveau réseau intermoléculaire [52].

Asworth *et al.*, en s'appuyant sur des modélisations de chimie quantique, ont mis en évidence la formation de deux complexes au sein du DES ChCl/Urée : $[\text{Cl}(\text{Urée})_2]^-$ et $[\text{Urée}(\text{Choline})]^+$. Une compétition de formation entre ces deux complexes est mise en avant et démontre que le complexe $[\text{Urée}(\text{Choline})]^+$ est particulièrement stabilisé par de fortes interactions hydrogène entre le groupement hydroxyle de la choline et la carbonyle de l'urée. La capacité de l'urée à être à la fois un donneur et un accepteur de liaisons hydrogène permet la formation du complexe $[\text{Cl}(\text{Urée})_2]^-$ par délocalisation des charges de l'ion chlorure et d'un certains nombres de liaisons hydrogène de forces différentes [53]. Ainsi, le terme « Alphabet soup » est employé pour décrire les nombreuses liaisons hydrogène et les densités de charges

variées qui sont présentes dans la structure du DES ChCl/Urée (1:2) [50, 53, 54]. A ce titre, des analyses de spectroscopie IR ont permis de mettre en avant un grand nombre d'interactions hydrogène de type : $\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}$, $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$, $\text{OH}\cdots\text{Cl}$, $\text{NH}\cdots\text{Cl}$, $\text{OH}\cdots\text{NH}$, $\text{CH}\cdots\text{Cl}$, $\text{CH}\cdots\text{O}=\text{C}$, $\text{NH}\cdots\text{OH}$ et $\text{NH}\cdots\text{NH}$ [51, 54].

Hammond *et al.* ont proposé, quant à eux, une autre organisation de la structure du DES ChCl/Urée à partir d'expériences de diffraction des neutrons [50]. La **Figure 1.4** illustre les fonctions de densité spatiale de ce DES obtenues par modélisation et montre les probabilités de présence de chaque molécule du réseau les unes par rapport aux autres. La fonction de densité spatiale entre la choline et l'urée révèle que ces deux composants sont liés l'un à l'autre par des attractions de Coulomb entre l'ammonium de la choline et la liaison C=O de l'urée. De plus, l'ion chlorure renforce ce réseau non covalent en interagissant à la fois avec l'urée et avec les groupements hydroxyle de la choline. A ce stade, des débats sont encore en cours sur l'élucidation de la structure de ce DES.

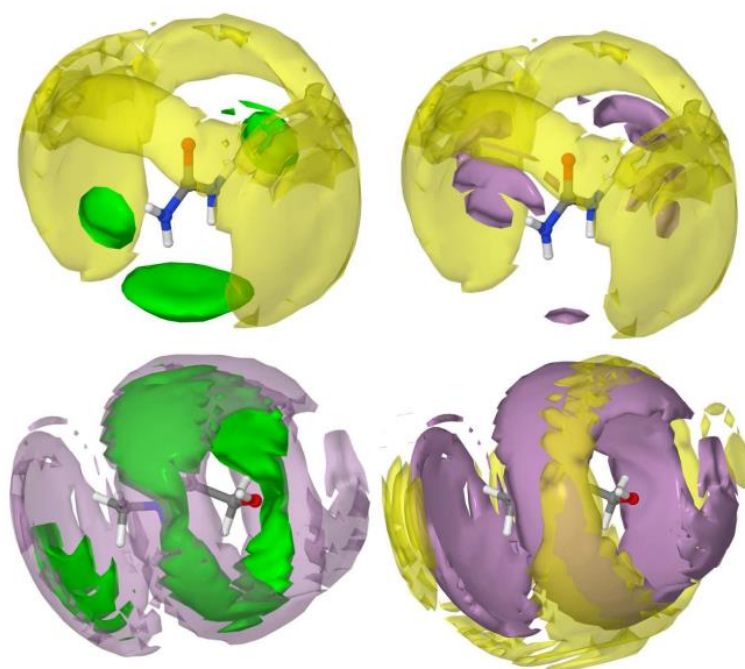


Figure 1.4. Fonctions de densité spatiale illustrant les probabilités de présence des molécules mises en jeu dans la formation du DES ChCl/Urée (1:2) : avec en jaune la densité spatiale de la choline, en vert la densité spatiale du chlorure et en violet la densité spatiale de l'urée [50].

2. Structures de DES à base de chlorure de choline

Une étude de la structure interne d'autres DES à base de ChCl (ChCl/Glycérol, ChCl/Ethylène glycol et ChCl/Acide malonique a été réalisée. Les résultats obtenus ont montré que l'organisation structurale de chacun de ces composés présentait des similitudes du fait de l'utilisation du même HBA (un sel de chlorure de choline). De plus, dans la même manière que pour ChCl/Urée, l'importance des interactions entre le chlorure et l'HBD a été mise en évidence dans les cas des trois autres DES. Néanmoins, l'utilisation de différents HBD influence la distance anion-HBD dans le système [55]. La **Figure 1.5** représente l'organisation interne du DES ChCl/Glycérol et met en avant une structure proche de celles présentées par Hammond *et al.* dans le cas ChCl/Urée. Le chlorure joue, de nouveau, un rôle de pivot dans l'organisation du réseau de liaisons hydrogène de cette structure. Il apparaît que l'ion chlorure interagit préférentiellement avec le glycérol *via* les hydrogènes de ses fonctions hydroxyles dont le nombre surpasse celui du chlorure de choline (une seule fonction hydroxyle). Il s'avère également que les interactions entre le chlore et le glycérol sont plus fortes que celles entre le chlore et la choline [56].

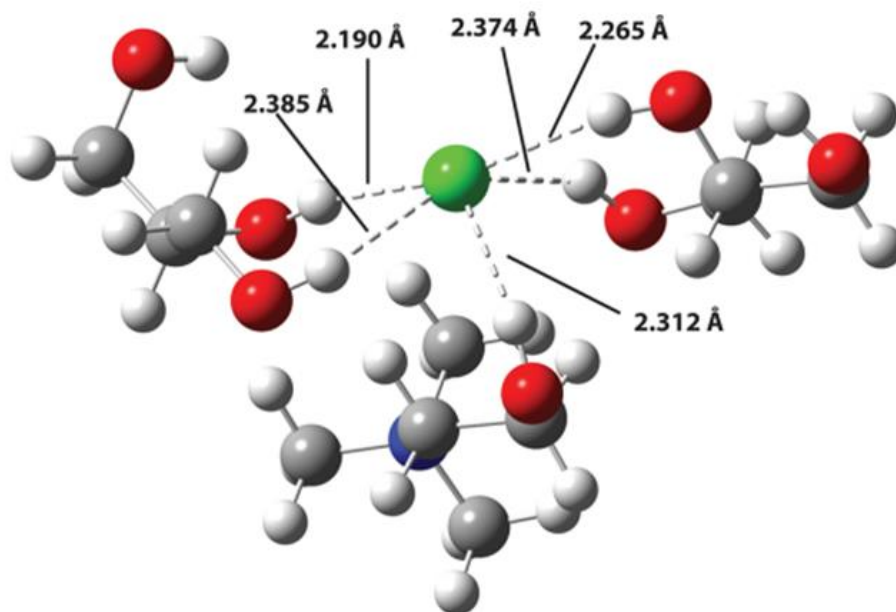


Figure 1.5. Organisation structurale interne du DES ChCl/Glycérol (1:2) obtenue *via* simulation. La couleur des atomes correspond à leur type : C (gris), O (rouge), H (blanc), N (bleu) et Cl (vert) [56].

III. Les principaux domaines d'application des DES

Les propriétés physico-chimiques des DES ainsi que leur capacité à être définis comme « solvants verts », leur facilité de synthèse et leur faible coût les rendent très intéressants pour des domaines d'application variés. En effet, comme illustré en **Figure 1.6**, les domaines d'application les plus répandus des DES sont : l'électrochimie, la catalyse, les milieux réactionnels en synthèse organique, l'extraction, la purification, l'industrie pharmaceutique et la capture de gaz [4, 5, 8, 9].

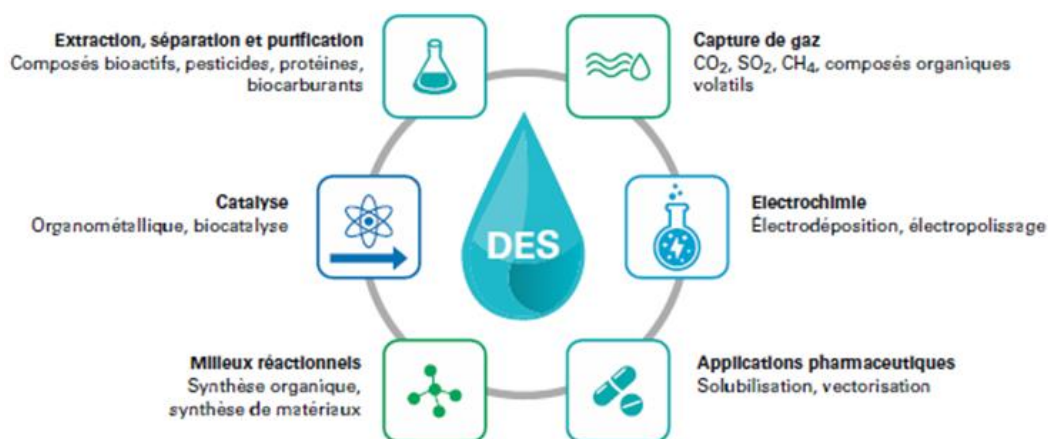


Figure 1.6. Principaux domaines d'application des solvants eutectiques profonds [5].

Cette partie vise à décrire les moyens par lesquels les DES sont utilisés dans ces différents domaines d'application.

1. Dans les procédés électrochimiques

Les procédés électrochimiques donnent lieu à un grand nombre d'applications industrielles, notamment en termes d'électrodéposition, d'électropolissage, ou de conversion d'énergie (cas des batteries lithium-ion). Du fait de leur biodégradabilité, leur pression de vapeur négligeable, leur résistance thermique, leur faible coût de synthèse et leur tolérance à l'eau, les DES sont des bonnes alternatives aux solvants ioniques couramment utilisés, malgré des gammes de potentiels légèrement plus faibles [57].

C'est dans le procédé de l'électrodéposition que les DES ont trouvé une première application. L'électrodéposition est un procédé qui consiste à déposer un métal sur une surface solide *via* des réactions électrochimiques au travers d'un électrolyte. L'électrolyte choisi doit être inerte et résistant aux réductions et oxydations chimiques ayant lieu à la surface de l'électrode. Les DES sont de très bons candidats pour ce rôle et ont été utilisés en tant que

milieu d'électrodéposition pour une large gamme de métaux de transition (Cu, Zn, Co, Ni, Pb, etc.) et d'alliage (Cu-Zn, Sn-Sb...). A titre d'exemples, les DES ChCl/Urée et ChCl/Ethylène glycol sont utilisés pour l'électrodéposition du cuivre, du nickel [58, 59], de l'argent [60] du zinc ou d'alliage zinc/étain [61].

L'électropolissage, largement appliqué en industrie, est un procédé consistant à traiter la surface d'un métal par dissolution anodique. Il nécessite généralement l'utilisation de solvants tels que les acides phosphorique ou sulfurique. Au vu du caractère très corrosif de ces solvants, l'utilisation de solvants moins toxiques a été envisagée. Une alternative a été l'utilisation de DES et en particulier le DES ChCl/Ethylène glycol [5, 8]. Une étude a montré à ce sujet, que le composé ChCl/Ethylène glycol (1:2) est un électrolyte satisfaisant pour l'électropolissage de l'aluminium [62].

2. Dans les synthèses organiques en tant que milieux réactionnels et catalyseurs

L'utilisation des DES en tant que solvants ou catalyseurs dans des synthèses organiques n'a cessé de croître au cours de ces dernières années. Lorsque les DES ne sont utilisés qu'en tant que milieu réactionnel, ils sont nommés DES spectateurs. Dans les cas où ils jouent un rôle de catalyseur ou sont directement utilisés comme réactifs, on parle de DES actifs [63].

Les DES ont été utilisés comme catalyseurs dans de nombreuses réactions de synthèse organique telles que les réactions d'estérification, d'oxydoréduction, de cyclisation [63] ... Cependant, l'utilisation de solvants organiques classiques dans le cadre de réactions d'estérifications d'alcools ou d'acides présentant de longues chaînes carbonées (C_{10} et au-delà) n'a pas mené à de bons résultats. Au contraire, un DES formé à partir de ChCl et de $ZnCl_2$ dans un ratio molaire (1:2), utilisé en tant que milieu catalytique pour ce type de réaction, a présenté des rendements très satisfaisants (entre 90 % et 99 %). De plus, ce DES, en tant que catalyseur, a pu être recyclé et réutilisé au moins 6 fois avant l'observation d'une diminution de son efficacité [64]. Par ailleurs, dans le cas de la synthèse de 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one (molécule bioactive, c'est-à-dire ayant des propriétés physico-chimiques bénéfiques pour la santé) par la réaction de Biginelli, le DES composé d'acide tartarique et de diméthylurée dans un ratio molaire (3:7), a joué un triple rôle de solvant, catalyseur et réactif et a mené à un rendement de 96 % [65]. Zhang *et al.* ont de leur côté proposé une synthèse de dérivés quinazoline en utilisant en tant que solvant un DES à base de maltose. Cette voie de synthèse mène à un rendement de 92 % et le recyclage du DES s'est avéré possible car les produits

peuvent être isolés par cristallisation ou par extraction avec l'acétate d'éthyle [66]. Une autre étude a porté sur la synthèse de dérivés de quinoline par l'utilisation d'un DES à base d'acide tartrique en tant que solvant [67]. Le DES à base de ChCl et d'urée permet une réduction chimiosélective de dérivés de carbonyles et d'époxydes lorsqu'il est mis en présence de borohydrure de sodium [68]. Les exemples présentés ci-dessus ne représentent qu'une liste non-exhaustive d'applications des DES dans le domaine de la synthèse organique, mais démontrent leur efficacité.

3. Dans les processus d'extraction et de purification

Les DES, du fait des liaisons hydrogène régissant leur structure, peuvent facilement interagir avec tous les composés susceptibles de transférer des électrons ou des protons. Cette spécificité les rend particulièrement intéressants pour les processus d'extraction et de purification quelque soit le domaine cible ou la technique envisagée. Ainsi, ils peuvent être utilisés pour le développement de méthodes analytiques, l'élimination de contaminants, la purification de biocarburants, la séparation d'azéotropes. De plus, la majorité des méthodes d'extraction déjà existantes telles que l'extraction liquide-liquide, l'extraction solide-liquide, les micro-ondes ou les ultrasons peuvent fonctionner avec un DES [69]. Dans cette partie, quelques exemples de méthodes d'extractions mises en place avec un DES vont être présentés.

Une application particulièrement intéressante de l'utilisation d'un DES est la purification du biodiésel brut par extraction du glycérol. Celui-ci est un co-produit issu de la réaction de transestérification d'huiles végétales avec le méthanol ou l'éthanol. Diverses méthodes ont été proposées pour l'extraction de ce produit (addition de chaux ou d'acide phosphorique, absorption sur gel de silice ...) [70, 71], mais leur complexité et leur coût de mise en œuvre ne les rendent pas exploitables en milieu industriel. Ainsi, le développement d'une technique permettant l'extraction du glycérol sous forme d'un DES a été mis en place. Deux approches ont été proposées. La première avait pour objectif d'ajouter directement des sels d'ammonium purs dans le biodiésel par un processus de transestérification. La seconde consistait à ajouter un DES à base de glycérol dont le ratio molaire du HBD est inférieur à celui de l'eutectique (**Figure 1.7**) [72, 73]. La seconde approche a apporté le plus de résultats positifs avec un rendement d'extraction de plus de 99 %.

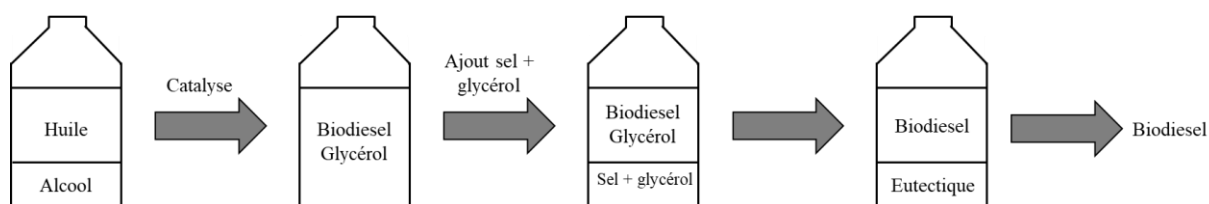


Figure 1.7. Protocole d'extraction du glycérol issu de la préparation du biodiésel par formation d'un DES (adapté de [72]).

Les DES ont également été beaucoup utilisés pour l'extraction de certains polysaccharides, dont les plus abondants dans la nature sont la cellulose, la chitine, l'amidon, ou les pectines entre autres [74]. Par exemple, un NADES composé de chlorure de choline et d'acide malique est particulièrement efficace pour l'extraction de la chitine présente dans les carapaces de crustacés. C'est alors l'application combinée du NADES et de micro-ondes qui rend possible une extraction de la chitine avec un taux de déprotéinisation de 94 % [75]. L'extraction de phénol des huiles végétales par l'addition de sels d'ammonium (ChCl, ChBr, NH₄Cl ...) est aussi une technique qui a été étudiée [76, 77]. En comparaison avec les méthodes d'extraction de phénols traditionnelles impliquant l'utilisation de bases et d'acides, cette méthode mène seulement à la formation d'un DES (à base de sel d'ammonium et de phénol).

4. Dans les applications pharmaceutiques

Un autre domaine d'application où l'utilisation de DES a montré un intérêt particulier est le domaine pharmaceutique, en particulier pour l'extraction de principes actifs de produits naturels et pour la solubilisation de ces principes actifs [78].

Les DES sont donc d'excellents solvants d'extraction des métabolites secondaires issus de produits naturels. A titre d'exemple, des DES, composés de ChCl et d'acide oxalique, d'acide lactique ou de glucose en tant que HBD, assistés par micro-ondes ont permis l'extraction d'antioxydants de la fleur *Osmanthus fragrans* (aussi appelée olivier de Chine) [79]. Des flavonoïdes (des composés connus pour leurs propriétés antibactériennes et antivirales) ont pu être extraits de *Flos Sophorae Immaturus* (une fleur sèche de la famille des sophorae) grâce à des DES à base de ChCl en tant HBA et d'acide citrique, d'acide lactique ou de sucrose [80]. Un dernier exemple est l'utilisation de DES à base d'acide lactique pour l'extraction de polyphénols contenus dans du houblon [81].

Par ailleurs, une étude de la solubilisation de principes actifs (acide benzoïque, danazol, griséofulvine, AMG517 et itraconazole) dans deux DES à base de ChCl (ChCl/Urée et

ChCl/Acide malonique) purs ou en mélange avec de l'eau a été menée [82]. Les résultats, présentés dans le **Tableau 1.4** dans le cas du DES ChCl/Urée, ont montré que la solubilité des principes actifs était de 5 à 22 000 fois plus élevée que dans l'eau pure.

Tableau 1.4. Solubilité des différents principes actifs dans le DES ChCl/Urée, dans l'eau et dans leur mélange [82].

Solvant	Solubilité (mg.mL ⁻¹) (les valeurs entre parenthèses correspondent au pH)				
	Acide benzoïque	Danazol	Griséofulvine	AMG517	Itraconazole
DES pur	229	0,048	0,034	0,010	< 0,001
Mélange DES : Eau (75:25)	23 (4,4)	0,0061 (9,4)	0,016 (9,2)	0,00022 (9,4)	< 0,001 (8,9)
Mélange DES : Eau (50:50)	14 (4,1)	0,002 (9,4)	0,015 (8,7)	< 0.0001 (9,2)	< 0,001 (9,0)
Eau pure	3 (3,8)	< 0,0005 (8,9)	0,007 (8,9)	< 0.0001 (9,5)	< 0,001 (9,2)

Un autre moyen d'améliorer la solubilité d'un principe actif est de directement former un DES à partir de ce dernier. En effet, les principes actifs possédant des fonctions du type acide carboxylique, alcool ou ammonium peuvent facilement être mis en association avec un HBA et former un DES thérapeutique ou THEDES pour « Therapeutic Deep Eutectic Solvent » [83, 84]. L'aspirine peut par exemple former un DES avec ChCl. Le mélange ainsi formé est soluble dans l'eau alors que l'aspirine l'est très peu [85].

5. Dans les processus d'absorption et de désorption de gaz

La solubilité de nombreux gaz, tels que CO₂, CO, CH₄, N₂, NO₂, NO, NH₃, H₂, H₂S, SO₂ a été testée dans le cas de différents DES [86 – 90]. C'est l'absorption du CO₂ par les DES qui a été la plus largement étudiée, cela en fonction de la température, de la pression et de la teneur en eau [91, 92]. Dans le cas du DES ChCl/Urée, les résultats ont montré que la solubilité du CO₂ croît avec la pression et diminue avec l'augmentation de la température. Le ratio molaire

influence également l'efficacité d'absorption du gaz. En effet, le ratio molaire (1:2) du DES ChCl/Urée présente les meilleurs résultats en comparaison aux ratios molaires (1:1,5) et (1:2,5). L'étude de l'influence de l'eau sur la solubilisation du CO₂ à différentes températures et à pression constante a montré que la solubilité du gaz dans le DES diminuait lorsque la teneur en eau augmentait. De plus, il est possible d'envisager le recyclage des mélanges eutectiques par chauffage sans perte d'efficacité pendant au moins 5 cycles d'absorption et de désorption [93, 94].

D'autre part, de nombreux DES ont également montré une affinité particulièrement efficace avec le dioxyde de soufre. Il y a, par exemple, des DES à base de caprolactame et de différents HBD (acétamide, imidazole, acide furoïque, acide benzoïque et acide toluïque) [95]. Cette étude a de nouveau mis en avant l'effet négatif apporté par l'augmentation de la température sur la solubilisation des gaz. De plus, ce sont les DES formés à partir de HBD présentant des fonctions aminos qui ont présenté la plus grande efficacité d'absorption du SO₂. Des DES formés à partir de bêtaïne ou de *L*-carnitine avec de l'éthylène glycol ont présenté une très bonne solubilité vis-à-vis de SO₂ et peuvent être recyclés jusqu'à 5 fois sans modification de leur propriété d'absorption [96]. Une étude a également montré que les DES à base de chlorure de choline et de HBD tels que l'éthylène glycol, l'acide malonique, l'urée ou la thiourée absorbaient efficacement le SO₂ et que leur efficacité d'absorption était maintenue pendant au moins 6 cycles [90].

Plus récemment, des études se sont intéressées à l'absorption de HCl gazeux *via* des DES à base de chlorure de choline [97, 98, 99]. Les HBD mis en association sont variés, cela peut être des alcools ou des acides carboxyliques tels que l'éthylène glycol, le glycérol, l'acide glycolique ou l'acide malonique ou bien des composés aminés tels que l'urée, la thiourée, l'acétamide ou la thioacétamide. Des résultats ont montré que les DES à base d'éthylène glycol et de thiourée présentent la plus grande efficacité de solubilisation de HCl gazeux. De plus, le processus d'absorption est une nouvelle fois réversible et les DES gardent leur efficacité pendant au moins 5 cycles.

IV. Conclusion, positionnement et objectifs de la thèse

Les propriétés physico-chimiques des DES telles que leur faible volatilité et leur capacité à former des interactions avec des entités ioniques ainsi que leur capacité d'absorption réversible de gaz comme HCl, SO₂ ou CO₂ en font de très bons candidats pour l'élaboration de couches sensibles d'un capteur à gaz. En effet, la variation des caractéristiques diélectriques de la couche sensible impacte directement les signaux hyperfréquences du dispositif ou transducteur associé. Il a été montré que la conductivité d'un DES pouvait être modifiée en fonction de divers paramètres. De plus, malgré toutes ces propriétés déjà décrites, il n'a jamais été fait mention de l'intégration de DES comme récepteur associé à un transducteur, ou à un dispositif de capteur de gaz. Leur utilisation dans le cas de biocapteurs a néanmoins déjà été citée [100, 101, 102] en raison de leur grande compatibilité avec l'ADN, les enzymes ou bien les polymères à empreinte moléculaire.

Ainsi, l'objectif de cette thèse est de proposer une méthode et un dispositif simple permettant l'utilisation des DES en tant que couche sensible d'un capteur à gaz. Il s'agit d'une preuve de concept ayant pour but de valider la possibilité d'utiliser des DES dans des capteurs à gaz. Le laboratoire n'étant pas équipé de dispositif permettant l'étude de gaz sous atmosphère inerte, le but a été d'imaginer un protocole permettant de mettre en interaction les DES avec un gaz tout en respectant les mesures de sécurité. Le choix s'est arrêté sur l'utilisation de solutions aqueuses de HCl. En effet, ce composé commun passe aisément de la phase liquide à la phase gazeuse par évaporation. Il est donc possible de faire interagir les DES avec HCl par évaporation d'acide chlorhydrique à proximité du mélange eutectique. Dans le cas des DES choisis pour cette étude, ce sont des DES de type III qui ont été retenus. En effet, ces DES sont très facilement synthétisables et communément utilisés à l'échelle industrielle. Ainsi ce sont les DES [ChCl/Urée] (1:2), [ChCl/ Thiourée] (1:1) et [ChCl/Glycérol] (1:1) qui ont été étudiés. Ces trois DES ont montré de très bons résultats en matière d'absorption de HCl et sont très communs (notamment le DES [ChCl/Urée] (1:2) qui est le plus étudié actuellement).

Bibliographie

- [1] A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed, V. Tambyrajah. Novel solvent properties of choline chloride/Urea mixtures. *Chem. Comm.*, 9 (2003) 70-71.
- [2] T. El Achkar, H. Greige-Gerges, S. Fourmentin. Basics and properties of deep eutectic solvents: a review. *Environ. Chem. Lett.*, 19 (2021) 3397-3408.
- [3] C. Florindo, F. Lima, B. Dias Ribeiro, I.M. Marrucho. Deep eutectic solvents: overcoming 21st century challenges. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, 18 (2019) 31-36.
- [4] B.B. Hansen, S. Spittle, B. Chen, D. Poe, Y. Zhang, J.M. Klein, E.J. Maginn, A. Ragauskas, M. Dadmun, T.A. Zawodzinski, G.A. Baker, M.E. Tuckerman, R.F. Savinell, J.R. Sangoro. Deep eutectic solvents: A review of fundamentals and applications. *Chem. Rev.*, 121 (2021) 1232-1285.
- [5] T. Moufawad, M. Costa Gomes, S. Fourmentin. Solvants eutectiques profonds – Vers des procédés plus durables. *Tech. Ing., Réf. : CHV4002 V1* (2021).
- [6] M. Francisco, A. van der Bruinhorst, M.C. Kroon. Low-Transition-Temperature Mixtures (LTTMs): A new generation of designer solvents. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52 (2013) 3074-3085.
- [7] A. Paiva, R. Craveiro, I. Aroso, M. Martins, R.L. Reis, A.R.C. Duarte. Natural Deep Eutectic Solvents – Solvents for the 21st century. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2 (2014) 1063-1071.
- [8] E.L. Smith, A.P. Abbott, K.S. Ryder. Deep Eutectic Solvents (DESs) and their applications. *Chem. Rev.*, 114 (2014) 11060-11082.
- [9] Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer, F. Jérôme. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. *Chem. Soc. Rev.*, 41 (2012) 7108-7146.
- [10] M.A.R. Martins, S.P. Pinho, J.A.P. Coutinho. Insights into the nature of eutectic and deep eutectic mixtures. *J. Solution Chem.*, 48 (2019) 962-982.
- [11] A.P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed. Deep Eutectic Solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: Versatile alternatives to ionic liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 9142-9147.
- [12] L.I.N. Tomé, V. Baião, W. da Silva, C.M.A. Brett. Deep eutectic solvents for the production and application of new materials. *Appl. Mater. Today*, 10 (2018) 30-50.
- [13] D.O. Abranches, M.A.R. Martins, L.P. Silva, N. Schaeffer, S.P. Pinho, J.A.P. Coutinho. Phenolic hydrogen bond donors in the formation of non-ionic deep eutectic solvents: The quest for type V DES. *Chem. Commun.*, 55 (2019) 10253-10256.
- [14] D.O. Abranches, J.A.P. Coutinho. Type V deep eutectic solvents: Design and applications. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, 35 (2022) 100612.
- [15] N. Schaeffer, J.H.F. Conceição, M.A.R. Martins, M.C. Neves, G. Pérez-Sánchez, J.R.B. Gomes, N. Papaiconomou, J.A.P. Coutinho. Non-ionic hydrophobic eutectics – versatile solvents for tailored metal separation and valorisation. *Green Chem.*, 22 (2020) 2810-2820.
- [16] Y. Dai, J. van Spronsen, G.J. Witkamp, R. Verpoorte, Y.H. Choi. Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology. *Anal. Chim. Acta*, 766 (2013) 61-68.
- [17] Y. Liu, J.B. Friesen, J.B. McAlpine, D.C. Lankin, S.N. Chen, G.F. Pauli. Natural deep eutectic solvents: Properties, applications, and perspectives. *J. Nat. Prod.*, 81 (2018) 679-690.
- [18] I. Zahrina, M. Nasikin, K. Mulia. Evaluation of the interaction between molecules during betaine monohydrate-organic acid deep eutectic mixture formation. *J. Mol. L.*, 225 (2017) 446-450.
- [19] N.R. Rodriguez, A. van den Bruinhorst, L.J.M. Kollau, M.C. Kroon, K. Binnemans. Degradation of deep-eutectic solvents based on choline chloride and carboxylic acids. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 7 (2019) 11521-11528.

- [20] C. Florindo, F.S. Oliveira, L.P.N. Rebelo, A.M. Fernandes, I.M. Marrucho. Insights into the synthesis and properties of deep eutectic solvent based on cholinium chloride and carboxylic acids. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2 (2014) 2416-2425.
- [21] M.C. Gutiérrez, M.L. Ferrer, C.R. Mateo, F. del Monte. Freeze-Drying of aqueous solution of deep eutectic solvents: A suitable approach to deep eutectic suspensions of self-assembled structures. *Langmuir*, 25(10) (2009) 5509-5515.
- [22] R. Craveiro, I. Aroso, V. Flammia, T. Carvalho, M.T. Viciosa, M. Dionísio, S. Barreiros, R.L. Reis, A.R.C. Duarte, A. Paiva. Properties and thermal behavior of natural deep eutectic solvents. *J. Mol. L.*, 215 (2016) 534-540.
- [23] A.P. Abbott, R.C. Harris, K.S. Ryder, C. D'Agostino, L.F. Gladden, M.D. Mantle. Glycerol eutectics as sustainable solvent systems. *Green Chem.*, 13 (2011) 82-90.
- [24] Z. Maugeri, P. Domingez de Maria. Novel choline-chloride-based deep-eutectic-solvents with renewable hydrogen bond donors: levulinic acid and sugar-based polyols. *RSC Advances*, 2 (2012) 421-425.
- [25] K. Shahbaz, F.S. Mjallo, M.A. Hashim, I.M. Al-Nashef. Using deep eutectic solvents for the removal of glycerol from palm oil-based biodiesel. *J. Appl. Sci.*, 10(24) (2010) 3349-3354.
- [26] M.R. Mahi. Captage du CO₂ par des amines en milieu aqueux et non aqueux (solvant eutectique profond). Thèse en chimie. Thèse de doctorat présentée à l'Université Abou-Bekr BelKaid – Tlemcen (2019).
- [27] N. Delgado-Mellado, M. Larriba, P. Navarro, V. Rigual, M. Ayuso, J. Garcia, F. Rodriguez. Thermal stability of choline chloride deep eutectic solvents by TGA/FTIR-ATR analysis. *J. Mol. Liq.*, 260 (2018) 37-43.
- [28] H. Zhao, G.A. Baker, S. Holmes. New eutectic ionic liquid for lipase activation and enzymatic preparation of biodiesel. *Org. Biomol. Chem.*, 9 (2011) 1908-1916.
- [29] C. D'Agostino, R.C. Harris, A.P. Abbott, L.F. Gladden, M.D. Mantle. Molecular motion and ion diffusion in choline chloride based deep eutectic solvents studied by ¹H pulsed field gradient NMR spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 (2011) 21383-21391.
- [30] A.P. Abbott, G. Capper, S. Gray. Design of improved deep eutectic solvents using hole theory. *Chem. Phys. Chem.*, 7 (2006) 803-806.
- [31] A.P. Abbott, R.C. Harris, K.S. Ryder. Application of hole theory to define ionic liquids by their transport properties. *J. Phys. Chem. B*, 111 (2007) 4910-4913.
- [32] F.S. Mjalli, H. Mousa. Viscosity of aqueous ionic liquids analogues as a function of water content and temperature. *Chin. J. Chem. Eng.*, 25 (2017) 1877-1883.
- [33] C. D'Agostino, L.F. Gladden, M.D. Mantle, A.P. Abbott, E.I. Ahmed, A.Y.M. Al-Murshedi, R.C. Harris. Molecular and ionic diffusion in aqueous – deep eutectic solvent mixtures: probing inter-molecular interaction using PFG NMR. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17 (2015) 15297-15304.
- [34] C. Du, B. Zhao, X.B. Chen, N. Birbilis, H. Yang. Effect of water presence on choline chloride-2-urea ionic liquid and coating platings from the hydrated ionic liquid. *Sci. Rep.*, 6 (2016) 29225.
- [35] D. Lapeña, L. Lomba, M. Artal, C. Lafuente, B. Giner. The NADES glyceline as a potential Green Solvent: A comprehensive study of its thermophysical properties and effect of water inclusion. *J. Chem. Thermodyn.*, 128 (2019) 164-172.
- [36] A.P. Abbott, J.C. Barron, K.S. Ryder, D. Wilson. Eutectic-based ionic liquids with metal-containing anions and cations. *Chem. Eur. J.*, 13 (2007) 6495-6501.
- [37] Y. Cui, C. Li, J. Yin, S. Li, Y. Jia, M. Bao. Design, synthesis and properties of acidic deep eutectic solvents based on choline chloride. *J. Mol. Liq.*, 236 (2017) 338-343.
- [38] R.K. Ibrahim, M. Hayyan, M.A. Al-Saadi, S. Ibrahim, A. Hayyan, M.A. Hashim. Physical properties of ethylene glycol-based deep eutectic solvents. *J. Mol. Liq.*, 276 (2019) 794-800.

- [39] A.D. McNaught, A. Wilkinson. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology. 2nd ed. Publications Oxford (1997).
- [40] C. Reichardt. Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators. *Chem. Rev.*, 94 (1994) 2319-2358.
- [41] C. Reichardt. Polarity of ionic liquids determined empirically by means of solvatochromic pyridinium N-phenolate betaine dyes. *Green Chem.*, 7 (2005) 339-351.
- [42] J.T. Gorke, F. Srienc, R.J. Kazlauskas. Hydrolase-catalyzed biotransformations in deep eutectic solvents. *Chem. Commun.*, 10 (2008) 1235-1237.
- [43] M. Hayyan, M.A. Hashim, A. Hayyan, M.A. Al-Saadi, I.M. Al-Nashef, M.E.S. Mirghani, O.K. Saheed. Are deep eutectic solvents benign or toxic? *Chemosphere*, 90 (2013) 2193-2195.
- [44] K. Radošević, M.C. Bubalo, V.G. Srček, D. Grgas, T.L. Dragičević, I.R. Redovniković. Evaluation of toxicity and biodegradability of choline chloride based deep eutectic solvents. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 112 (2015) 46-53.
- [45] M. Hayyan, M.A. Hashim, M.A. Al-Saadi, M.A. Al-Saadi, A. Hayyan, I.M. Al-Nashef, M.E.S. Mirghani. Assessment of cytotoxicity and toxicity for phosphonium-based deep eutectic solvents. *Chemosphere*, 93 (2013) 455-459.
- [46] I. Juneidi, M. Hayyan, M.A. Hashim. Evaluation of toxicity and biodegradability for cholinium-based deep eutectic solvents. *RSC Adv.*, 5 (2015) 83636-83647.
- [47] M. Hayyan, C.Y. Looi, A. Hayyan, W.F. Wong, M.A. Hashim. In vitro and in vivo toxicity profiling of ammonium-based deep eutectic solvents. *Plos One*, 10 (2015) 1-18.
- [48] C.F. Araujo, J.A.P. Coutinho, M.M. Nolasco, S.F. Parker, P.J.A. Ribeiro-Claro, S. Rudic, B.I.G. Soares, P.D. Vaz. Inelastic neutron scattering study of reline: shedding light on the hydrogen bonding network of deep eutectic solvents. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19 (2017) 17998-18009.
- [49] I. Delso, C. Lafuente, J. Munoz-Embid. NMR study of choline chloride-based deep eutectic solvents. *J. Mol. Liq.*, 290 (2019) 111236-111249.
- [50] O.S. Hammond, T.D. Bowron, K.J. Edler. Liquid structure of the choline chloride-urea deep eutectic solvent (reline) from neutron diffraction and atomistic modelling. *Green Chem.* 18 (2016) 2736-2744.
- [51] S.L. Perkins, P. Painter, C.M. Colina. Molecular dynamic simulations and vibrational analysis of an ionic liquid analogue. *J. Phys. Chem. B.*, 117 (2013) 10250-10260.
- [52] H. Sun, Y. Li, X. Wu, G. Li. Theoretical study on the structures and properties of mixtures of urea and choline chloride. *J. Mol. Model.*, 19 (2013) 2433-2441.
- [53] C.R. Ashworth, R.P. Matthews, T. Welton, P.A. Hunt. Doubly ionic hydrogen bond interactions within the choline chloride-urea deep eutectic solvent. *Phys. Chem. Phys. Chem.*, 18(27) (2016) 18145-18160.
- [54] C. Yuan, X. Zhang, Y. Ren, S. Feng, J. Liu, J. Wang, L. Su. Temperature- and pressure-induced phase transitions of choline chloride-urea deep eutectic solvent. *J. Mol. Liq.*, 291 (2019) 111343.
- [55] S.L. Perkins, P. Painter, C.M. Colina. Experimental and computational studies of choline chloride-based deep eutectic solvents. *J. Chem. Eng. Data*, 59 (2014) 3652-3662.
- [56] D.V. Wagle, G.A. Baker, E. Mamontov. Differential microscopic mobility of components within a deep eutectic solvent. *J. Phys. Chem. Lett.*, 6 (2015) 2924-2928.
- [57] X. Ge, C. Gu, X. Wang, J. Tu. Deep eutectic solvents (DESs)-derived advanced functional materials for energy and environmental applications: challenges, opportunities, and future vision. *J. Mater. Chem. A*, 5 (2017) 8209-8229.
- [58] A.P. Abbott, K. El Ttaib, K.S. Ryder, E.L. Smith. Electrodeposition of nickel using eutectic based ionic liquids. *Transaction Inst. Met. Finish.*, 86 (2008) 234-240.

- [59] A.P. Abbott, K. El Ttaib, G. Frisch, K.J. McKenzie, K.S. Ryder. Electrodeposition of copper composites from deep eutectic solvents based on choline chloride. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11 (2009) 4269-4277.
- [60] A.P. Abbott, S. Nandhra, S. Postlethwaite, E.L. Smith, K.S. Ryder. Electroless deposition of metallic silver from a choline chloride-based ionic liquid: a study using acoustic impedance spectrometry, SEM and atomic force microscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9 (2007) 3735-3743.
- [61] A.P. Abbott, G. Capper, K.J. McKenzie, K.S. Ryder. Electrodeposition of zinc-tin alloys from deep eutectic solvents based on choline chloride. *J. Electroanal. Chem.*, 599 (2007) 288-294.
- [62] A.A. Kityk, V.S. Protsenko, F.I. Danilov, O.V. Kun, S.A. Korniy. Electropolishing of aluminium in deep eutectic solvent. *Surf. Coat. Technol.*, 375 (2019) 143-149.
- [63] D.A. Alonso, A. Baeza, R. Chinchilla, G. Guillena, I.M. Pastor, D.J. Ramón. Deep eutectic solvents: The organic reaction medium of the century. *Eur. J. Org. Chem.*, (2016) 612-632.
- [64] S. Sunitha, S. Kanjilal, P.S. Reddy, R.B.N. Prasad. Liquid-liquid biphasic synthesis of long chain wax esters using the Lewis acidic liquid choline chloride. *Tetrahedron Lett.*, 48 (2007) 6962-6965.
- [65] S. Gore, S. Baskaran, B. Koenig. Efficient synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2-ones in low melting tartaric acid-urea mixtures. *Green Chem.*, 13 (2011) 1009.
- [66] Z.H. Zhang, X.N. Zhang, L.P. Mo, Y.X. Li, F.P. Ma. Catalyst-free synthesis of quinazoline derivatives using low melting sugar-urea-salt mixture as a solvent. *Green Chem.* 14 (2012) 1502.
- [67] F.P. Ma, G.T. Cheng, Z.G. He, Z.H. Zhang. A new and efficient procedure for Friedländer synthesis of quinolines in low melting tartaric acid-urea mixtures. *Aust. J. Chem.*, 65 (2012) 409-416.
- [68] N. Azizi, E. Gholibeglo. A highly efficient synthesis of dithiocarbamates in green reaction media. *RCS Adv.*, 2 (2012) 7413-7416.
- [69] F. Chemat, M.A. Vian, H.K. Ravi, B. Khadhraoui, S. Hilali, S. Perino, A.S.F. Tixier. Review of alternative solvents for green extraction of food and natural products: Panorama, principles, applications and prospects. *Mol.*, 24 (2019) 3007.
- [70] F. Ma, M.A. Hanna. Biodiesel production: a review. *Bioresour. Technol.*, 70 (1999) 1-15.
- [71] J.C. Yori, S.A. D'Ippolito, C.L. Pieck, C.R. Vera. Deglycerolization of biodiesel streams by absorption over silica beds. *Energy Fuel*, 21 (2007) 347-353.
- [72] A.P. Abbott, P.M. Cullis, M.J. Gibson, R.C. Harris, E. Raven. Extraction of glycerol from biodiesel into a eutectic based ionic liquid. *Green Chem.*, 9 (2007) 868-872.
- [73] M. Hayyan, F.S. Mjalli, M.A. Hashim, I.M. AlNashef. A novel technique for separating glycerine from palm oil-based biodiesel using ionic liquids. *Fuel Process. Technol.*, 91 (2010) 116-120.
- [74] E.S. Morais, A.M. da Costa Lopes, M.G. Freire, C.S.R. Freire, J.A.P. Coutinho, A.J.D. Silvestre. Use of ionic liquids and deep eutectic solvents in polysaccharides dissolution and extraction processes towards sustainable biomass valorization. *Mol.*, 25 (2020) 3652.
- [75] W.C. Huang, D. Zhao, N. Guo, C. Xue, X. Mao. Green and facile production of chitin from crustacean shells using a natural deep eutectic solvent. *J. Agric. Food Chem.*, 66 (2018) 11897-11901.
- [76] W. Guo, Y. Hou, W. Wu, S. Ren, S. Tian, K.N. Marsh. Separation of phenol from model oils with quaternary ammonium salts *via* forming deep eutectic solvents. *Green Chem.*, 15 (2013) 226-229.
- [77] K. Pang, Y. Hou, W. Wu, W. Guo, W. Peng, K.N. Marsh. Efficient separation of phenols from oils *via* forming deep eutectic solvents. *Green Chem.*, 14 (2013) 2398.

- [78] Y. Liu, Y. Wu, J. Liu, W. Wang, Q. Yang, G. Yang. Deep eutectic solvents: recent advances in fabrication approaches and pharmaceutical applications. *Int. J. Pharm.*, 622 (2022) 121811.
- [79] C. Pan, L. Zhao, D. Zhao. Microwave-assisted green extraction of antioxidant components from *Osmanthus fragrans* (Lour) flower using natural deep eutectic solvents. *J. Appl. Res. Med. Aromat. Plant*, 20 (2021) 100285.
- [80] G. Wang, Q. Cui, L.J. Yin, X. Zheng, M.Z. Gao, Y. Meng, W. Wang. Efficient extraction of flavonoids from *Flos Sophorae Immaturus* by tailored and sustainable deep eutectic solvent as green extraction media. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 170 (2019) 285-294.
- [81] V. Macchioni, K. Carbone, A. Cataldo, R. Fraschini, S. Bellucci. Lactic acid-based deep natural eutectic solvents for the extraction of bioactive metabolites of *Humulus lupulus* L.: Supramolecular organization, phytochemical profiling and biological activity. *Sep. Purif. Technol.*, 264 (2021) 118039.
- [82] H.G. Morrison, C.C. Sun, S. Neervannan. Characterization of thermal behavior of deep eutectic solvents and their potential as drug solubilization vehicles. *Int. J. Pharm.*, 378 (2009) 136-139.
- [83] I.M. Aroso, R. Craveiro, A. Rocha, M. Dionísio, S. Barreiros, R.L. Reis, A. Paiva, A.R.C. Duarte. Design of controlled release systems for THEDES – Therapeutic deep eutectic solvents, using supercritical fluid technology. *Int. J. Pharm.*, 492 (2015) 73-79.
- [84] A.R.C. Duarte, A.S.D. Ferreira, S. Barreiros, E. CA Brita, R.L. Reis, A. Paiva. A comparison between pure active pharmaceutical ingredients and therapeutic deep eutectic solvents: Solubility and permeability studies. *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 114 (2017) 296-304.
- [85] A.P. Abbott, E.I. Ahmed, K. Prasad, I.B. Qader, K.S. Ryder. Liquid pharmaceuticals formulation by eutectic formation. *Fluid Phase Equilib.*, 448 (2017) 2-8.
- [86] W.J. Jiang, F.Y. Zhong, Y. Liu, K. Huang. Effective and reversible capture of NH₃ by ethylamine hydrochloride plus glycerol deep eutectic solvents. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 7 (2019) 10552-10560.
- [87] Z. Li, L. Wang, C. Li, Y. Cui, S. Li, G. Yang, Y. Shen. Absorption of carbon dioxide using ethanolamine-based deep eutectic solvents. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 7 (2019) 10403-10414.
- [88] F. Liu, W. Chen, J. Mi, J.Y. Zhang, X. Kan, F.Y. Zhong, K. Huang, A.M. Zheng, L. Jiang. Thermodynamic and molecular insights into the absorption of H₂S, CO₂, and CH₄ in choline chloride plus urea mixtures. *AIChE J.*, 65 (2019) e16574.
- [89] Y. Marcus. Gas solubilities in deep eutectic solvents. *Monatsh Chem.*, 149 (2019) 211-217.
- [90] S. Sun, Y. Niu, Q. Xu, Z. Sun, X. Wei. Efficient SO₂ absorption by four kinds of deep eutectic solvents based on choline chloride. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 54 (2014) 8019-8024.
- [91] X. Li, M. Hou, B. Han, X. Wang, L. Zou. Solubility of CO₂ in a choline chloride + urea eutectic mixture. *J. Chem. Eng. Data*, 53 (2008) 548-550.
- [92] W.C. Su, D.S.H. Wong, M.H. Li. Effect of water on solubility of carbon dioxide in (Aminomethanamide + 2-Hydroxy-*N,N,N*-trimethylethanaminium Chloride). *J. Chem. Eng. Data*, 54 (2009) 1951-1955.
- [93] T.J. Trivedi, J.H. Lee, H.J. Lee, Y.K. Jeong, J.W. Choi. Deep eutectic solvents as attractive media for CO₂ capture. *Green Chem.*, 18 (2016) 2834-2842.
- [94] L.F. Zubeir, D.J.G.P. van Osch, M.A.A. Rocha, F. Banat. Carbon dioxide solubilities in decanoic acid-based hydrophobic deep eutectic solvents. *J. Chem. Eng. Data*, 63(4) (2018) 913-919.
- [95] B. Liu, J. Zhao, F. Wei. Characterization of caprolactam based eutectic ionic liquids and their application in SO₂ absorption. *J. Mol. Liq.*, 180 (2013) 19-25.

- [96] K. Zhang, S. Ren, Y. Hou, W. Wu. Efficient absorption of SO₂ with low-partial pressures by environmentally benign functional deep eutectic solvents. *J. Hazard. Mater.*, 324 (2017) 457-463.
- [97] L. Feng, S. Li, C. Li, H. Meng, Y. Lu, H. Fan. Rational design of efficient deep eutectic solvents for HCl absorption through their competitive H-bonding interactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 24 (2022) 26466.
- [98] L. Feng, H. Meng, Y. Lu, C. Li. Efficient and reversible absorption of HCl gas by ChCl-based deep eutectic solvents-Insights into the absorption behavior and mechanism. *Sep. Purif. Technol.*, 281 (2022) 119994.
- [99] J. Zhu, H. Shao, L. Feng, Y. Lu, H. Meng, C. Li. Absorptive separation of HCl gas by choline chloride-based deep eutectic solvents. *J. Mol. Liq.*, 341 (2021) 116928.
- [100] W. da Silva, M.E. Ghica, C.M.A. Brett. Choline oxidase inhibition biosensor based on poly(brilliant cresyl blue) – deep eutectic solvents/ carbon nanotube modified electrode for dichlorvos organophosphorus pesticide. *Sens. Actuators B*, 298 (2019) 126862.
- [101] W. da Silva, C.M.A. Brett. Novel biosensor for acetylcholine based on acetylcholinesterase/poly (neutral red) – deep eutectic solvent/Fe₂O₃ nanoparticle modified electrode. *J. Electroanal. Chem.*, 872 (2020) 114050.
- [101] R. Sveglij, N. Dossi, C. Grazioli, R. Toniolo. Deep eutectic solvents (DESs) and their application in biosensor development. *Sens.*, 21 (2021) 4263.

Chapitre 2 : Etat de l'art sur la spectrométrie de masse. Généralité et énergie interne d'ions gazeux.

I. Introduction aux principes généraux de la spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse chimique permettant la détection, l'identification, la caractérisation et la quantification d'espèces chimiques *via* la formation d'ions en phase gazeuse qui sont caractérisés par leur rapport masse sur charge (m/z) [1]. La **Figure 2.1**, décrit schématiquement le principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse en présentant ses différents éléments constitutifs [2,3] :

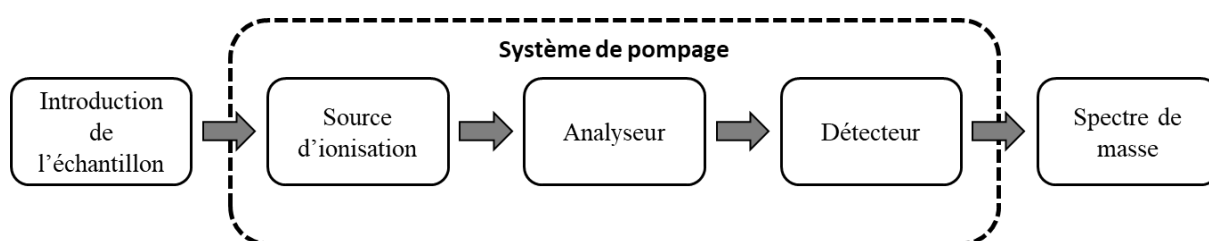


Figure 2.1. Représentation schématique des différents éléments de fonctionnement d'un spectromètre de masse [3].

Les échantillons, sous forme solides, liquides ou gazeuses, peuvent être introduits dans le spectromètre de masse de différentes manières, comme par exemples [3] :

- Par voie directe, *via* une pompe seringue directement reliée à la source d'ionisation permettant une injection des composés solubilisés dans un solvant approprié. Si on en considère que le mode electrospray (ESI). Le débit d'injection dépend de la source associée, il peut s'étendre de quelques millilitres par minute au nanolitre par minute, pour le mode nanospray.
- Par couplage, avec des techniques séparatives comme la chromatographie en phase gazeuse ou en phase liquide par exemple. Cette technologie de couplage permet l'analyse et la caractérisation de matrices plus complexes, car elle permet une séparation puis une détection en ligne des composés étudiés.

Une fois l'injection de l'échantillon dans le spectromètre de masse, il s'y distingue trois parties, décrites ci-après, qui mènent à l'obtention d'un spectre de masse.

1. La source d'ionisation

La source d'ionisation permet la production des ions gazeux à partir d'un échantillon initialement solide, liquide ou gazeux. Différents types de sources d'ionisation existent et leur choix d'utilisation dépendent des propriétés physicochimiques des molécules à analyser. Il existe deux types d'ionisation : l'ionisation douce, permettant la conservation de l'ion moléculaire et l'ionisation dure, engendrant des fragmentations importantes de l'ion moléculaire. Le **Tableau 2.1** récapitule les principales sources d'ionisation, ainsi que leur principe de fonctionnement. Notons que dans la suite de ce chapitre, seule la source d'ionisation par electrospray (ESI pour « Electrospray Ionization »), ainsi que certaines de ses variantes seront développées, car ce sont les dispositifs de production d'ions gazeux qui ont été utilisés pour les travaux présentés dans ce mémoire.

Notons qu'il peut exister, dans certains spectromètres de masse, une zone entre la source d'ionisation et l'analyseur appelée « zone d'accélération » et/ou « guide d'ion » permettant d'extraire les ions de la source et de les guider vers l'analyseur. Ce sont les tensions et les pressions appliquées dans cette zone qui modulent l'énergie cinétique permettant ce phénomène.

Tableau 2.1. Principe de fonctionnement de quelques sources d'ionisation utilisable en spectrométrie de masse.

Technique d'ionisation	Acronyme	Mode de production des ions	Mode d'ionisation	Pression dans la source
Impact électronique	EI	Ionisation par émission d'électrons à partir d'un filament (tungstène ou rhénium) chauffé (entre 1000 et 1200 °C) et soumis à une différence de potentiel (70 V).	Dure	$P = 10^{-5}$ mbar
Ionisation chimique	CI	Variante de l'EI où les électrons émis vont entrer en collision avec un gaz réactant conduisant à la formation d'un plasma	Douce	$P = 1$ mbar
Ionisation chimique à pression atmosphérique	APCI	Introduction de l'échantillon sous forme de spray. Une décharge électrique (effet corona) se produit à l'intérieur de la source et va générer des électrons qui ioniseront l'échantillon.	Douce	$P =$ Pression atmosphérique (P_{atm})
Ionisation par electrospray	ESI	Dispersion d'un liquide sous forme de gouttelettes chargées sous l'influence d'un champ électrique. Formation de microgouttelettes chargées qui par désolvatation et explosions coulombiennes vont former des ions gazeux.	Douce	$P = P_{atm}$
Désorption/ionisation laser assistée par matrice	MALDI	Une matrice solide est déposée sur une cible où des tirs lasers viennent la désorber. L'ionisation se fait par transfert de charge.	Douce	Pression réduite

2. L'analyseur

L'analyseur est l'élément du spectromètre de masse qui permet le tri des ions générés dans la source selon leur rapport m/z sous l'action d'un champ électromagnétique et/ou électrique [4]. Il existe plusieurs types d'analyseurs qui peuvent être distingués en deux catégories selon leur mode de fonctionnement. Les analyseurs à faisceaux d'ions qui sont un lieu de transition des ions cheminant de la source vers le détecteur. Les analyseurs, dits à piégeage d'ions, dont le principe se base sur des dispositifs de stockage temporaire des espèces chargées qui seront éjectés sélectivement vers le détecteur. Lors d'une analyse chimique, le choix de l'analyseur va dépendre de plusieurs paramètres tels que :

- La gamme de masse, c'est-à-dire, les valeurs limites de rapport m/z en dessous et au-dessus desquelles les ions ne peuvent pas être détectés.
- La résolution R , qui représente la capacité de l'analyseur à différencier les ions de rapport m/z adjacents. Elle se calcule à partir de la formule suivante :

$$R = \frac{\frac{m}{z}}{\Delta\left(\frac{m}{z}\right)} \quad (2.1)$$

Comme représenté sur la **Figure 2.2**, la résolution peut être fonction de la largeur à mi-hauteur d'un seul pic ou d'une vallée séparant deux pics adjacents.

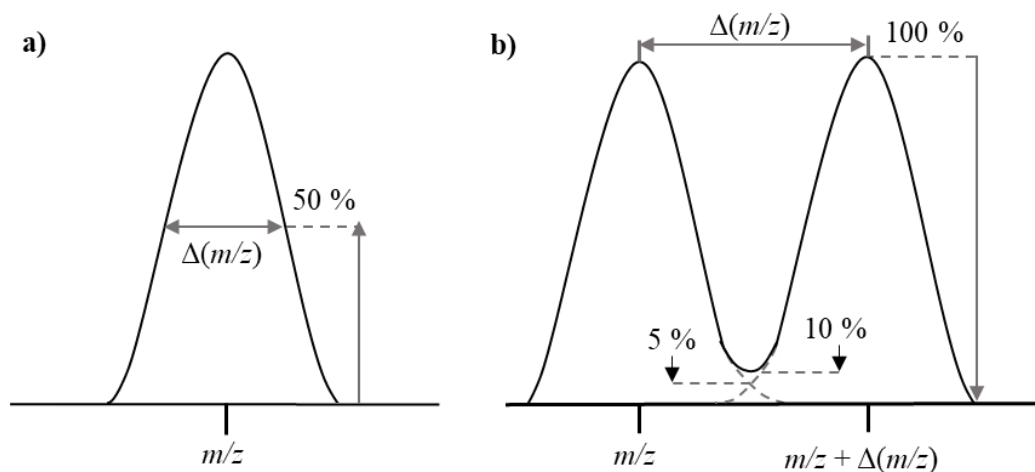


Figure 2.2. Définition de la résolution à partir a) de la largeur à mi-hauteur d'un pic et b) de la séparation de deux pics adjacents.

- La précision de mesure de masse ($e_{\text{mesurée}}$), qui se définit comme l'erreur entre la masse exacte de l'ion calculée à partir des masses théoriques ($M_{\text{théorique}}$) et la masse mesurée

par l'analyseur ($M_{\text{mesurée}}$). En effet, à l'exception de l'atome de carbone, dont la masse molaire est fixée à 12 unités de masse atomique (u), tous les atomes sont caractérisés par une valeur non entière de leur masse molaire. Par exemple, dans le cas de l'hydrogène, sa masse exacte est de $M_{\text{H}} = 1,007825$ u. La masse exacte de l'atome d'oxygène est quant à lui de $M_{\text{O}} = 15,995914$ u. Ainsi, l'erreur de mesure de masse ($e_{\text{mesurée}}$) s'exprime en ppm (partie par million) de la manière suivante :

$$e_{\text{mesurée}} = \frac{M_{\text{mesurée}} - M_{\text{théorique}}}{M_{\text{théorique}}} \times 10^6 \quad (2.2)$$

- La vitesse de balayage ou vitesse d'acquisition, qui correspond au nombre de spectre qu'il est possible d'obtenir par unité de temps.
- La gamme dynamique, qui correspond au rapport entre le plus grand et le plus petit signal détectable pour un ion.

Le **Tableau 2.2** regroupe quelques analyseurs types, ainsi que leurs principales caractéristiques. Notons de plus que comme présenté dans ce tableau, il existe en fonction de l'analyseur choisi, deux modes de détection possibles. Le premier est un mode de détection dit à balayage où l'analyseur est scanné de manière fréquentielle afin qu'un seul rapport d'ion m/z puisse parvenir au détecteur. Le second est un mode de détection dit sans balayage, où un ensemble d'ions de rapport m/z différent est détecté.

Tableau 2.2. Caractéristiques de quelques analyseurs utilisables en spectrométrie de masse.

Type d'analyseur	Analyseur à faisceau d'ions		Analyseur à piégeage d'ions	
	Balayage de m/z	Sans balayage de m/z	Balayage de m/z	Sans balayage de m/z
Analyseur	Quadripôle	Temps de vol	Piège linéaire (2D)	FT-ICR (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance)
Gamme de masse	Faible (1 000 à 4 000).	Elevée, (jusqu'à 500 000 en mode linéaire) à moyenne (jusqu'à 15 000 en mode réflectron).	Faible (1 000 à 4 000).	Moyenne à élevée (50 000 à 60 000)
Résolution	2000	Très faible (5000 en mode linéaire) à élevé (40 000 à 60 000 en mode réflectron).	Faible à moyen (1 000 à 10 000).	La plus élevée (10 ⁶)
Précision de mesure (ppm)	Environ 100	Faible (en mode linéaire) à élevée (en mode réflectron)	Faible à moyenne (100 à 50).	<1
Vitesse de balayage (spectre/s)	1 à 20	10 à 10 ⁶	1 à 300	0,1 à 100
Gamme dynamique (m/z)	10 ⁷	100 à 10 ⁶	100 à 100 000	1 000 à 10 000

Dans la suite de ce chapitre, seuls les principes de fonctionnement des analyseurs à temps de vol et quadripolaire seront développés, car ce sont eux qui ont fait l'objet de ces travaux de thèse.

3. Le détecteur

Il s'agit du dernier constituant du spectromètre de masse, qui comme son nom l'indique, permet la détection des ions en sortie de l'analyseur en convertissant le signal ionique en un signal pouvant être stocké, traité et transformé jusqu'à l'affichage du spectre de masse. Il y a deux grandes méthodes de détections expliquées ci-dessous [4]:

- La première considère l'interaction entre un ion et la surface d'un détecteur, dont les caractéristiques induisent l'émission d'un électron (appelé secondaire) ou d'un photon suite à l'impact de la particule ionique incidente. Ensuite, le signal électronique ou photonique est converti en un courant mesurable et amplifiable, permettant ainsi la création d'un spectre de masse après le traitement du signal.
- La seconde quant à elle, ne nécessite pas la mise en place d'un détecteur en tant qu'entité distincte positionnée à la sortie de l'analyseur. Elle repose sur l'incorporation de plaques de détection en tant que composants intégrés de l'analyseur. Lors du passage du nuage d'ions à proximité de ces plaques, leur polarisation périodique engendre un signal temporel transitoire. Ce signal est une combinaison de sinusoides amorties, et chaque fréquence présente dans ce signal peut être associée au rapport m/z de l'ion après avoir été soumis à une transformée de Fourier. Cette méthode est utilisée couramment dans le cas des analyseurs fonctionnant en mode de détection sans balayage.

II. Ionisation Electrospray

La source d'ionisation electrospray (ESI pour « Electrospray Ionization ») est un processus global qui permet de produire des ions en phase gazeuse à partir d'un échantillon initialement en solution. Cet échantillon est d'abord ionisé puis dispersé en fines gouttelettes chargées grâce à l'application d'un champ électrique intense entre le capillaire métallique d'infusion et une contre-électrode par l'addition d'un gaz introduit de façon coaxiale au capillaire. Après une succession d'étapes de réduction de la taille des gouttes par évaporation et par fission coulombiennes, les ions sont émis en phase gazeuse. Les ions gazeux produits dans la source sont alors transférés vers le vide du spectromètre de masse [5,6,7]. Notons que l'ESI peut passer d'un mode positif à un mode négatif par simple changement de polarité des électrodes du système. La **Figure 2.3** résume toutes les étapes du processus ESI décrit ci-dessus :

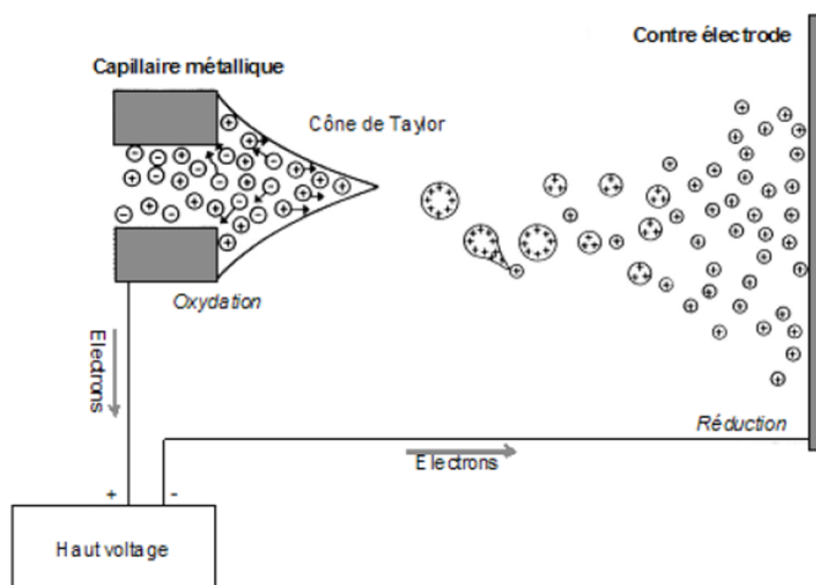


Figure 2.3. Description d'une source electrospray fonctionnant en mode de formation d'ions positifs [5].

1. Production des gouttelettes chargées

a) Influence du champ électrique

L'échantillon dilué dans un solvant (généralement du méthanol ou de l'acétonitrile) est injecté dans la source au travers d'un capillaire jusqu'à en émerger. Pour ce mode d'ionisation, le débit d'injection est en général de l'ordre de 1 à 100 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. En extrémité du capillaire, une importante différence de potentiel (d.d.p.), de 2 à 5 kV, est appliquée entre ce dernier et

une contre électrode éloignée de quelques millimètres. Cette d.d.p. permet la formation d'un champ électrique E_C de très forte intensité tel que [8] :

$$E_C = \frac{2V_C}{r_c \ln(4d/r_c)} \quad (2.3)$$

Avec r_c le rayon du capillaire, d la distance entre l'extrémité du capillaire et la contre électrode et V_C la d.d.p appliquée. Les lignes de champ créées vont permettre une migration des molécules chargées vers l'extrémité du capillaire. En mode positif, par exemple, les cations sont attirés vers la sortie du capillaire par une contre-électrode à potentiel négatif, tandis que les anions migrent sur le capillaire à contre-courant du flux. En mode négatif, le phénomène contraire s'applique et ce sont les anions qui émergent vers la contre-électrode. Il s'agit d'un mécanisme d'électrophorèse. Les charges en excès accumulées en fin de capillaire sont attirées par la contre-électrode. Cela conduit à une élongation puis une déformation du liquide, car sa tension de surface s'oppose à la rupture de cohésion de la solution. Les deux forces opposées permettent l'établissement d'un équilibre amenant à la formation d'un cône dit « cône de Taylor » [9,10] représenté sur la **Figure 2.4**.

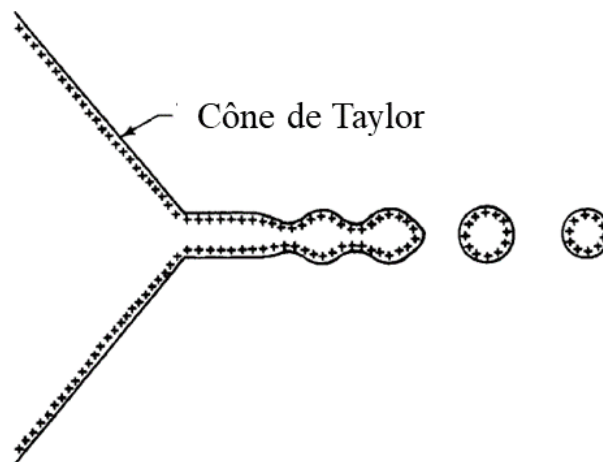


Figure 2.4. Représentation de l'élongation puis la déformation conduisant au cône de Taylor [7].

La formation de gouttes à forte densité de charges de même polarité est induite par cette déformation. L'ajout d'un débit de gaz (air ou azote) coaxial au capillaire favorise la formation du spray de gouttelettes chargées. Un champ électrique appliqué à l'extrémité du capillaire est nécessaire, afin de déstabiliser le cône de Taylor. Il s'exprime de la manière suivante [11] :

$$E = \sqrt{\frac{2\gamma \cos\theta}{\epsilon_0 r_c}} \quad (2.4)$$

Cette équation met en relation la permittivité du vide ϵ_0 , la tension de surface du solvant γ , le rayon du capillaire r_c ainsi que Θ correspondant à la valeur du demi-angle de cône de Taylor estimée généralement à 49° . Le **Tableau 2.3** regroupe les valeurs de tensions de surface et des tensions nécessaires à appliquer pour que les gouttes émergent du cône de Taylor, cela pour les solvants diélectriques les plus communs en ESI.

Tableau 2.3. Tension de surface et tension nécessaire à appliquer pour les solvants les plus communs en ESI [5].

Solvant	Tension de surface (N/m) à 20°C	Tension nécessaire à appliquer (kV)
Méthanol	0,0226	2,2
Acétonitrile	0,030	2,5
Eau	0,073	4,0

D'après le **Tableau 2.3**, la tension de surface de l'eau est beaucoup plus élevée que celle des autres solvants organiques. Choisir l'eau comme solvant conduirait à devoir appliquer une forte tension au capillaire et donc une importante différence de potentiel. Cela induirait la production de décharge corona [12,13]. Ce phénomène est notamment très fréquent en mode ESI négatif et doit être évité. De ce fait, l'utilisation d'eau comme solvant ESI n'est possible que lorsqu'il est ajouté à d'autres solvants organiques afin, d'abaisser sa tension de surface.

b) Les processus électrochimiques impliqués en mode d'ionisation electrospray

Le phénomène conduisant à la formation de gouttelettes chargées de même polarité en sortie de capillaire va inmanquablement enrichir la solution infusant en contre-ions quel que soit la polarité choisie. Par exemple, en mode négatif, le départ des gouttes chargées négativement se traduit par une accumulation de cations à l'intérieur du capillaire. Le contraire se produit en mode positif. Cet excès de contre-ions dans le capillaire peut amener à l'impossibilité de produire des gouttelettes chargées de manière continue. En effet, la polarité de la solution infusant va tendre vers celle de la contre électrode et ne sera plus attirée vers la sortie du capillaire. Afin de pallier cette perte de charge de même polarité, l'intervention d'un processus électrochimique est postulée [14–18]. Ainsi, la source electrospray est comparée à

une cellule d'électrolyse à courant contrôlé où le capillaire joue le rôle de l'électrode de travail [18]. Le **Tableau 2.4** regroupe les réactions électrochimiques qui se produisent au niveau de l'interface métal/liquide du capillaire dans les modes ESI positif et négatif lorsque l'ionisation est réalisée à partir d'une solution aqueuse.

Tableau 2.4. Exemple de réactions électrochimiques qui se produisent à l'interface métal/liquide du capillaire en mode ESI positif et négatif [19, 20].

Oxydation (mode positif)	E° (V) vs Ag/AgCl	Réduction (mode négatif)	E° (V) vs Ag/AgCl
Réactions du solvant		Réactions du solvant	
$4\text{OH}^- \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$	0,40	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
$2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^-$	0,88	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	0,70
$2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	1,23	$2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \leftrightarrow 4\text{OH}^-$	0,40
$2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	1,77	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	0,07
$\text{OH}^- \leftrightarrow \text{OH}^* + \text{e}^-$	1,89	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2$	-0,20
		$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HO}^-$	-0,13
		$\text{O}_2 + \text{e}^- \leftrightarrow \text{O}_2^-$	-0,33
Réactions du capillaire		Réactions du capillaire	
$\text{Fe} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^-$	-0,87	$\text{Pt}(\text{OH})_2 + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Pt} + 2\text{OH}^-$	0,16
$\text{Fe} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,44	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,56
$\text{Fe} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^-$	-0,03	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	-0,87
$\text{Pt} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Pt}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^-$	0,16		
$\text{Pt} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Pt}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0,98		

En observant les équations chimiques du **Tableau 2.4** et en se focalisant dans un premier temps sur le mode ESI positif, les réactions d'oxydation prenant place à l'interface métal/liquide du capillaire ont pour but de consommer les anions en excès, afin d'enrichir le milieu en cations. Des protons sont ainsi produits par l'oxydation électrochimique de l'eau, par exemple. Au contraire, dans le cas du mode ESI négatif, les réactions d'électro-réduction qui se produisent à l'interface métal/liquide du capillaire vont mener à la production d'anions par la consommation de cations en excès. Ainsi, les protons sont consommés et des ions hydroxydes sont produits. Ces réactions d'oxydo-réductions contribuent à augmenter ou diminuer le pH du milieu en fonction du mode d'ionisation choisit [20, 21].

Dans le cas où les solvants utilisés sont de nature organique, le processus de production des espèces chargées peut s'avérer différent. Par exemple en mode d'ionisation négatif, l'utilisation de solvants chlorés, tel que le chloroforme (CHCl_3), pourrait conduire par clivage électrolytique à la production d'ions chlorure (Cl^-) qui renouvelleront la polarité de la solution [22, 23]. Ces ions ainsi créés peuvent engendrer la formation d'adduits $[\text{M} + \text{Cl}^-]$ avec M l'analyte d'intérêt. Lorsque le méthanol (CH_3OH) est utilisé en tant que solvant, la compensation de charges *via* la formation de l'ion CH_3O^- n'est envisageable qu'à partir de réactions acide/base avec des ions hydroxydes. Ces derniers proviennent de la réduction de l'eau (**Tableau 2.3**) qui est naturellement présente dans ce solvant à hauteur de 0,0067 % [24].

2. Evolution des gouttelettes chargées

Les gouttes à forte densité de charges formées *via* le cône de Taylor et attirées vers la contre-électrode sont soumises à un processus d'évaporation du solvant essentiellement dû au chauffage de la source ESI fonctionnant à pression atmosphérique. Il faut noter que la charge et la taille initiale de la goutte formée dépendent du débit d'injection et de la concentration des électrolytes [5, 25]. Le débit choisi est généralement de quelques $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ et la concentration en électrolyte est comprise entre 10^{-5} et 10^{-3} mol. L^{-1} . Ces conditions permettent l'obtention de petites gouttelettes possédant initialement un rayon R_0 d'environ 1,5 μm et un nombre de charge N d'environ 50 000.

Précisons également que la densité de charge Q à laquelle le cône de Taylor se désagrège est telle que :

$$Q = 4\pi \sqrt{2\varepsilon_0\gamma R_g^3} \approx 0,7 \times 8\pi \sqrt{\varepsilon_0\gamma R_g^3} \quad (2.5)$$

Cette équation est fonction de R_g le rayon de la goutte, ε_0 la permittivité du vide et γ la tension superficielle du liquide.

Le rayon des gouttelettes, initialement formées, se réduit lors de l'évaporation du solvant. Cette diminution du volume cause une augmentation de la densité de charge. En effet, les charges vont se répartir à la surface de la gouttelette pour minimiser les répulsions coulombiennes. Lorsque la goutte atteint des valeurs de rayon et de quantité de charge limite (Q_R), c'est-à-dire lorsque les répulsions coulombiennes surpassent les forces de cohésion de la gouttelette, cette dernière va se scinder et former une nouvelle goutte plus petite. Le rayon limite de Rayleigh (R_R) est tel que [26, 27] :

$$R_R = (N^2 Q^2 / 32\pi^2 \varepsilon_0 \gamma)^{1/3} \quad (2.6)$$

Notons qu'il a été démontré qu'une fission coulombienne se produit à des densités de charge correspondant à 70% de la limite de Rayleigh $Q \approx 0,7 Q_R$. Cela s'explique par la déformation de la goutte. Ainsi, la limite de Rayleigh s'exprime telle que [5, 26, 27] :

$$Q_R = 8\pi \sqrt{\varepsilon_0\gamma R_g^3} \quad (2.7)$$

Le phénomène va se renouveler de proche en proche dès que les nouvelles gouttes formées se scindent conduisant alors à une succession d'étapes de fissions coulombiennes et d'évaporation qui permettent la production de gouttelettes chargées de plus en plus petites jusqu'à la formation d'ions en phase gazeuse. Ce mécanisme est illustré par la **Figure 2.5**.

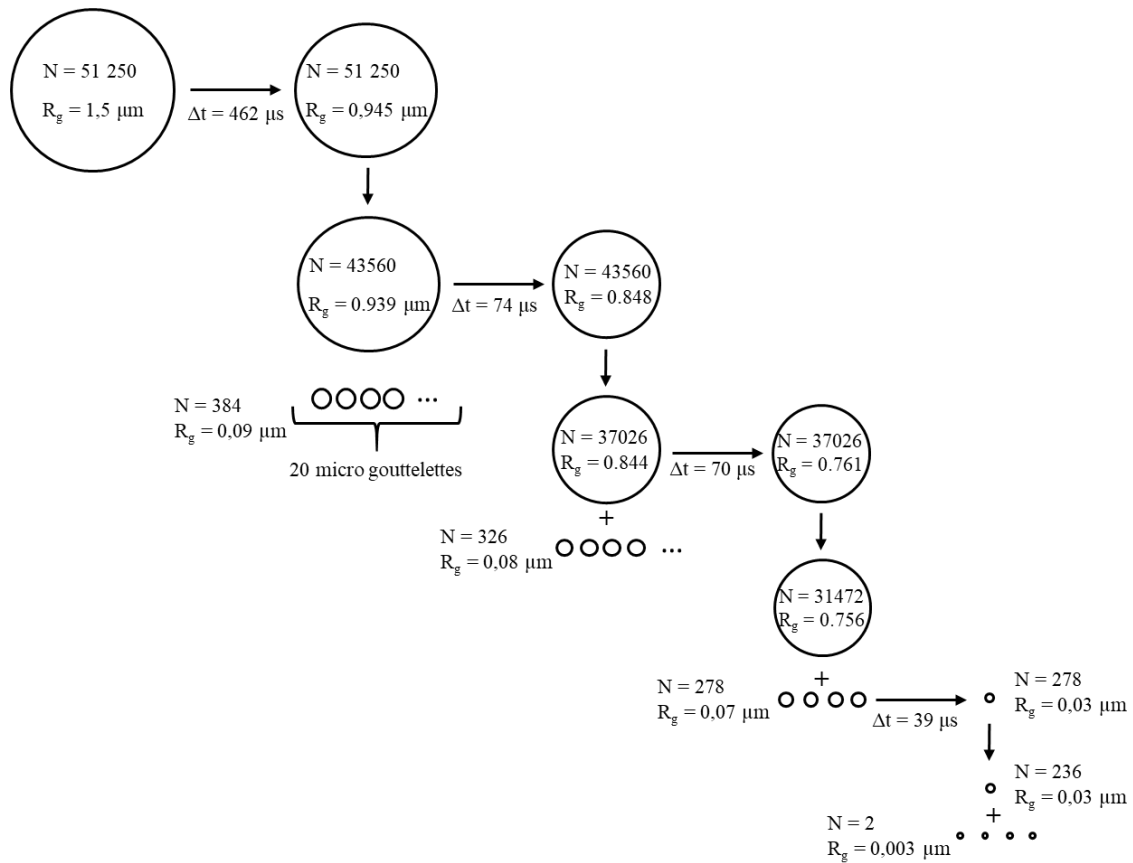


Figure 2.5. Représentation de l'évolution des gouttes chargées soumises à des processus consécutifs d'évaporation de solvants à charge constante et de fissions coulombiennes aux limites de Rayleigh [25].

La dernière étape du processus, c'est-à-dire le passage des ions en phase gaz, est expliquée au travers de différents modèles tels que, le modèle d'éjection par chaîne (CEM pour « Chain Ejected Model »), le modèle de la charge résiduelle (CRM pour « Charged Residue Model ») et le modèle de l'évaporation d'ion (IEM pour « Ion Evaporation Model ») [28, 29]. Les modèles CRM et IEM, les plus communs, sont décrits dans la suite de ce manuscrit.

3. Formation des ions gazeux : les modèles de la charge résiduelle et d'évaporation d'ion.

Le modèle de la charge résiduelle évoqué pour la première fois par Dole *et al.* [30], illustré dans la **Figure 2.6**, suggère que la succession des étapes d'évaporation de solvants et d'explosions coulombiennes se produit jusqu'à ce que la dernière gouttelette formée ne contienne plus qu'un seul ion de l'analyte. L'ion est alors libéré en phase gazeuse de manière partiellement solvaté par quelques molécules de solvants résiduels [31]. Un processus de désolvatation suprathermique, prenant place dans une zone de pression intermédiaire (située entre la source et l'analyseur), permettrait alors la production d'ions « nus ». La charge des ions gazeux formés *via* ce modèle est la même que celle de la dernière goutte. Ce processus de désolvatation suprathermique sera décrit en détails dans la partie suivant (**II.3**).

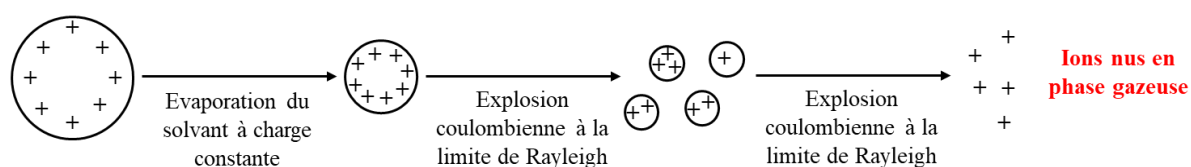


Figure 2.6. Schéma du modèle de la charge résiduelle (CRM).

Le modèle IEM, introduit par Thomson *et al.* [32], prend en compte les interactions électrostatiques de l'ion dans la goutte lorsqu'il est émis en phase gazeuse avec la surface de cette dernière. Ainsi, cette théorie stipule que pour des gouttelettes dont les rayons sont de l'ordre de 9 nm avec un nombre de charge inférieur à 100, le champ électrostatique à la surface serait suffisamment intense pour transférer directement des ions préformés en phase aqueuse [33, 34, 35]. Ce phénomène est traité comme un processus cinétique spontané basé sur la théorie de l'état de transition tel que :

$$k_{IEM} = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{k_B T}} \quad (2.8)$$

Avec k_B qui désigne la constante de Boltzmann, T la température, h la constante de Planck et ΔG^\ddagger l'énergie d'activation de la réaction d'évaporation de l'ion. Cette dernière peut s'estimer à partir de la différence entre l'état de transition localisé à une distance X_m et l'énergie libre d'un ion partiellement solvaté de rayon d , situé à l'intérieur de la goutte au niveau de la surface comme représenté sur la **Figure 2.7**. Il est estimé, dans ce modèle, que l'évaporation d'ion se fait à l'échelle de la microseconde ($k_{IEM} = 10^6 \text{ sec}^{-1}$) et que l'énergie d'activation ΔG^\ddagger est donc d'environ 37 kJ.mol^{-1} [34].

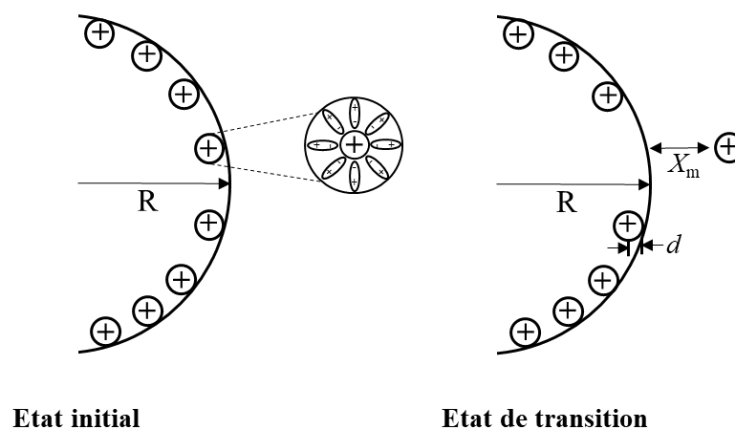


Figure 2.7. Schéma du modèle de l'évaporation d'ion (IEM) illustrant l'état initial d'un ion solvaté à la surface de la goutte et l'état de transition lorsque le cluster d'ion solvaté migre à une distance X_m de la goutte (généralement 0,6 nm) [5].

Cependant, aucun des deux modèles présentés ci-dessus n'est considéré comme applicable dans l'ensemble des phénomènes observés en ESI. Des études ont montré que la taille des analytes permettait de s'orienter vers un modèle plutôt qu'un autre. En effet, le modèle CRM semble plutôt être adapté à des molécules de haut poids moléculaire, tandis que le modèle IEM semble plus adapté pour des petits ions [8, 35 - 38].

4. Désolvatation suprathermique par processus « in source CID »

Les ions formés par les modèles CRM ou IEM peuvent être encore partiellement solvatés après leur transfert en phase gaz. Or, les spectres de masse obtenus représentent des ions libres de toutes interactions avec une ou des molécules de solvants. Ainsi, une zone de pression intermédiaire, permettant le transfert des ions formés dans la source à pression atmosphérique vers l'analyseur maintenu sous vide, est nécessaire pour finaliser la désolvatation complète des ions. Cette zone est constituée de différentes parties délimitées par des lentilles appelées orifice et skimmer comme schématisé en **Figure 2.8** [39-43].

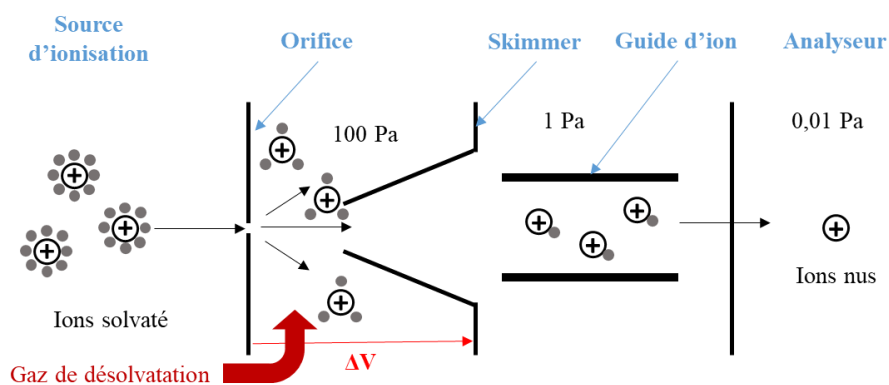


Figure 2.8. Illustration de la région orifice-skimmer permettant la désolvatation complète des ions (les petits ronds gris symbolisent les molécules de solvants interagissant encore avec les ions).

L'ultime étape de désolvatation se trouve dans la zone orifice-skimmer. Une succession de collision ayant lieu entre les ions partiellement désolvatés et le gaz de désolvatation (généralement de l'azote) permettent la rupture des liaisons non-covalentes maintenant les interactions entre les ions et les molécules de solvants résiduelles. Le processus, ainsi décrit, est appelé « In-source CID » pour « In-Source Collision Induced Dissociation ». En pénétrant dans la zone de désolvatation, une d.d.p (ΔV) générée entre l'orifice et le skimmer va permettre l'accélération des ions qui par collision avec le gaz inerte vont activer la désolvatation. Plus la valeur de voltage appliquée au niveau des deux lentilles sera importante, plus la réaction de désolvatation sera efficace. En revanche, lorsque le champ électrique imposé devient trop important, le transfert d'énergie cinétique en énergie interne peut, en plus de la désolvatation, conduire à des réactions de fragmentation de l'espèce ionique [44, 45]. C'est pourquoi les conditions expérimentales qui règnent dans cette zone doivent être maîtrisées afin d'obtenir des spectres de masse reproductibles. De nombreux travaux se sont portés sur l'étude des distributions d'énergie interne d'ions spécifiques, dit « ions thermomètres » dans la zone orifice-skimmer [46, 47]. L'objectif est de pouvoir prévoir le comportement des ions dans cette région afin d'obtenir les meilleurs spectres de masse. Les méthodes de calculs et de modélisations des distributions d'énergie interne des ions thermomètres seront développées dans la suite de ce chapitre. Il faut également remarquer que certains travaux tendent à indiquer que le gaz de désolvatation introduit à contre-courant dans la région orifice-skimmer aurait pour rôle d'empêcher la reformation de clusters ion-solvant en les protégeant les ions des interactions avec les vapeurs de solvants [48].

III. Ionisation Cold-Spray

L'ionisation cold-spray (CSI) est une variante de l'ESI fonctionnant à basse température. Dans ce mode d'ionisation, un dispositif d'azote liquide est disposé en amont de la source d'ionisation afin de refroidir le gaz de nébulisation jusqu'à une valeur de -40°C . Ainsi, le capillaire permettant l'infusion de la solution analytique peut être maintenu à une température de -20°C alors qu'il excède facilement les 250°C en ESI [49, 50, 51].

En mode CSI, contrairement au mode ESI, le processus de fission des gouttelettes chargées n'est pas assisté thermiquement. Dans ce mode d'ionisation, le mécanisme de formation des ions gazeux est assuré par le fait que, à basse température, la polarisation diélectrique (P) du solvant augmente selon l'expression [50] :

$$P = \varepsilon_0(\varepsilon_r - 1)E \quad (2.9)$$

Avec ε_0 la permittivité du vide, ε_r la constante diélectrique du solvant et E le champ électrique. En effet, la température influence grandement la valeur de ε_r des solvants. Elle augmente, quand la température diminue [52, 53].

Cette augmentation de la polarisation va favoriser une diminution drastique de la force d'interaction entre deux charges opposées Q_1 et Q_2 (avec r la distance d'interaction entre les deux charges), tel que :

$$F_{ion-ion} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \times \frac{Q_1 Q_2}{\varepsilon_r r^2} \quad (2.10)$$

La force d'interaction entre un ion de charge Q et une molécule de solvant de moment dipolaire μ est également minimisée sous l'action de cette augmentation de la constante diélectrique selon l'équation suivante :

$$F_{ion-solvant} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \times \frac{Q \times \mu \cos \theta}{\varepsilon_r r^2} \quad (2.11)$$

Du fait de son mode d'ionisation plus « doux », par rapport à la source ESI, la source CSI a été développée pour la caractérisation des biomolécules (ADN) labiles, des composés inorganiques ou organométalliques fragiles, des complexes non covalents [54-58]. L'analyse en CSI MS est également utilisée pour la caractérisation de clusters à haut poids moléculaire liés par des liaisons hydrogène intermoléculaires [59] ou bien en chimie de coordination afin de distinguer les complexes non covalents en solution [60, 61].

IV. Désorption-Ionisation par Electrospray

La méthode de désorption-ionisation par electrospray (DESI pour « desorption electrospray ionization ») a été développée par Cook *et al.* [62, 63]. Ce mode d'ionisation a lieu à pression atmosphérique, où un spray composé à partir d'un solvant va former des microgouttelettes chargées. Ces dernières vont rentrer en contact avec la surface d'un échantillon et cela va conduire à la désorption et à l'ionisation des analytes qui sont dirigés vers une interface, à pression atmosphérique, du spectromètre de masse.

Divers mécanismes ont été proposés pour expliquer ces phénomènes de désorption et d'ionisation inhérent à la source DESI. Le plus communément décrit est le mécanisme appelé « droplet pick-up mechanism ». Les premières gouttelettes de solvants atteignant l'échantillon vont former sur ce dernier un fin film de liquide. Ce film formé va permettre la dissolution des analytes composant l'échantillon. Les prochaines gouttelettes de solvants vont produire, grâce à un transfert d'énergie, de nouvelles microgouttelettes composées d'analytes et de solvants qui sont transportées vers le spectromètre de masse. Le transfert de charge entre les analytes et le solvant se fait à partir de réactions acide-bases [64, 65, 66, 67].

La **Figure 2.9** représente une source d'ionisation DESI qui se compose typiquement d'un capillaire, connecté de manière coaxiale à une source de gaz (généralement de l'azote) permettant la génération d'un spray par le même phénomène décrit pour l'ESI (en partie II.1). A la différence que, dans le cas d'une source DESI, il est possible de contrôler le déplacement du capillaire suivant les trois axes x, y et z afin de le positionner de manière optimale en fonction de la position de l'échantillon et de l'entrée du spectromètre de masse. Une source d'ionisation DESI dépend d'un certain nombre de paramètres dont un angle incident (α), un angle de recouvrement (β), la distance entre la pointe du capillaire et l'analyte (d_1), la distance entre l'analyte et l'entrée du spectromètre de masse (d_2) et la distance entre la pointe du capillaire et l'entrée du spectromètre de masse (d_3) [68, 69]. La maîtrise de ces paramètres est essentielle, car leur influence sur les performances de l'analyse est non négligeable [70]. La source DESI est utilisée dans de nombreux domaines variés tels que la détection d'explosifs [71], l'étude d'empreintes digitales [72] ou bien encore la biologie (analyse des lipides et de certains peptides) [73, 74]. L'utilisation du DESI est associée à l'émergence d'une nouvelle technique appelée imagerie par spectrométrie de masse.

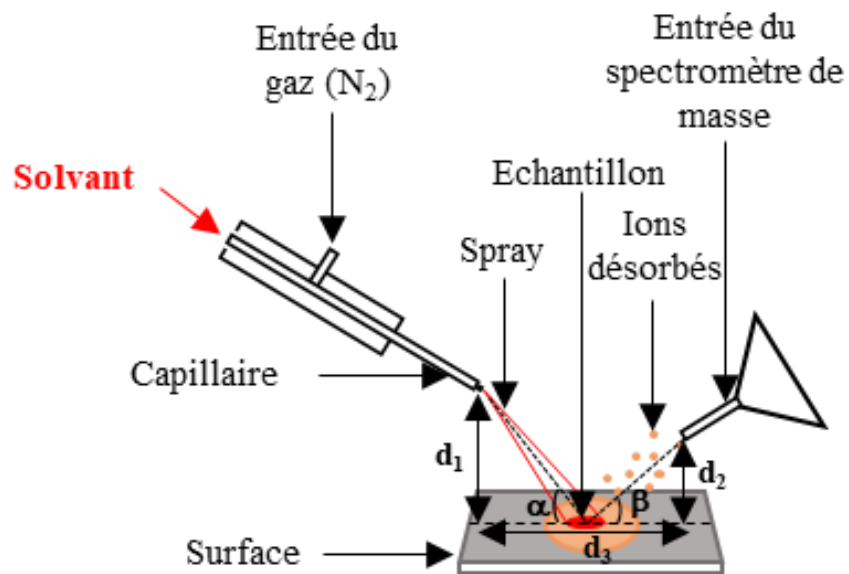


Figure 2.9. Description d'une source de désorption-ionisation par electropray ainsi que ses paramètres géométriques : α l'angle incident, β l'angle de recouvrement, d_1 la distance entre la pointe du capillaire et l'analyte, d_2 la distance entre l'analyte et l'entrée du spectromètre de masse et d_3 la distance entre la pointe du capillaire et l'entrée du spectromètre de masse.

V. L'analyseur à temps de vol et son association avec les systèmes quadripolaires

Le principe de l'analyseur à temps de vol (TOF pour « Time-Of-Flight ») est de mesurer la valeur du rapport m/z des ions grâce à la détermination de leur temps de vol (t_{vol}) lorsqu'ils évoluent dans une zone libre de champ séparant la source du détecteur [75]. Ainsi, comme illustré en **Figure 2.10**, l'analyseur TOF est précédé d'une zone d'accélération qui permet, comme son nom l'indique, d'accélérer les ions sous l'effet d'un champ électrique vers la seconde zone. Dans cette zone, appelée « tube de vol », dans lequel il règne un vide poussé (environ 10^{-7} bar), les ions de même énergie cinétique sont envoyés vers le détecteur. Ils atteignent ce dernier selon leur rapport m/z .

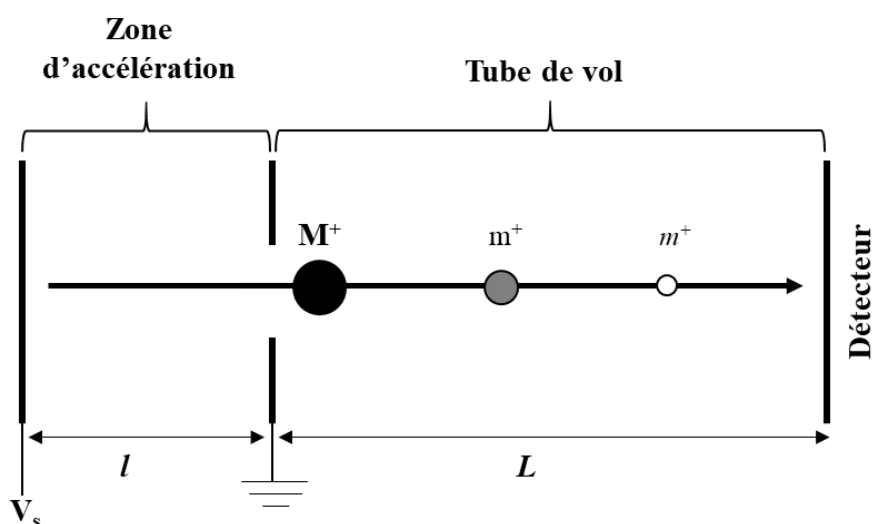


Figure 2.10. Illustration schématique du principe de fonctionnement d'un analyseur à temps de vol linéaire.

1. Définition du temps de vol et de la Résolution

Le temps de vol (t_{vol}) des ions se définit comme la somme entre le temps que mettent les ions à sortir de la zone d'accélération (t_l) et le temps de dérive (t_L), c'est-à-dire le temps de la traversée de la région libre de champ :

$$t_{vol} = t_l + t_L \quad (2.12)$$

Or, la force F appliquée en sortie de zone d'accélération à des ions de masse m et de charge z et dont l'accélération a dépend du potentiel électrique d'accélération V_s , est telle que :

$$F = m \times a = z \times \frac{V_s}{l} \quad (2.13)$$

De plus, en absence de vitesse initiale et en considérant que les ions sont créés à la même distance l , leur temps d'accélération, lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique V_s , s'exprime tel que :

$$t_l = \sqrt{\frac{2l}{a}} \quad (2.14)$$

Ainsi, les équations (2.13) et (2.14) permettent d'obtenir l'expression de t_l suivante :

$$t_l = l \sqrt{\frac{2m}{zV_s}} \quad (2.15)$$

À la sortie de la première zone, tous les ions, de charge z et de masse m , accélérés par le potentiel électrique V_s , possèdent une même énergie cinétique E_c et une vitesse v différente. Ainsi, l'expression de E_c est telle que :

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = zV_s \quad (2.16)$$

Lorsque les ions parcourent le tube de vol, libre de champ et de distance L , ils ne sont plus soumis à aucune force. Leur vitesse est alors constante et s'exprime de la manière suivante :

$$v = \sqrt{\frac{2zV_s}{m}} \quad (2.17)$$

Le temps de dérive t_L s'exprime alors de la manière suivante :

$$t_L = \frac{L}{v} = L \sqrt{\frac{m}{2zV_s}} \quad (2.18)$$

Ainsi, à partir des **équations (2.12), (2.15) et (2.18)**, il est possible d'exprimer le temps de vol puis le rapport m/z de la manière suivante :

$$t_{vol} = l \sqrt{\frac{2m}{zV_s}} + L \sqrt{\frac{m}{2zV_s}} \quad (2.19)$$

$$t_{vol} = \sqrt{\frac{m}{z}} \left(l \sqrt{\frac{2}{V_s}} + L \sqrt{\frac{1}{2V_s}} \right) \leftrightarrow t_{vol} = \sqrt{\frac{m}{z}} \times cste \quad (2.20)$$

$$\frac{m}{z} = cste \times t_{vol}^2 \quad (2.21)$$

L'**équation (2.21)** montre que le rapport m/z est directement lié au carré du temps de vol [76, 77]. Avec un tel système, ce sont les ions ayant les plus faibles masses qui atteindront le détecteur en premier. En revanche, des ions de même masse peuvent avoir des énergies et des vitesses différentes. Cela est dû essentiellement au positionnement des ions par rapport à l'entrée du temps de vol. En effet, plus les ions se situent loin de l'entrée, plus ils subiront l'effet d'un champ électrique qui influencera leur énergie et leur vitesse [76, 78]. Ce phénomène joue sur la résolution de l'analyseur TOF qui se définit comme l'inverse de la dispersion des temps d'arrivée au détecteur t/dt . Or d'après l'**équation 2.21**, $m = At^2$ et donc $dm/dt=2At$, avec A une constante. Il est ainsi possible d'écrire que la résolution est reliée à l'expression suivante :

$$\frac{m}{dm} = \frac{t}{2dt} \quad (2.22)$$

Cette équation illustre le fait que la résolution d'un analyseur TOF est limitée par une dispersion des temps de vol pour des ions de même rapport m/z . Différentes améliorations technologiques sont développées pour pallier ces problèmes de dispersion. Elles sont présentées dans les parties suivantes.

2. L'extraction retardée des ions

L'extraction retardée, introduite pour les sources d'ionisation MALDI en particulier, permet d'améliorer la résolution de l'analyseur [79, 80, 81]. Son principe de fonctionnement est illustré en **Figure 2.11**. Il consiste à introduire un délai (ou retard) entre la formation des ions et leur extraction de la source. Pour cela, des sources dites « à deux étages » sont développées grâce à l'ajout d'une grille entre la plaque MALDI et la grille d'extraction. Les

ions d'énergies cinétiques différentes sont formés dans un premier étage libre de champs, car les voltages entre la plaque et la grille sont égaux. Les ions vont ainsi se disperser dans cette première région pendant un délai d'en général quelques microsecondes. Puis, une d.d.p. entre la plaque et la grille est appliquée pour extraire les ions et les accélérer vers l'analyseur. Les ions les plus éloignés de la grille d'accélération sont soumis à un potentiel d'accélération plus important et vont recevoir une énergie plus grande. Ils seront alors plus accélérés.

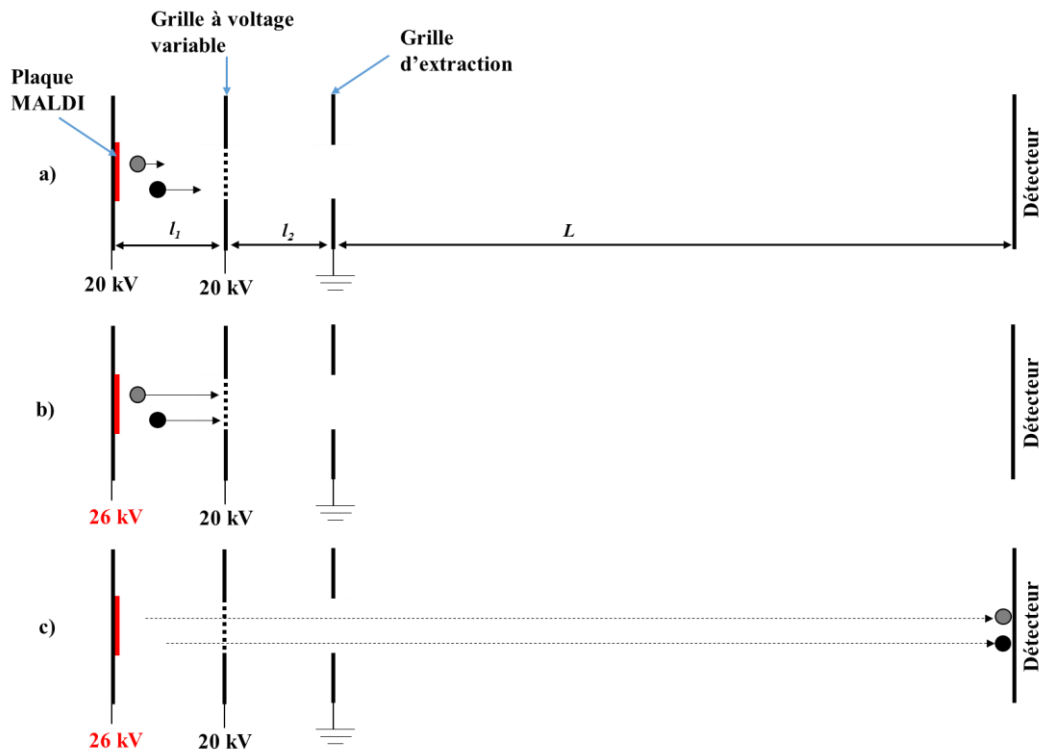


Figure 2.11. Méthode d'extraction retardée à deux étages. a) Dispersion des ions d'énergies cinétiques différentes dans une zone libre de champ. b) Application d'une d.d.p. permettant d'accélérer d'avantage les ions près de la source. c) Correction des problèmes de distribution spatiale (adapté de [82]).

Ce système permet de corriger les problèmes de distributions spatiales initiales des ions causés par des énergies cinétiques différentes. Notons que le délai d'attente avant l'extraction des ions peut être ajusté en fonction de la gamme de masse étudiée.

3. Le réflectron ou miroir électrostatique

Une seconde amélioration technologique développée pour pallier les problèmes de résolution d'un analyseur TOF est l'insertion d'un miroir électrostatique ou réflectron dans le tube de vol [83, 84]. Il se situe à l'opposé de l'entrée des ions dans le TOF. Comme présenté en

Figure 2.12, cet ajout permet de corriger la dispersion temporelle (déjà réduite en partie par une zone d'accélération à deux étages) des ions quittant la zone d'accélération. En effet, le réflectron se compose de lentilles annulaires toutes espacées d'une même distance d_R et portées à des potentiels V_R croissants. Cela mène à la création d'un champ électrique E_R s'opposant à l'arrivée des ions dans le réflectron. Les ions de même rapport m/z étant animés de vitesses et des énergies cinétiques différentes, ce sont les plus rapides qui passeront le plus de temps dans le réflectron car pénétrant plus profondément dans le champ électrique. Le réflectron fonctionnant comme un miroir électrostatique, les ions vont être redirigés vers le détecteur en conservant la même vitesse en sortie de réflectron qu'en entrée. Comme les ions les plus rapides sortent en derniers, ils peuvent alors atteindre le détecteur en même temps que les ions les plus lents. Il est, en revanche, nécessaire de bien adapter les voltages appliqués entre les lentilles à la gamme de masse étudiée.

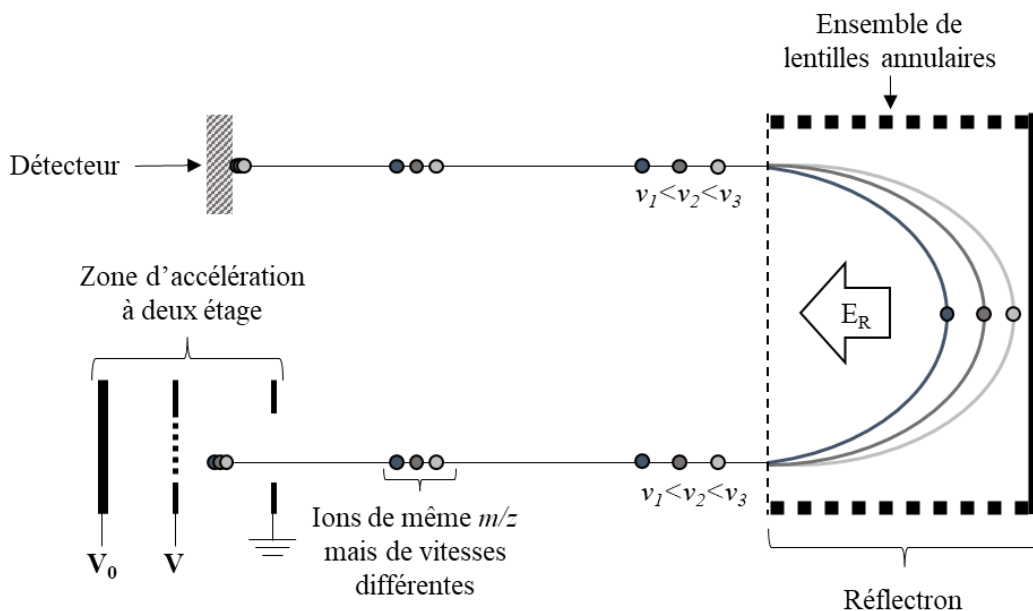


Figure 2.12. Représentation du principe de fonctionnement d'un analyseur TOF équipé d'un réflectron.

4. Injection orthogonale des ions et couplage avec un système quadripolaire

Les analyseurs TOF ont été développés pour que les ions traversent la zone libre de champ par « paquets successifs ». Cela est incompatible avec les sources à ionisation continue comme c'est le cas de l'ESI par exemple. La solution apportée est une méthode dite « d'injection orthogonale » des ions dans l'analyseur [85, 86]. De telles technologies sont

appelées « oa-TOF » pour « orthogonal acceleration TOF » et leur principe de fonctionnement est le suivant. L'entrée de l'analyseur est positionnée orthogonalement au trajet des ions émergents de la source d'ionisation en continu. Ces derniers sont focalisés en entrée de la zone d'accélération. Ils pénètrent dans le modulateur du TOF sous l'action d'un pulse électrique. Ils subissent alors une accélération perpendiculaire à leur trajectoire d'arrivée grâce à l'application d'une différence de potentiels. Un prochain pulse électrique, permettant d'amener les prochains ions créés par la source vers l'analyseur, interviendra quand l'ion de plus haut rapport m/z atteindra le détecteur. La fréquence d'injection des ions doit donc être adaptée au cycle de vol de l'analyseur.

Cette méthode d'injection orthogonale présente en revanche un défaut. En effet, les ions générés par la source d'ionisation possèdent des distributions d'énergies cinétiques variées. C'est pourquoi, lors du pulse d'accélération vers le TOF, les ions de plus faibles et de plus fortes énergies cinétiques peuvent être trop déviés de la trajectoire orthogonale et ainsi ne pas rentrer en contact avec l'analyseur. Ce problème de déviation observé peut être réglé avec la mise en place d'un système quadripolaire positionné entre la source et l'analyseur, et jouant le rôle de guide d'ions (**Figure 2.13**).

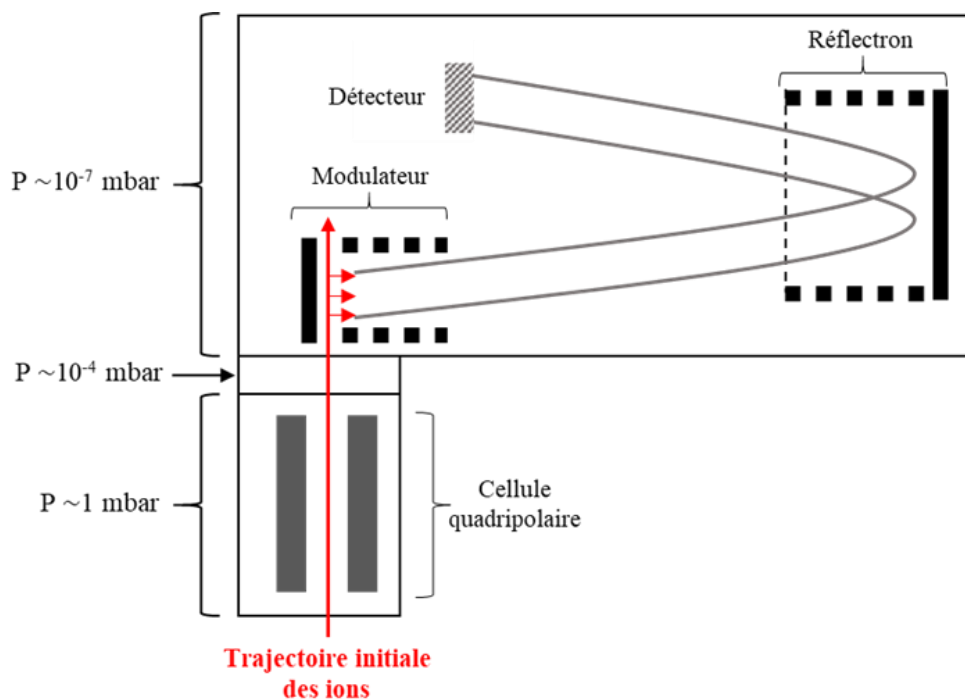


Figure 2.13. Description d'un analyseur TOF avec réflectron et précédé d'un dispositif de type guide d'ion quadripolaire [4].

En effet, un système quadripolaire se définit comme un assemblage de quatre électrodes cylindriques ou hyperboliques couplées deux à deux. Chaque électrode possède un courant positif ou négatif qui va varier au cours du temps. Le potentiel qui en est issu correspond à la somme d'un courant continu et d'un courant alternatif. Les ions pénétrant dans cette cellule ont leur trajectoire qui oscille en fonction de leur rapport m/z [87]. L'ajout d'un gaz neutre avec une pression de quelques millibars va engendrer des collisions multiples de faible énergie dans la cellule. Cela va conduire au ralentissement des ions, à l'atténuation de leur amplitude de mouvement radial et axial, et à la diminution de leur vitesse et de leur énergie cinétique. C'est donc une population d'ions d'énergie plus homogène qui sera envoyée vers l'analyseur. Une telle installation permet une grande amélioration de la résolution du spectromètre de masse [88].

VI. Température et énergie interne des ions gazeux en spectrométrie de masse

La production des ions gazeux et leur transfert dans le vide du spectromètre de masse ne peuvent être dissociés d'une augmentation de leur énergie interne et de leur température. Cela est dû notamment aux réactions d'ionisation des molécules et aux collisions induisant les réactions de désolvatation ion-solvant. Comme expliqué en partie II.4, de nombreuses études ont été dédiées à la détermination des distributions d'énergie interne des ions. Cette partie a pour but de décrire les outils théoriques utilisés, ainsi que les méthodes développées pour cette détermination.

Les évaluations de distribution d'énergie interne ($P(E_{int})$) des ions en spectrométrie de masse sont basées sur la relation entre le rendement de survie ou SY pour « survival yield » d'ions thermomètres et leur quantité d'énergie interne (E_{int}). Les ions thermomètres sont des espèces gazeuses chargées avec une énergie critique de réaction (E_0) et une cinétique de réaction de fragmentation référencées. Les ions thermomètres généralement utilisés sont des ions benzyropyridinium substitués et plus récemment, des ions benzydrylpyridinium [47, 89, 90]. La **Figure 2.14** représente les réactions de fragmentations de ces deux familles d'ions thermomètres.

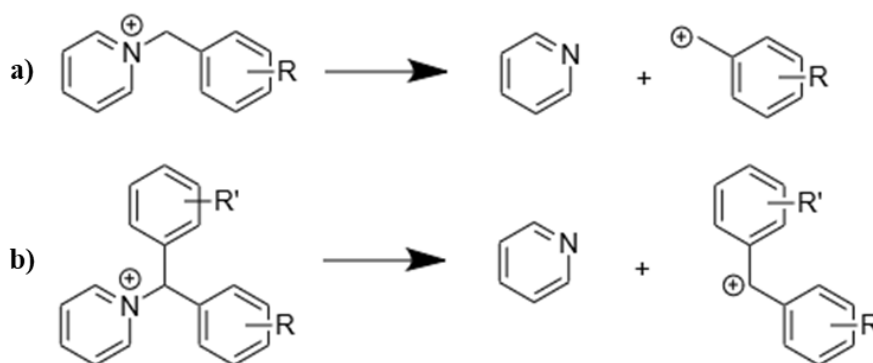


Figure 2.14. Réaction de fragmentation des a) cations benzyropyridinium substitués en position *ortho*, *meta* ou *para* (avec $R = \text{OCH}_3$; CH_3 ; H ; Cl ; Br ; F ; CN ; NO_2) et b) cations benzydrylpyridinium substitués (avec $R, R' = \text{H}, \text{H}$; Me, Me' ; H, OCH_3 ; $\text{CH}_3, \text{OCH}_3$; $\text{OCH}_3, \text{OCH}_3'$; $\text{NPh}_2, \text{NPh}_2'$).

Le rendement de survie d'un ion précurseur P^+ se calcule, quant à lui, à partir de son abondance I_{P^+} et de l'abondance de tous ses ions fragments I_{F^+} suivant l'équation 2.23 :

$$SY = \frac{I_{P^+}}{I_{P^+} + \sum I_{F^+}} \quad (2.23)$$

En pratique, les rendements de survie expérimentaux (SY_{exp}) sont tracés en fonction des E_0 des ions thermomètres. De plus, comme la réaction de fragmentation des ions thermomètres est associée au clivage direct d'une des liaisons ioniques et sans énergie critique de retour (**Figure 2.14**), il est possible d'approximer E_0 comme la chaleur dégagée par la réaction de formation des ions fragments [46, 91-93]. Dans certains travaux, l'évolution des SY_{exp} est également corrélée à une énergie dite d'apparition seuil E_{thr} pour « threshold energy » [89, 94]. Cette grandeur prend en compte le déplacement cinétique k_s correspondant à l'excès d'énergie transmise dans la coordonnée de la réaction par rapport à l'énergie E_0 requise afin que la réaction de dissociation puisse se produire à l'échelle de temps de l'expérience (**Figure 2.15**).

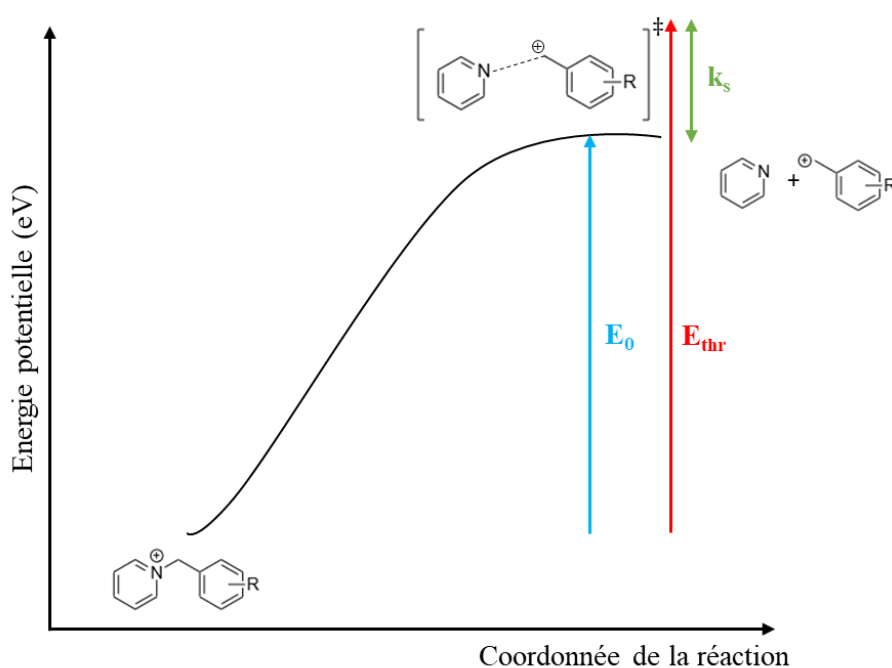


Figure 2.15. Evolution de l'énergie potentielle dans la coordonnée de la réaction de fragmentation de l'ion benzylpyridinium.

Le paramètre k_s s'écrit tel que :

$$k_s = E_{thr} - E_0 \quad (2.24)$$

Dans l'équation 2.24, E_{thr} se calcule en fonction du temps de séjour τ des ions dans les différentes parties du spectromètre de masse. C'est-à-dire de la source (aussi nommée région d'activation) jusqu'à la fin de l'analyseur (au niveau du détecteur) où I_P^+ et I_F^+ sont détectés et quantifiés. En supposant que la constante de vitesse de la réaction de fragmentation de l'ion, pour une énergie interne donnée ($k(E_{int})$), est égale à l'inverse de τ , E_{thr} s'obtient avec la théorie Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM) [95-98] comme présenté en **Figure 2.16.a**).

En émettant l'hypothèse que tous les ions thermomètres sélectionnés ont, durant leur processus de fragmentation, la même structure d'état de transition, les ions possédant les liaisons les plus faibles sont caractérisés par des E_{thr} et des SY plus petits. Dans le cas contraire, les ions possédant des énergies de liaisons plus élevées ont des E_{thr} et des SY plus importants. Chaque valeur de SY_{exp} obtenue représente la fraction de l'ion thermomètre ayant une énergie dans la coordonnée de réaction inférieure à E_{thr} , le reste de l'énergie étant distribuée dans les autres oscillateurs de l'ion. En étudiant le rendement de survie de plusieurs ions thermomètres différents, mais de structure analogue en fonction de leur énergie seuil d'apparition, il est possible d'obtenir une courbe de forme sigmoïde comme représentée en **Figure 2.16.b**. Il est d'usage d'ajouter manuellement deux points aux données déjà obtenues qui possèdent respectivement des coordonnées ($SY=0, E_{thr}=0$) et ($SY=1, E_{thr}=E_{max}$) [92]. Cela s'interprète par le fait que les ions parents sont complètement fragmentés pour E_{thr} (ou E_0) = 0, alors qu'ils survivent complètement lorsque E_{thr} (ou E_0) est maximale.

Finalement, comme montré en **Figure 16.c**, cette courbe de SY , de forme sigmoïde et symétrique, peut être considérée comme l'intégrale normalisée sous la courbe d'une fonction Gaussienne suivant l'équation 2.25 :

$$SY = f(E_{thr}) = \int_0^{E_{max}} P(E_{thr}) dE_{thr} \quad (2.25)$$

La dérivée de la courbe sigmoïde permet l'obtention d'une courbe de Gauss symétrique qui est supposée correspondre à la distribution d'énergie interne des ions ($P(E_{int})$) dont chaque E_{thr} est relié à une E_{int} . Pour parvenir à cette conclusion, quatre hypothèses doivent être validées. La première est que tous les ions thermomètres utilisés pour l'obtention de $P(E_{int})$ doivent posséder le même nombre d'oscillateurs (ou un nombre proche). La deuxième est que l'énergie transférée dans tous les oscillateurs, sauf celui impliqué dans le fractionnement de l'ion, doit être négligeable en comparaison de l'énergie nécessaire pour rompre une liaison. Troisièmement, le nombre d'oscillateurs ainsi que les quanta d'énergie transférés lors des réactions de collisions doivent être suffisamment élevés afin de pouvoir approximer $P(E_{int})$ comme une distribution statistique normale. Dans ce modèle, le maximum de la courbe correspond à l'énergie interne moyenne $\langle E_{int} \rangle$. Finalement, le taux d'activation est présumé négligeable et l'activation puis la fragmentation sont considérées être des étapes distinctes et consécutives. Cette hypothèse conduit à des distributions d'énergie interne « tronquées » au niveau d' E_{thr} dépendant de la fenêtre d'observation liée à la géométrie du spectromètre de masse.

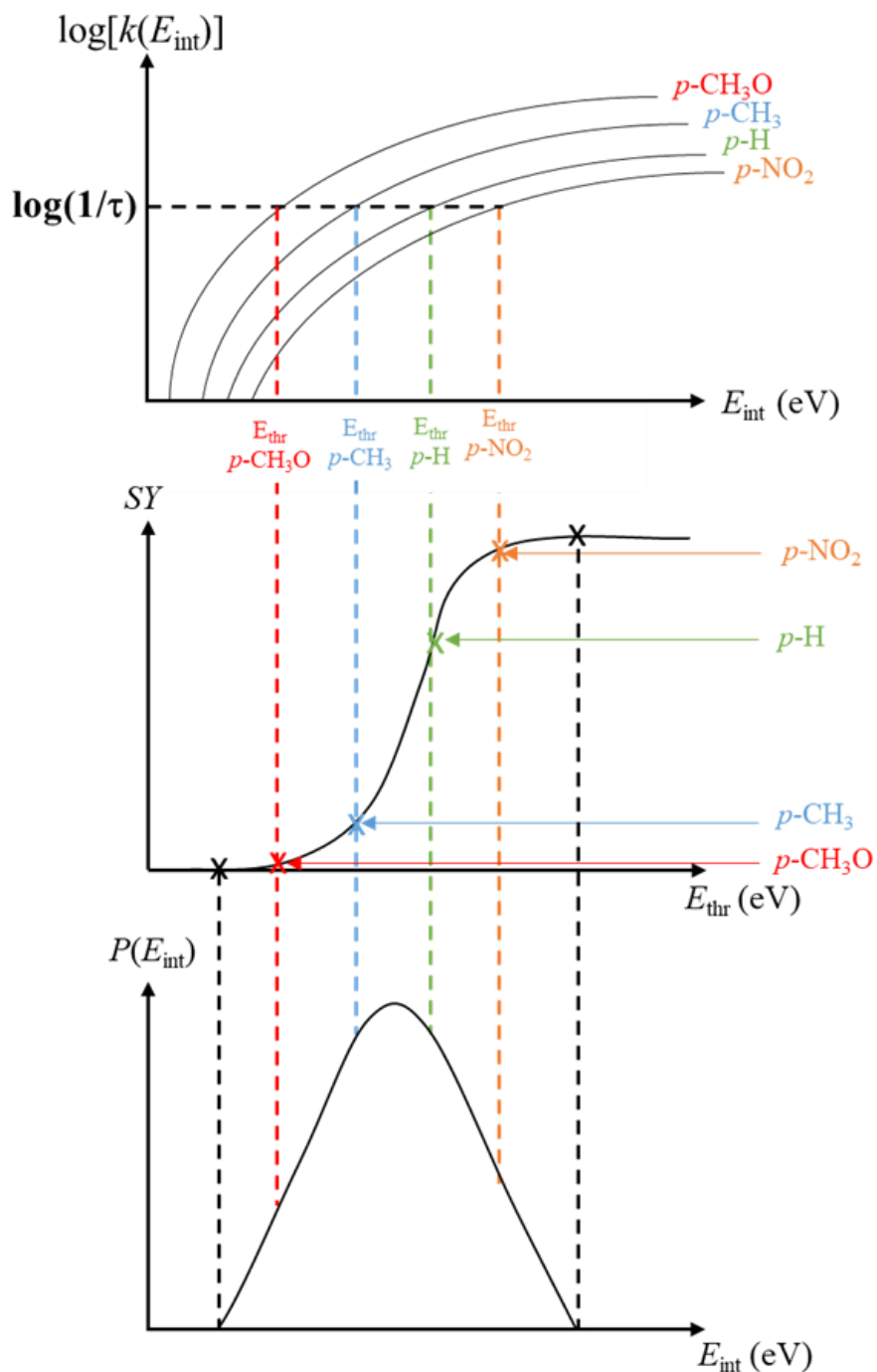


Figure 2.16. a) Courbe RRKM des ions thermomètres permettant l'obtention de l'énergie seuil d'apparition E_{thr} . b) Rendements de survie expérimentaux en fonction de E_{thr} calculée à partir du temps de séjour des ions dans le spectromètre de masse. c) Distribution d'énergie interne des ions obtenues à partir de la dérivée de la fonction sigmoïde visible en (b) (adapté de [94]).

$P(E_{int})$ et $\langle E_{int} \rangle$ ont été évalués sous diverses conditions de collisions dans différentes sources ESI. Il a été démontré que $\langle E_{int} \rangle$ augmente avec la tension appliquée sur les lentilles délimitant la zone de désolvatation [99]. De plus, le choix du gaz de collision influence également les valeurs des E_{int} obtenues. Une étude a montré que plus la masse du gaz utilisée est importante (lorsque N_2 est substitué à SF_6 par exemple), plus un décalage vers de plus hautes valeurs de E_{int} est observé [94]. Dans le cas de deux gaz possédant la même masse (Ar et CO_2 par exemple), c'est la présence ou non de mode de vibrations qui va influencer les valeurs d'énergies internes obtenues. En effet, l'utilisation d'un gaz tel que CO_2 , possédant des modes de vibration, conduit à un décalage de $P(E_{int})$ vers des énergies interne plus faible [94].

La nature du solvant utilisé peut également modifier les distributions d'énergies internes obtenues. Par exemple, s'il a bien été montré que l'utilisation d'acétonitrile ou bien de méthanol n'affectait pas les valeurs de E_{int} observées, ce n'est en revanche pas le cas du glycérol [94]. Les $\langle E_{int} \rangle$ obtenues avec ce solvant sont, en générale, plus élevées. Ce phénomène s'explique par le fait que l'énergie obtenue sous forme de chaleur par les collisions entre les gouttelettes et le gaz séchant n'est pas suffisante pour évaporer complètement les couches de glycérol résiduel. Les frictions entre les gouttelettes et le gaz de séchage seront alors converties en énergie interne des ions émis en phase gaz.

Remarquons que les distributions d'énergies internes obtenues en mode ESI ont été comparées à celles obtenues à partir du mode d'ionisation « sonic spray » ou SSI pour « Sonic Spray Ionization » qui valide le modèle CRM (présenté en partie II.3). Il en a été déduit qu'en ESI, les ions gazeux sont formés à partir de ce modèle [100].

En supposant que l'activation « in-source CID » est un processus de chauffage lent [101-104], un paramètre de température peut se déduire des distributions d'énergie internes. Dans ce cas, chaque $P(E_{int})$ est traitée comme une distribution thermique d'énergie ($P(E_{int}, T_{char})$) et est associée à une température caractéristique T_{char} pour « characteristic temperature ». Cette fonction de distribution d'énergie interne admet le postulat que les ions sont considérés en équilibre thermique dans la zone de désolvatation telle que :

$$P(E_{int}, T_{char}) = \frac{\rho(E_{int}) \exp\left(-E_{int}/k_B T_{char}\right)}{\int_0^{\infty} \rho(E_{int}) \exp\left(-E_{int}/k_B T_{char}\right) dE_{int}} \quad (2.26)$$

Avec, k_B la constante de Boltzmann, $\rho(E_{int})$ la densité d'états définissant le nombre d'états vibrationnels accessibles pour chaque valeur d' E_{int} . Cette densité d'état s'obtient par des

calculs quantiques en utilisant des modèles d'oscillateurs harmoniques théoriques [105, 106, 107]. Dans cette équation, T_{char} doit être considérée comme la température requise pour qu'une population d'ion en équilibre thermique parvienne au même rendement de survie théorique ($SY_{\text{théo}}$) que ceux expérimentalement observés [108]. Notons que les distributions thermiques de Maxwell-Boltzmann obtenues avec l'équation 2.26 ne sont pas parfaitement symétriques (contrairement à celles obtenues à partir de la théorie RRKM). Cette dissymétrie de la courbe $P(E_{\text{int}}, T_{\text{char}})$ s'accroît lorsque T_{char} diminue et que les ions sont de faibles tailles [106]. En pratique, les distributions d'énergie thermiques $P(E_{\text{int}}, T_{\text{char}})$ sont déterminées de manière à ce que les $SY_{\text{théo}}$ obtenues pour différentes valeurs de T_{char} correspondent aux SY_{exp} [105, 107]. Cela est possible grâce à l'utilisation de logiciels développés pour modéliser le comportement des ions dans le spectromètre de masse [109, 110, 111].

Précisons que l'énergie interne moyenne ($\langle E_{\text{int}} \rangle$) d'un ion, présentant un nombre s d'oscillateurs de fréquence vibrationnelles ν_i connues, peut également être calculée à partir de l'équation suivante :

$$\langle E_{\text{int}} \rangle = \sum_{i=1}^s \frac{h\nu_i}{\exp(h\nu_i/k_B T) - 1} \quad (2.27)$$

Avec, h la constante de Planck, k_B la constante de Boltzmann, et T un paramètre de température qui peut être considéré comme T_{char} . $\langle E_{\text{int}} \rangle$ est attribuée à l'énergie thermique moyenne exacte de l'ion. Un intérêt de cette méthode de détermination théorique de la température caractéristique, est la possibilité de travailler avec un petit nombre d'ions thermomètres comme par exemple, les esters, les peptides protonés substitués ou la leucine enképhaline protonée [107, 112, 113].

De plus, l'ajustement des valeurs de $SY_{\text{théo}}$ avec les données expérimentales dévoile que T_{char} augmente avec le voltage du cône. En revanche, une corrélation linéaire n'apparaît que pour les ions thermomètres ayant de faibles degrés de liberté et pour une plage relativement faible de tensions de cônes [48, 107]. Néanmoins, dans le cas de l'utilisation d'un gaz de séchage utilisé également comme gaz de collision (par exemple, de l'azote), les pentes des courbes obtenues dépendent du spectromètre de masse utilisé et de la taille des ions thermomètres choisis. En effet, il s'avère que plus le nombre d'oscillateurs de l'ion est grand, plus la pente de la droite est importante.

Pour un même ion thermomètre, il a été possible, en considérant l'évolution linéaire de T_{char} en fonction de la tension de l'orifice de désolvatation, de réaliser une extrapolation à une valeur zéro de tension. Un paramètre de température dit « zero orifice characteristic temperature » ($T_{\text{char}}(0V)$) a été évalué. Il se définit comme correspondant à une température caractéristique à valeur d'orifice zéro. Les valeurs de $T_{\text{char}}(0V)$ sont généralement comprises entre 600 et 800 K. Cela suggère que les ions formés en ESI sont plus chauds que la température de la source souvent maintenue à 350 K [114]. $T_{\text{char}}(0V)$ peut s'interpréter comme la température réelle que les ions gazeux doivent avoir quand ils sont produits à partir d'une gouttelette multichargée (modèle IEM). Ainsi, en supposant que de petits ions, tels que les ions thermomètres, sont produits en phase gaz *via* le modèle IEM, un chauffage plus important des ions peut être dû à l'expulsion de ces derniers de la gouttelette multichargée. En effet, lors des collisions avec le gaz de séchage, les répulsions coulombiennes se convertissent en énergie cinétique puis en énergie interne [114].

Bibliographie

- [1] K.K. Murray, R.K. Boyd, M.N. Eberlin, G.J. Langley, L.Li, Y. Naito. Definition of terms relating to mass spectrometry (IUPAC Recommendations 2013). *Pure Appl. Chem.*, 85 (2015) 1515-1609.
- [2] M.C. Menet. Principes de la spectrométrie de masse. *Rev. Fr. Lab.*, 437 (2011) 41-53
- [3] D. Rondeau. Spectrométrie de masse organique - Principe, méthode d'introduction et d'ionisation. *Tech. Ing., Réf. : P2645V2* (2017).
- [4] D. Rondeau. Spectrométrie de masse organique – Analyseurs et méthodes en tandem ou MSⁿ. *Tech. Ing., Ref. : P2647V1* (2017).
- [5] P. Kebarle, L. Tang. From ions on solution to ions in the gas phase. *Anal. Chem.*, 65 (1993) 972-986.
- [6] S.J. Gaskell. Electrospray: Principles and practice. *J. Mass. Spectrom.*, 32 (1997) 677-688.
- [7] P. Kebarle. A brief overview of the present status of the mechanisms involved in electrospray mass spectrometry. *J. Mass. Spectrom.*, 35 (2000) 804-817.
- [8] P. Kebarle, U.H. Verkerk. Electrospray: From ions in solution to ions in the gas phase; what we know now. *Mass Spectrom. Rev.*, 28 (2009) 898-917.
- [9] G.I. Taylor, A.D. McEwan. The stability of a horizontal fluid interface in a vertical electric fluid. *J. Fluid. Mech.*, 22 (1965) 1-15.
- [10] J. Fernandez de la Mora. The fluid dynamics of Taylor cones. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 39 (2007) 217-243.
- [11] D.P.H. Smith. The electrohydrodynamic atomization of liquids. *IEEE Trans. Int. Appl.*, IA-22 (1986) 527-535.
- [12] M.G. Ikonou, A.T. Blades, P. Kebarle. Electrospray mass spectrometry of methanol and water solutions suppression of electric discharge with SF₆ gas. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2 (1991) 497-505.
- [13] F.M. Wampler, A.T. Blades, P. Kebarle. Negative ion electrospray mass spectrometry of nucleotides: ionization from water solution with SF₆ discharge suppression.
- [14] A.T. Blade, M.G. Ikonou, P. Kebarle. Mechanism of electrospray mass spectrometry. Electrospray as an electrolysis cell. *Anal. Chem.*, 63 (1991) 2109-2114.
- [15] J. Fernandez de la Mora, G.J. Van Berkel, C.G. Enke, R.B. Cole, M. Martiniz-Sanchez, J.B. Fenn. Electrochemical processes in electrospray ionization mass spectrometry. *J. Mass Spectrom.*, 35 (2000) 939-952.
- [16] M.G. Ikonou, A.T. Blades, P. Kebarle. Electrospray-Ion Spray: A comparison of mechanisms and performance. *Anal. Chem.*, 63 (1991) 1989-1998.
- [17] G.J. Van Berkel, F. Zhou. Electrospray as controlled-current electrolytic cell: Electrochemical ionization of neutral analytes for detection by electrospray mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 67 (1995) 3959-3964.
- [18] G.J. Van Berkel, F. Zhou. Characterization of an electrospray ion source as a controlled-current electrolytic cell. *Anal. Chem.*, 67 (1995) 2916-2923.
- [19] G.J. Van Berkel. Insights into analyte electrolysis in an electrospray emitter from chronopotentiometry experiments and mass transport calculations. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 11 (2000) 951-960.
- [20] G.J. Van Berkel, V. Kertesz. Using the electrochemistry of the electrospray ion source. *Anal. Chem.*, 79 (2007) 5510-5520.
- [21] J.A. Loo, R.R. Ogorzalek Loo, K.J. Light, C.G. Edmonds, R.D. Smoth. Multiply charged negative ions by electrospray ionization of polypeptides and proteins. *Anal. Chem.*, 64 (1992) 81-88.
- [22] H.P. Tannenbaum, J.D. Roberts, R.C. Dougherty. Negative chemical ionization mass spectrometry – Chloride attachment spectra. *Anal. Chem.*, 47 (1975) 49-54.

- [23] J. Zhu, R.B. Cole. Formation and decompositions of chloride adduct ions, $[M + Cl]^-$, in negative ion electrospray ionization mass spectrometry. *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.*, 11 (2000) 932-941.
- [24] B.P. Pozniak, R.B. Cole. Negative ion mode evolution of potential buildup and mapping of potential gradients within the electrospray emitter. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 15 (2004) 1737-1747.
- [25] P. Kebarle, M. Peschke. On the mechanisms by which the charged droplets produced by electrospray lead to gas phase ions. *Anal. Chem. Acta*, 406 (2000) 11-35.
- [26] A. Gomez, K. Tang. Charge and fission of droplets in electrostatic sprays. *Phys. Fluids*, 6 (1994) 404-414.
- [27] D.C. Taflin, T.L. Ward, E.J. Davis. Electrified droplet fission and the Rayleigh limit. *Langmuir*, 5 (1989) 376-384.
- [28] L. Konermann, E. Ahadi, A.D. Rodriguez, S. Vahidi. Unraveling the mechanism of electrospray ionization. *Anal. Chem.*, 85 (2013) 2-9.
- [29] A.T. Lavarone, E.R. Williams. Mechanism of charging and supercharging molecules in electrospray ionization. *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 2119-2327.
- [30] M. Dole, L.L. Mack, R.L. Hines, R.C. Mobley, L.D. Ferguson, M.B. Alice. Molecular beams of macroions. *J. Chem. Phys.*, 49 (1968) 2240-2249.
- [31] J. Fernandez de la Mora. Electrospray ionization of large multiply charged species proceeds via Dole's charged residue mechanism. *Anal. Chem. Acta*, 406 (2000) 93-104.
- [32] B.A. Thomson, J.V. Iribarne. Field induced ion evaporation from liquid surfaces at atmospheric pressure. *J. Chem. Phys.*, 71 (1979) 4451-4463.
- [33] M. Gamero-Castano, J. Fernandez de la Mora. Direct measurement of ion evaporation kinetics from electrified liquid surface. *J. Chem. Phys.*, 113 (2000) 815-832.
- [34] J.V. Iribarne, B.A. Thomson. On the evaporation of small ions from charged droplets. *J. Chem. Phys.*, 64 (1976) 2287-2294.
- [35] M. Labowsky, J.B. Fenn, J. Fernandez de la Mora. A continuum model for ion evaporation from a drop: effect of curvature and charge on ion solvation energy. *Anal. Chem. Acta*, 406 (2000) 105-118.
- [36] E. Aliyari, L. Konermann. Formation of gaseous proteins via ion evaporation model (IEM) in Electrospray Mass Spectrometry. *Anal. Chem.*, 92 (2020) 10807-10814.
- [37] I.A. Kaltashov, A. Mohimen. Estimates of protein surface areas in solution by electrospray ionization mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 77 (2005) 5370-5379.
- [38] L. Konermann, H. Metwally, Q. Duez, I. Peters. Charging and supercharging of proteins for mass spectrometry: recent insights into the mechanisms of electrospray ionization. *Analyst*, 144 (2019) 6157-6171.
- [39] A.P. Bruins. Mass spectrometry with ion sources operating at atmospheric pressure. *Mass Spectrom. Rev.*, 10 (1991) 53-77.
- [40] J.B. Fenn. Mass spectrometric implications of high-pressure ion sources. *Int. J. Mass Spectrom.* 200 (2000) 459-478.
- [41] B.B. Schneider, D.D.Y. Chen. Collision-Induces Dissociation of ions within the Orifice-Skimmer region of an electrospray mass spectrometer. *Anal. Chem.*, 72 (2000) 791-799.
- [42] R.D. Smith, J.A. Loo, C.J. Barinaga, C.G. Edmonds, H.R. Udseth. Collisional activation and collision-activated dissociation of large multiply charged polypeptides and proteins produced by electrospray ionization. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 1 (1990) 53-65.
- [43] W. Weinmann, M. Stoertz, S. Vogt, J. Wendt. Tune compounds for electrospray ionisation/in-source-collision-induced dissociation with mass spectral library searching. *J. Chromatogr. A*, 926 (2001) 199-209.
- [44] T.R. Covey, B.A. Thomson, B.B. Schneider. Atmospheric pressure ion sources. *Mass Spectrom. Rev.*, 28 (2009) 870-897.

- [45] A.G. Harrison. Energy-resolved mass spectrometry: a comparison of quadrupole cell and cone-voltage Collision-induced Dissociating. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 13 (1999) 1663-1670.
- [46] C. Collette, E. De Pauw. Calibration of the internal energy distribution of ions produced by electrospray. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 12 (1998) 165-170.
- [47] V. Gabelica, E. De Pauw. Internal energy and fragmentation of ions produced in electrospray sources. *Mass Spectrom. Rev.*, 24 (2005) 566-587.
- [48] Z. Takats, L. Drahos, G. Schlosser, K. Vékey. Feasibility of formation of hot ions in electrospray. *Anal. Chem.*, 74 (2002) 6427-6429.
- [49] S. Sakamoto, M. Fujita, K. Kim, K. Yamaguchi. Characterization of self-assembling nano-sized structures by means of coldspray ionization mass spectrometry. *Tetrahedron*, 56 (2000) 955-964.
- [50] K. Yamaguchi. Cold-spray ionization mass spectrometry: principle and application. *J. Mass Spectrom.*, 38 (2003) 473-490.
- [51] K. Yamaguchi. Cold-spray ionization mass spectrometry: application in structural coordination chemistry. *J. Mass Spectrom. Soc. Japan*, 2 (2013) 1-7.
- [52] G. Akerlof. Dielectric constants of some organic solvent-water mixtures at various temperatures. *J. Am. Chem. Soc.*, 54 (1932) 4125-4139.
- [53] G. Oster. The dielectric properties of liquid mixtures. *J. Am. Chem. Soc.*, 68 (1946) 2036-2041.
- [54] H.N. Miras, E.F. Wilson, L. Cronin. Unravelling the complexities of inorganic and supramolecular self-assembly in solution with electrospray and cryospray mass spectrometry. *Chem. Commun.*, 11 (2009) 1297-1311.
- [55] L. Percevault, T. Dehaye, A. Chaumont, R. Schurhammer, L. Paquin, D. Rondeau. Cold-spray ionization mass spectrometry of the choline chloride-urea deep eutectic solvent (reline). *J. Mass Spectrom.*, 59 (2015) e4725.
- [56] S. Sakamoto, M. Yoshizawa, T. Kusukawa, M. Fujita, K. Yamaguchi. Characterization of encapsulating supramolecules by using CSI-MS with ionization-promoting reagents. *Orga. Lett.*, 3 (2001) 1601-1604.
- [57] S. Sakamoto, K. Yamaguchi. Hyperstranded DNA architectures observed by cold-spray ionization mass spectrometry. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42 (2003) 905-908.
- [58] E.F. Wilson, H. Abbas, B.J. Duncombe, C. Streb, D.L. Long, L. Cronin. Probing the self-assembly of inorganic cluster architectures in solution with cryospray mass spectrometry: Growth of polyoxomolybdate clusters and polymers mediated by silver(I) ions. *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 13876-13884.
- [59] K. Shikii, S. Sakamoto, H. Seki, H. Utsumi, K. Yamaguchi. Narcissistic aggregation of steroid compounds in diluted solution elucidated by CSI-MS, PFG NMR and X-ray analysis. *Tetrahedron*, 60 (2004) 3487-3492.
- [60] K. Ohara, K. Yamaguchi. Cold-Spray ionization mass spectrometry detection of a coordination oligomer. *Anal. Sci.*, 28 (2012) 635-637.
- [61] K. Ohara, M. Tominaga, H. Masu, I. Azuyama, K. Yamaguchi. Adamantane-based bidentate metal complex in crystalline and solution state., *Anal. Sci.*, 32 (2016) 1347-1352.
- [62] R.G. Cooks, Z. Ouyang, Z. Takats, J.M. Wiseman. Ambient mass spectrometry. *Sci.*, 311 (2006) 1566-1570.
- [63] Z. Takats, J.M. Wiseman, B. Gologan, R.G. Cooks. Mass spectrometry sampling under ambient conditions with desorption electrospray ionization. *Sci.*, 306 (2004) 471-473.
- [64] A.B. Costa, R.G. Cooks. Simulated splashes: Elucidating the mechanism of desorption electrospray ionization mass spectrometry. *Chem/ Phys. Lett.* 464 (2008) 1-8.
- [65] L. Gao, G. Li, J. Cyriac, Z. Nie, R.G. Cooks. Imaging of surface and mechanism of desorption electrospray ionization mass spectrometry. *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 5331-5337.

- [66] A. Venter, P.E. Sojka, R.G. Cooks. Droplet dynamics and ionization mechanisms in desorption electrospray ionization mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 78 (2006) 8549-8555.
- [67] M. Nefliu, J.N. Smith, A. Venter, R.G. Cooks. Internal energy distribution in desorption electrospray ionization (DESI). *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 19 (2008) 420-427.
- [68] M. Morelato, A. Beavis, P. Kirkbride, C. Roux. Forensic applications of desorption electrospray ionisation mass spectrometry (DESI-MS). *Forensic Sci. Int.*, 223 (2013) 10-21.
- [69] Z. Takats, J.M. Wiseman, R.G. Cooks. Ambient mass spectrometry using desorption electrospray ionization (DESI): instrumentation mechanisms and applications in forensics, chemistry and biology. *J. Mass Spectrom.*, 40 (2005) 1261-1275.
- [70] M. Morelato, A. Beavis, A. Ogle, P. Doble, P. Kirkbride, C. Roux. Screening of gunshot residues using desorption electrospray ionisation-mass spectrometry (DESI-MS). *Forensic Sci., Int.*, 2017 (2012) 101-106.
- [71] Z. Takats, I. Cotte-Rodriguez, N. Talaty, H. Chen, R.G. Cooks. Direct, trace level detection of explosives on ambient surfaces by desorption electrospray ionization mass spectrometry. *Chem. Commun.*, (2005) 1950-1952.
- [72] K. Kaplan-Sandquist, M.A. LeBeau, M.L. Miller. Chemical analysis of pharmaceuticals and explosives in fingermarks using matrix-assisted laser desorption ionization/time-of-flight mass spectrometry. *Forensic Sci. Int.*, 235 (2014) 68-77.
- [73] E.S. Chernetsova, G.E. Morlock. Ambient desorption ionization mass spectrometry (DART, DESI) and its bioanalytical applications. *Bioanal. Rev.*, 3 (2011) 1-9.
- [74] O.J. Hale. H.J. Cooper. Native mass spectrometry imaging of proteins and protein complexes by Nano-DESI. *Anal. Chem.*, 93 (2021) 4619-4627.
- [75] W.C. Wiley, I.H. McLaren. Time-of-flight mass spectrometer with improved resolution. *Rev. Sci. Instrum.*, 26 (1955) 1150-1157.
- [76] M. Guilhaus. Principles and instrumentation in time-of-flight mass spectrometry. Physical and instrumental concepts. *J. Mass Spectrom.*, 30 (1995) 1519-1532.
- [77] B.A. Mamyryn. Time-of-flight mass spectrometry (concepts, achievements and prospects). *Int. J. Mass Spectrom.*, 206 (2001) 251-266.
- [78] U. Boesi. Time-of-flight mass spectrometry: Introduction to the basic. *Mass Spectrom. Rev.*, 36 (2017) 86-109.
- [79] R.S. Brown, J.J. Lennon. Mass resolution improvement by incorporation of pulsed ion extraction in a Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization linear time-of-flight mass spectrometer. *Anal. Chem.*, 67 (1995) 1998-2003.
- [80] S.M. Colby, T.B. King, J.P. Reilly. Improving the resolution of Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization linear time-of-flight mass spectrometer by exploiting the correlation between ion position and velocity. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 8 (1994) 865-868.
- [81] M.L. Vestal, P. Juhasz, S.A. Martin., Delayed extraction Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization linear time-of-flight mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 9 (1995) 1044-1050.
- [82] A. Seyer. Imagerie par spectrométrie de masse: Développements méthodologiques et applications biologiques. Ecole doctorale des génomes aux organismes. Université d'Evry- Val d'Essonne (2010) 204 p.
- [83] R.J. Cotter. The new time-of-flight mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 71 (1999) 445A-451A.
- [84] B.A. Mamyryn, V.I. Karataev, D.V. Shmikk, V.A. Zagulin. The mass-reflectron, a new nonmagnetic time-of-flight mass spectrometer with high resolution. *Sov. Phys. JETP*, 37 (1973) 45-48.
- [85] J.H.J. Dawson, M. Guilhaus. Orthogonal-acceleration time-of-flight mass spectrometer. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 3 (1989) 155-159.

- [86] M. Guilhaus D. Selby, V. Mlynski. Orthogonal acceleration time-of-flight mass spectrometry. *Mass Spectrom. Rev.*, 19 (2000) 65-107.
- [87] P.H. Dawson, N.R. Whetten. Mass spectroscopy using RF quadrupole fields. *Advan. Electron. Electron. Phys.*, 27 (1969) 59-185.
- [88] G.L. Glish, D.J. Burinsky. Hybrid mass spectrometers for tandem mass spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 19 (2008) 161-172.
- [89] J.D. De Bord, S.V. Verkhoturov, L.M. Perez, S.W. North, M.B. Hall, E.A. Schweikert. Measuring the internal energies of species emitted from hypervelocity nanoprojectile impacts on surfaces using recalibrated benzhylypyridinium probe ion. *J. Chem. Phys.*, 138 (2013) 214301.
- [90] R. Rahrt, T. Auth, M. Demireva, P.B. Armentrout, K. Koszinowski. Benzhydrylpyridinium ions: a new class of thermometer ions for the characterization of electrospray-ionisation mass spectrometers. *Anal. Chem.*, 91 (2019) 11703-11711.
- [91] P.B. Armentrout, J. Simons. Understanding heterolytic bond cleavage. *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 8627-8633.
- [92] J.E. Carpenter, C.P. McNary, A. Furin, A.F. Sweeney, P.B. Armentrout. How hot are your ions really? A threshold collision-induced dissociation study of substituted benzylpyridinium “thermometer” ions. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 28 (2017) 1876-1888.
- [93] D. Rondeau, N. Galland, E.L. Zins, C. Pepe, L. Drahos, K. Vékey. Non-thermal internal energy distribution of ions observed in an electrospray source interfaced with a sector mass spectrometer. *J. Mass Spectrom.*, 46 (2011) 100-111.
- [94] C. Collette, L. Drahos, E. De Pauw, K. Vékey. Comparison of the internal energy distributions of ions produced by different electrospray sources. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 12 (1998) 1673-1678.
- [95] T. Baer, P.M. Mayer. Statistical Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus quasiequilibrium theory calculations in mass spectrometry. *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.*, 8 (1997) 103-115.
- [96] R.A. Marcus. Unimolecular dissociations and free radical recombination reactions. *J. Chem. Phys.*, 20 (1952) 359-364.
- [97] R.A. Marcus, O.K. Rice. The kinetics of the recombination of methyl radical and iodine atoms. *J. Phys. Colloid Chem.*, 55 (1951) 894-908.
- [98] H.M. Rosenstock, M.B. Wallenstein, A.L. Wahrhaftig, H. Eyring. Absolute rate theory for isolated systems and the mass spectra of polyatomic molecules. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 38 (1952) 667-678.
- [99] F. Mooney, C. Collette, E. De Pauw. On the determination of the internal energy in an electrospray source. In *New methods for the Study of Bimolecular Complexes*. W. Ens et al. Eds., (1998) 157-169.
- [100] D. Touboul, M. Conradin Jecklin, R. Zenobi. Ioin internal energy distribution validate the charge residue model for small molecule ion formation by spray methods. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 22 (2008) 1062-1068.
- [101] D.R. Carl, R.M. Moision, P.B. Armentrout. In-source fragmentation technique for the production of thermalized ions. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 20 (2009) 2312-2317.
- [102] A. Hoxha, C. Collette, E. De Pauw, B. Leyh. Mechanism of collisional heating in electrospray mass spectrometry: Ion trajectory calculations. *J. Phys. Chem. A*, 105 (2001) 7326-7333.
- [103] D. Rondeau, L. Drahos, K. Vékey. Internal energy distribution in electrospray ionization: Towards the evaluation of a thermal-like distribution from the multiple-collision model. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 28 (2014) 1273-1284.
- [104] R.D. Voyksner, T. Pack. Investigation of collisional-activation decomposition process and spectra in the transport region of an electrospray single-quadrupole mass spectrometer. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 5 (1991) 263-268.

- [105] L. Drahos, R.M.A. Heeren, C. Collette, E. De Pauw, K. Vékey. Thermal energy distribution observed in electrospray ionization. *J. Mass Spectrom.*, 34 (1999) 1373-1379.
- [106] L. Drahos, K. Vékey. Determination of the thermal energy and its distribution in peptides. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 10 (1999) 323-328.
- [107] J. Naban-Maillet, D. Lesage, A. Bossée, Y. Gimbert, J. Sztaray, K. Vékey, J.C. Tabet. Internal energy distribution in electrospray ionization. *J. Mass Spectrom.*, 40 (2005) 1-8.
- [108] E. A. Solano, S. Mohamed, P.M. Mayer. Modeling collision energy transfer in APCI/CID mass spectra of PAHs using thermal-like post-collision internal energy distribution. *J. Chem. Phys.*, 145 (2016) 164311.
- [109] L. Drahos, K. Vékey. MassKinetics: a theoretical model of mass spectra incorporating physical processes, reaction kinetics and mathematical descriptions. *J. Mass Spectrom.*, 36 (2001) 237-263.
- [110] M.T. Roger, K.M. Ervin, P.B. Armentrout. Statistical modelling of collision-induced dissociation thresholds. *J. Chem. Phys.*, 106 (1997) 4499-4508.
- [111] M.T. Roger, P.B. Armentrout. Statistical modelling of competitive threshold collision-induced dissociation. *J. Chem. Phys.*, 109 (1998) 1787-1800.
- [112] J. Sztaray, A. Memboeuf, L. Drahos, K. Vékey. Leucine enkephalin-A mass spectrometry standard. *Mass Spectrom. Rev.*, 30 (2011) 298-320.
- [113] A. Pak, D. Lesage, Y. Gimbert, K. Vékey, J.C. Tabet. Internal energy distribution of peptides in electrospray ionization: ESI and collision-induced dissociation spectra calculation. *J. Mass Spectrom.*, 43 (2008) 447-455.
- [114] Z. Takats, L. Drahos, G. Schlosser, K. Vékey. Feasibility of formation of hot ions in electrospray. *Anal. Chem.*, 74 (2002) 6427-6429.

Chapitre 3 : Caractérisation structurale de solvants eutectiques profonds par spectrométrie de masse à ionisation cold-spray et étude de leurs stabilités en phase gaz.

Introduction

Les solvants eutectiques profonds ou DES (pour Deep Eutectic Solvant) introduits par Abbott *et al.* [1] ont montré un large intérêt dans de nombreux domaines d'applications. En effet, leur facilité de synthèse, leur faible coût et leur composition respectueuse de l'environnement en font des matériaux de choix. Une de leurs caractéristiques particulièrement intéressantes pour ces travaux de thèse est leur capacité à absorber des gaz et/ou des composés volatils [2, 3, 4]. Ainsi, un DES pourrait être un précurseur efficace pour le développement d'un capteur à gaz. Néanmoins, avant d'envisager leur utilisation dans ce domaine, il est nécessaire de connaître et de comprendre la structure et la stabilité de ces composés. Comme montré dans l'introduction de ce manuscrit, les interactions qui régissent la stabilité d'un DES sont complexes. C'est pourquoi, très peu de moyens analytiques simples peuvent être appliqués pour la caractérisation de ces composés. En effet, l'utilisation de méthodes spectroscopiques telles que la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) [5, 6] ou la spectroscopie infrarouge (IR) [7] sont utilisées pour étudier les interactions entre certains DES et d'autres produits tel que l'eau. Des méthodes de diffraction de neutrons associées à la modélisation moléculaire ont également été proposées pour l'obtention d'informations sur les modes d'organisation des DES [8, 9], mais c'est un savoir-faire rare et limité à quelques unités de recherches très spécialisées.

Une étude récente a toutefois permis de caractériser structurellement les DES en phase gazeuse *via* la spectrométrie de masse (ou MS pour « mass spectrometry »), et notamment grâce à la méthode d'ionisation cold-spray (CSI pour « Cold-Spray Ionization ») [10]. C'est Percevault *et al.* qui ont mis en évidence l'intérêt de la source CSI pour la caractérisation de DES, par rapport à la source d'ionisation electrospray (ESI pour « Electrospray Ionization »). La **Figure 3.1** représente respectivement les spectres de masse du DES [Chlorure de choline/Urée] (ou [ChCl/U]) (1:2) dans les modes d'ionisation ESI et CSI négatifs.

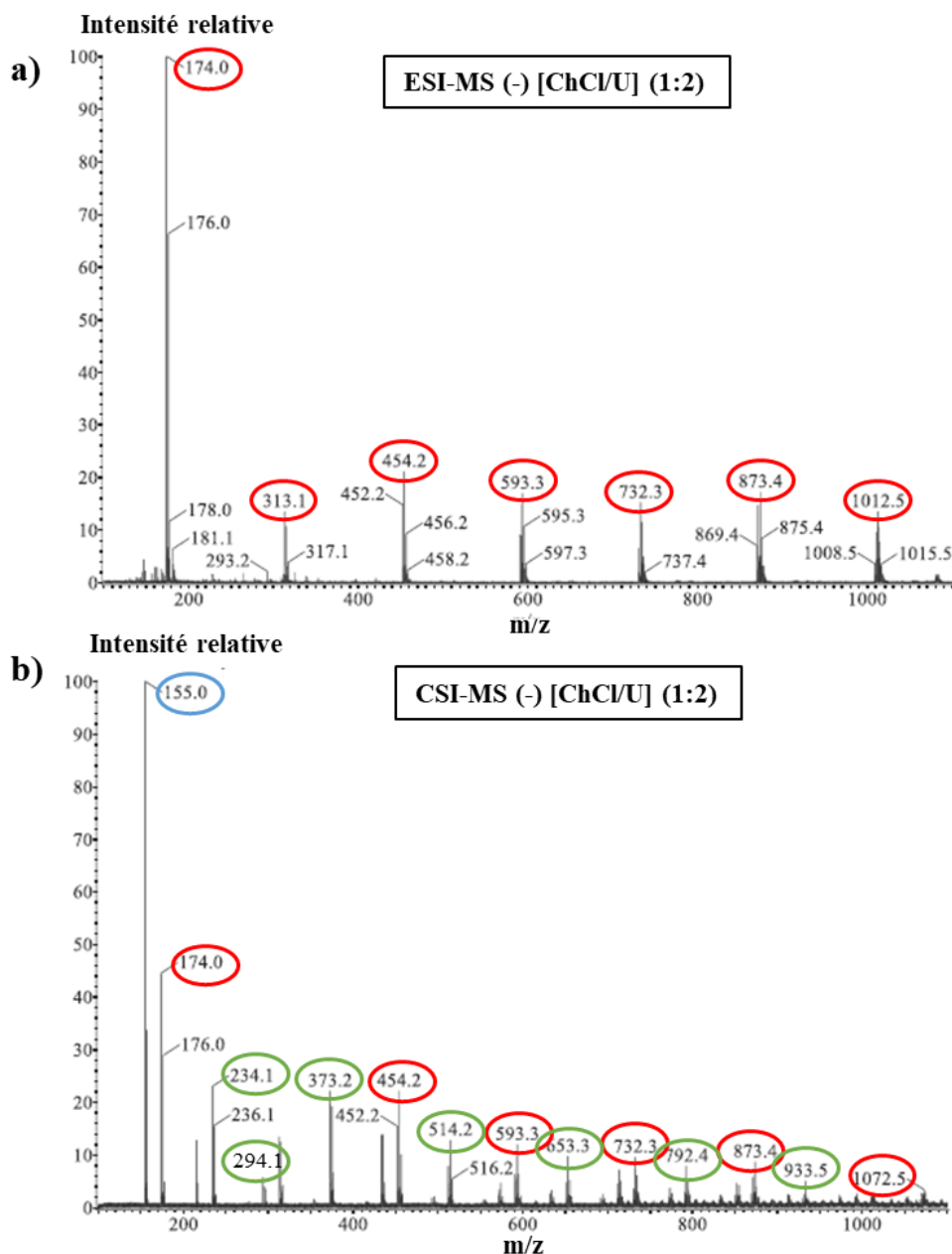


Figure 3.1. Comparaison des spectres de masse de [ChCl/U] obtenus dans les modes a) ESI négatif et b) CSI négatif. Les pics entourés en rouge correspondent à des adduits de chlorure de choline anionisés, ceux en bleu à des adduits d'urée anionisés et ceux en vert à des adduits d'assemblages entre des chlorures de choline et de l'urée anionisés caractéristiques d'un DES (adaptée de [10]).

Le spectre de masse de [ChCl/U] visible sur la **Figure 3.1.a)**, obtenu en mode ESI négatif, ne met en avant que des pics caractéristiques d'adduits, composés de chlorure de choline et de chlorure (entourés en rouge sur le spectre). Des calculs de masses précises mettent en évidence qu'aucun pic ne semble correspondre à un assemblage non covalent caractéristique d'un DES [10]. En revanche, l'allure du spectre de masse obtenu en CSI négatif (**Figure 3.1.b)**)

est différente. En effet, ce spectre de masse présente, en plus des pics correspondant à des adduits de chlorure de choline (toujours entourés en rouge), des pics supplémentaires. Il y a dans un premier temps, le pic au rapport m/z de 155 (entouré en bleu) qui se caractérise comme un adduit entre une molécule d'urée et un chlorure. Dans un second temps, les pics entourés en vert sur la figure sont identifiés comme des adduits entre des molécules d'urée, des molécules de chlorure de choline et un chlorure. Des calculs de masses précises confirment qu'il s'agit ici d'assemblages non covalents caractéristiques de DES [10]. Ces conformations possèdent des structures légèrement différentes. Elles peuvent être composées d'une ou de deux molécules d'urée associées avec un nombre croissant de molécules de chlorures de choline et d'un chlorure. Le **Tableau 3.1** regroupe les compositions élémentaires et les formules brutes de quelques-uns des ions identifiés. Il y a par exemple les ions m/z 234 ($[U + ChCl + Cl]^-$) et m/z 373 ($[U + 2ChCl + Cl]^-$) qui ont été mis en avant, *via* des expériences de dissociation des ions induites par collision interne (processus CID), comme les ions du DES $[ChCl/U]$ les plus stables en phase gaz [10].

Tableau 3.1. Résultats des mesures de masses précises réalisées à partir du spectre de masse de $[ChCl/U]$ obtenu par CSI négatif. Les couleurs rouge, verte et bleue permettent de classer les ions en trois populations respectivement $[nChCl + Cl]^-$, $[U + nChCl + Cl]^-$, $[nU + Cl]^-$, avec n compris entre 1 et 5.

m/z	Formule brute proposée	Structure	Masse précise	Erreur (ppm)
155,0336	$C_2H_8O_2N_4Cl$	$[2U + Cl]^-$	155,0336	0
174,0438	$C_5H_{14}ONCl_2$	$[ChCl + Cl]^-$	174,0452	-8,0
234,0767	$C_6H_{18}O_2N_3Cl_2$	$[U + ChCl + Cl]^-$	234,0776	-3,8
294,1013	$C_7H_{22}O_3N_5Cl_2$	$[2U + ChCl + Cl]^-$	294,1010	1,0
313,1202	$C_{10}H_{28}O_2N_2Cl_3$	$[2ChCl + Cl]^-$	313,1216	-4,5
373,1531	$C_{11}H_{32}O_3N_4Cl_3$	$[U + 2ChCl + Cl]^-$	373,1540	-2,4
452,2000	$C_{15}H_{42}O_3N_3Cl_4$	$[3ChCl + Cl]^-$	452,1980	4,4
512,2305	$C_{16}H_{46}O_4N_5Cl_4$	$[U + 3ChCl + Cl]^-$	512,2304	0,2
591,2733	$C_{20}H_{56}O_4N_4Cl_5$	$[4ChCl + Cl]^-$	591,2744	-1,9
651,3036	$C_{19}H_{60}O_5N_6Cl_5$	$[U + 4ChCl + Cl]^-$	651,3068	-4,9

Des calculs théoriques ont finalement permis d'identifier les interactions principales permettant la formation de tels réseaux. D'après la **Figure 3.2**, présentant les géométries optimales des structures des deux ions cités ci-dessus, ce sont les ions chlorures qui, en interagissant préférentiellement par des interactions électrostatiques à la fois avec la (les) molécule(s) de choline(s) et les urées présentes dans le réseau, permettent l'existence de ces conformations. Notons que l'optimisation des géométries n'a pas conduit à modéliser des structures impliquant une interaction directe entre une molécule de choline et une urée.

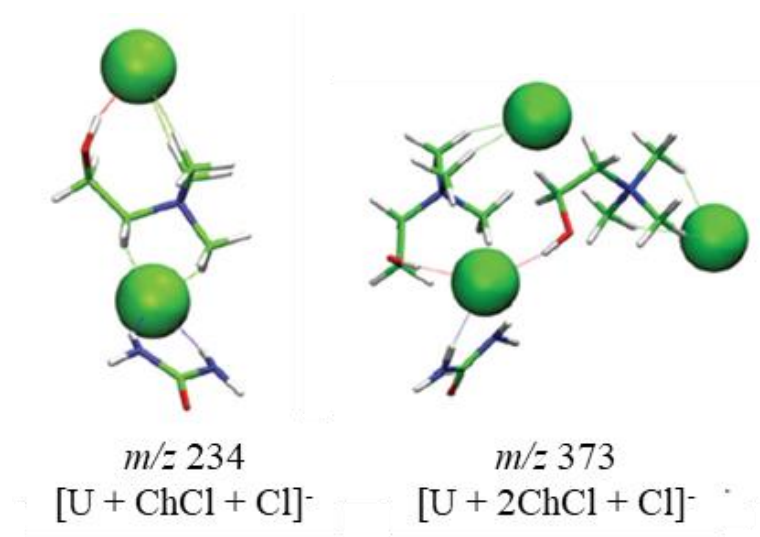


Figure 3.2. Géométries optimales des ions m/z 234 et 373 obtenues par modélisation théorique [10].

Cette étude a mis en évidence la capacité de l'ionisation cold-spray à caractériser des assemblages complexes tels que les DES. La question est maintenant de comprendre les raisons qui peuvent expliquer ce phénomène. C'est pourquoi ce chapitre s'organise suivant quatre grands axes. Dans une première partie, l'évaluation de l'énergie interne des ions en mode ESI et CSI est effectuée. L'objectif est d'extraire des paramètres de type thermique (énergie interne ou température des ions) afin de disposer d'un critère de comparaison entre les modes ESI et CSI qui pourrait rendre compte des différences observées entre les deux modes d'ionisation lors de l'analyse des DES. L'influence du choix du solvant sur l'énergie interne des ions sera également étudiée. Une seconde partie se concentrera sur l'analyse et la caractérisation de deux DES ayant chacun comme donneur de liaison hydrogène, l'acide octanoïque. L'objectif de cette partie est de valider la méthode de caractérisation des DES par la spectrométrie de masse en mode CSI des DES, pour ensuite se concentrer sur les DES qui ont été choisis comme matériaux sensibles du capteur à développer. Dans le cas présent, ce sont trois DES de comportement structural équivalent, car possédant le même accepteur de liaison hydrogène : du chlorure de choline. Il s'agit des DES [ChCl/U] (1:2), [Chlorure de Choline/Thiourée] (1:1) (ou

[ChCl/ThU]) et [Chlorure de Choline/Glycérol] (1:1) (ou [ChCl/Gly]). Ces DES sont formés à partir d'un mélange entre des composés ajoutés à l'état solide et un sel (le chlorure de choline). Cela peut laisser présager certaines propriétés diélectriques intéressantes. Une troisième partie s'intéresse à la caractérisation et à l'évaluation de la stabilité en phase gaz de ces trois DES. Enfin, afin de finaliser cette étude de l'analyse des DES par spectrométrie de masse en mode CSI, une dernière partie se concentrera sur l'application de cette méthode pour la mise en évidence directe de la présence de DES naturels (ou NADES pour « Natural Deep Eutectic Solvent ») dans des organismes végétaux tels que les lichens. En effet, l'hypothèse de la formation de NADES dans des métabolites présents en concentrations importantes dans des organismes naturels a déjà été mentionnée dans la littérature [11, 12]. Les NADES peuvent former un milieu intermédiaire entre l'environnement aqueux de la cellule et les différentes phases lipidiques [13]. Ainsi, le choix des lichens s'est imposé à nous car ces composés, résultant d'une association entre un champignon et une algue verte ou une cyanobactérie [14], sont connus pour leur capacité de résilience face à des événements environnementaux sévères (températures extrêmes, dessiccation, radiations UV) [15]. Donc, en considérant que la tolérance de ces métabolites à la dessiccation serait liée à l'eau maintenue en interaction dans un milieu (caractérisé par de grandes quantités de composés peu hydrophiles), l'hypothèse de la formation d'un NADES dans les organismes lichéniques peut être retenue [16].

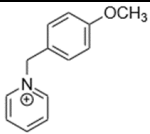
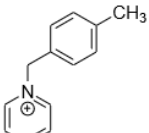
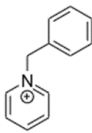
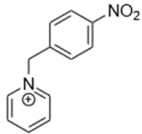
I. Matériels et Méthodes

1. Produits chimiques

a) Les ions thermomètres utilisés

Les ions thermomètres choisis pour l'étude des évaluations des énergies internes des ions sont quatre cations benzylpyridinium respectivement substitués par des groupements -OCH₃, -CH₃, -H ou -NO₂ en position *para*. Leurs caractéristiques sont regroupées dans le **Tableau 3.2**. Notons que les valeurs d'énergies critiques de réactions E_0 extraites de l'étude de Carpenter *et al.* et les énergies seuil d'apparition sont calculées à partir de la théorie RRKM sont données respectivement dans les colonnes 4 et 5 du tableau.

Tableau 3.2. Sels de benzylpyridinium substitués utilisés ainsi que leurs rapports m/z , leurs valeurs d'énergie critique de leur réaction de dissociation E_0 et leurs énergies seuil d'apparition E_{thr} .

Structure	Annotation	m/z	Energies critiques de réaction E_0 (eV)	Energies seuil d'apparition E_{thr} (eV)
	$p\text{-CH}_3\text{OBzPy}^+$	200	1,85	4,02
	$p\text{-CH}_3\text{BzPy}^+$	184	2,26	5,00
	BzPy^+	170	2,52	5,44
	$p\text{-NO}_2\text{BzPy}^+$	215	2,87	7,35

Ils ont été préalablement synthétisés par condensation du benzyle substitué avec de la pyridine. Les sels sont laissés à chauffer au reflux pendant quelques heures jusqu'à

précipitation. Une cristallisation est réalisée avec de l'éther diéthylique [17]. Les quatre cations sont ensuite dissous dans une solution d'acétonitrile ou de méthanol à une concentration de $5 \cdot 10^{-5}$ M. Les deux solutions sont injectées séparément dans la source d'ionisation du spectromètre de masse. Les spectres de masses obtenus sont visibles en **Annexe 1**

b) Les solvants eutectiques profonds analysés

Dans ce chapitre, différents solvants eutectiques profonds ont été analysés par spectrométrie de masse. Les deux premiers correspondent à des DES comportant de l'acide octanoïque en tant que donneur de liaison hydrogène. Le premier DES est issu d'un mélange entre une molécule de menthol (Men) et une molécule d'acide octanoïque (AcOcta) dans un ratio molaire (1:1) tandis que le second est issu d'un mélange entre une molécule de thymol (Thy) et une molécule d'acide octanoïque dans un ratio molaire (1:1). Les structures chimiques de ces différents composés sont présentées en **Figure 3.3**. Ces DES ont été fournis et synthétisés par le Docteur Ludovic Paquin de l'équipe Chimie Organique et Interfaces (COInt) de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR) (UMR 6226 - Université de Rennes).

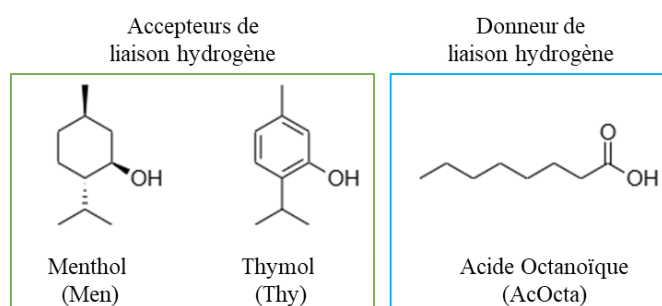


Figure 3.3. Structures chimiques des constituants des DES [Men/AcOcta] (1:1) et [Thy/AcOcta] (1:1).

Les trois autres DES possèdent le même accepteur de liaison hydrogène qui est un sel de chlorure de choline (ChCl). Il est mis en mélange avec deux molécules d'urée, une molécule de thiourée ou une molécule de glycérol pour former un DES. Les structures chimiques de ces composés sont représentées en **Figure 3.4**.

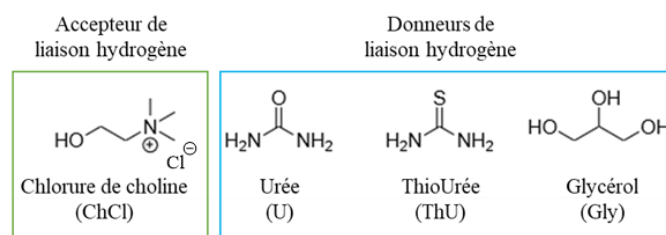


Figure 3.4. Structures chimiques des constituants des DES [ChCl/U] (1:2), [ChCl/ThU] (1:1) et [ChCl/Gly] (1:1).

Notons que ces produits chimiques ont tous été obtenus *via* la société Sigma-Aldrich avec une pureté supérieure à 99%. Les DES sont directement synthétisés en mélangeant ChCl avec un donneur de liaison hydrogène (U, ThU ou Gly en fonction du DES voulu) pendant 4 heures à la température de 65 °C. En fin de synthèse, le liquide obtenu est transparent, homogène et visqueux.

Les DES, après refroidissement, sont conservés à température ambiante et sont directement utilisés comme tels. Avec une micropipette à déplacement positif de la marque Gilson, un volume de 10 µL de DES est prélevé puis dilué dans 7 mL de méthanol avant qu'il soit analysé par spectrométrie de masse.

c) Les métabolites majeurs issus du lichen Evernia Prunastri

Le lichen sélectionné pour la mise en évidence de NADES est *Evernia prunastri*. La structure de ce lichen a déjà été décrite dans la littérature [18, 19, 20]. Les métabolites majeurs d'*Evernia prunastri* sélectionnés sont l'acide usnique et l'acide évernique. En effet, ils sont très répandus dans le thalle du lichen. Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec le Docteur Françoise Lohezic-Le Dévéhat et le Docteur Joël Boustie de l'équipe CORInt de l'ISCR (UMR 6226 – Université de Rennes). Ils ont directement extrait ces métabolites du lichen. Leurs structures chimiques sont représentées en **Figure 3.5**.

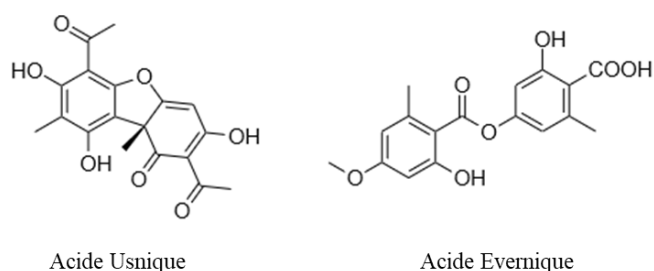


Figure 3.5. Structures chimiques de métabolites extraits d'*Evernia prunastri* : l'acide usnique et l'acide évernique.

Pour les analyses en ESI-MS et en CSI-MS, 0,01g d'acide usnique et d'acide évernique sont prélevés avec une microbalance de précision puis dilués dans la même solution de 7 mL d'acétonitrile mélangée à de l'eau marquée $^{18}\text{OH}_2$ dans un ratio (98:2). L'utilisation de l'eau lourde se justifie par le fait qu'il s'avère nécessaire de pouvoir faire la discrimination par spectrométrie de masse entre l'eau issue du solvant d'échantillonnage ou du spray et l'eau liée dans le NADES.

2. Spectromètres de masse utilisés

Les évaluations des énergies internes des ions produits en mode ESI et CSI, ont été réalisées grâce à l'utilisation d'un spectromètre de masse AccuTOF CS Jeol. Ce même spectromètre de masse, en mode CSI, est utilisé pour la caractérisation des DES et pour l'étude de la formation de NADES. De l'imagerie par spectrométrie de masse a également été réalisée sur le lichen *Evernia prunastri* via l'utilisation d'un spectromètre de masse XevoG2XS équipé d'une source DESI. Les analyseurs utilisés dans ces deux spectromètres de masse sont à chaque fois des analyseurs temps de vol (ou TOF pour « Time-Of-Flight »). Rappelons que les principes de fonctionnement de tous les dispositifs nommés ci-dessus sont préalablement décrits dans le Chapitre 2 de ce manuscrit.

a) Spectromètre de masse en mode d'ionisation electrospray et cold-spray

Le spectromètre de masse AccuTOF CS de la marque JEOL est équipé d'une source ESI qui peut être modifiée en source CSI par l'ajout d'une source d'azote liquide en amont du spectromètre de masse. Les sources peuvent fonctionner en mode négatif ou en mode positif. L'azote est utilisé à la fois comme gaz de nébulisation et comme gaz de séchage pour des débits respectivement de 1 et de 2 L.min⁻¹. En mode ESI, la température de la chambre de

désolvatation est de 230°C et le gaz de nébulisation y est introduit à température ambiante. Dans le cas de la source CSI, la température du gaz de nébulisation peut être fixée à -30 °C et la température de la chambre de désolvatation ne dépasse pas les 30 °C.

Les spectres de masse ont été enregistrés toutes les secondes pour une gamme de m/z comprise entre 50 et 1000 et une résolution de 6000 Da. Une première tension, appelé tension à l'orifice 1 (ou OR₁), correspond à une différence de potentiels (ou d.d.p.) entre les deux orifices de la zone de désolvatation (les orifices 1 et 2). Il s'agit d'un paramètre influençant la désolvatation et la fragmentation des ions. Une seconde tension, appelée tension à l'orifice 2 (ou OR₂), correspond à une d.d.p. entre OR₂ et le guide d'ions. Elle permet l'accélération des ions vers le guide d'ions. Les paramètres de réglage du spectromètre de masse étant différents en fonction de l'analyse effectuée, ils sont tous regroupés dans le **Tableau 3.3**.

Tableau 3.3. Paramètres de réglages du spectromètre de masse JEOL pour chaque type d'analyse réalisée. Sauf mention contraire, les valeurs indiquées sont valables pour les deux modes.

Analyses effectuées	Mode d'ionisation	Tension au capillaire (kV)	OR ₁ (V)	Ring Lens (V)	OR ₂ (V)	Peak Voltage (V)	Bias Voltage (V)
Evaluation de l'énergie interne	ESI et CSI positif	2,2	$30 \leq \text{OR}_1 \leq 100$ (en ESI) $60 \leq \text{OR}_1 \leq 120$ (en CSI) (Par pas de 5V)	15	5	700	32
Analyse de [Men/AcOcta]	ESI et CSI positif	1,5 (en ESI) 3,0 (en CSI)	20 (en ESI et en CSI)	15	5	1100	39
Analyse de [Thy/AcOcta]	CSI négatif	-2,2	-10 ou -50	-15	-5	900	-29
Analyses de [ChCl/U], [ChCl/ThU] et [ChCl/Gly]	CSI négatif	-2,2	$-10 \leq \text{OR}_1 \leq -60$ (Par pas de 10V)	-15	-5	1200	-29
Analyse de l'acide usnique et l'acide évernique	ESI et CSI négatif	-1,8 (en ESI) -2,2 (en CSI)	-30 (en ESI) -50 (en CSI)	-15	-5	750 (en ESI) 900 (en CSI)	-29

b) Spectromètre de masse en mode désorption et ionisation par electrospray

Les images chimiques par DESI en mode négatif sont réalisées avec un spectromètre de masse Water™ XEVO G2-XS QToF (pour « Quadrupole Time-Of-Flight »). Précisons qu'avant l'installation de la source DESI, une calibration de l'appareil en mode ESI est réalisée à partir d'une solution de formate de sodium. L'échantillon solide est positionné et collé sur une plaque en verre standard de microscopie (76mm*26mm) et la plaque est placée sur le porte échantillon motorisé de la source. La source DESI est orientée avec un angle α de 75° et est réglée en termes de position dans l'espace (x, y et z). Le gaz de nébulisation est de l'azote et est à environ 5 bars de pression. Le solvant utilisé est un mélange de méthanol et d'eau marquée $^{18}\text{OH}_2$ (98:2) avec 0,1% d'acide formique injecté dans la source via un pouce-seringue à un débit de $3 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. La température de la source DESI est maintenue à 120°C . La tension de capillaire est de -2kV et le cône d'entrée du spectromètre de masse est réglé à 30V . On définit la zone d'intérêt analytique et le pas de déplacement de l'échantillon à $100\mu\text{m}$ en X et en Y, aboutissant par conséquent à des pixels analytiques de $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$. Le temps d'acquisition de scan est de $1\text{s}/\text{scan}$. Le temps d'imagerie total est de 243 minutes. Le traitement des images est réalisé avec le logiciel de traitement Waters HDImaging.

3. Modélisations théoriques via le logiciel MassKinetics

Dans le cadre de l'évaluation de l'énergie interne des ions, des calculs théoriques de rendement de survie (ou SY pour « survival yield ») sont effectués avec le logiciel MassKinetics (Ver. 2.1.2.696) [21]. Ce logiciel peut simuler les processus que subissent les ions lorsqu'ils transitent dans les différentes parties du spectromètre de masse. Dans MassKinetics, un ion est caractérisé par son énergie interne (E_{int}) et son énergie cinétique. En effet, les probabilités de transitions entre les différents états d'énergies d'un ion sont liées aux énergies cinétiques et aux distributions d'énergie interne de l'ion. Quand la distribution d'énergie interne initiale est calculée à partir de l'équation 2.26, la composante thermique est basée sur le principe d'ergodicité en considérant que les états excités thermiques liés aux modes de vibration de l'ion peuvent tous être atteints.

Dans le cas présent, les modifications d'énergies cinétiques et d'énergies internes sont associées aux processus d'accélération des ions dans le champ électromagnétique et aux partitionnements de l'énergie dans les réactions de fragmentation. Ainsi, la constante de vitesse de fragmentation ($k^{i,j}(E_{\text{int}})$) d'un cation benzylpyridinium substitué pris à un état d'énergie interne donné (E_{int}) et produisant un fragment de benzylum substitué, se calcule avec

MassKinetics, dans le contexte de la théorie de l'état de transition et de la théorie Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM), tel que :

$$k^{i,j}(E_{int}) = \frac{\sigma N^\ddagger(E_{int} - E_0)}{h \rho(E_{int})} \quad (3.1)$$

Avec, σ la dégénérescence de la réaction, h la constante de Planck, $N^\ddagger(E_{int} - E_0)$ la somme des états (de l'état fondamental à l'état de transition ($E_{int}-E_0$) et $\rho(E_{int})$ la densité d'état de l'ion fragment à l'énergie E_{int} [22, 23, 24]. La densité d'état $\rho(E_{int})$ des cations benzylpyridinium substitués est calculée par une méthode de comptage direct avec l'algorithme de Beyze-Swinehart [25] en utilisant les fichiers de fréquences proposés par Carpenter *et al.* [26].

Dans le but de calculer la somme des états de transition, la fragmentation des ions thermomètres substitués est associé à un état de transition libre caractérisé par un facteur pré-exponentiel de type Arrhenius (Ape) de 10^{14} s^{-1} [17, 27, 28]. Le fichier de fréquences de l'état de transition a été construit à partir du fichier de fréquences de l'état fondamental de l'ion, en supprimant la fréquence correspondant à l'allongement de la liaison C-N ($1\ 200 \text{ cm}^{-1}$), considérée comme la coordonnée de la réaction, et en mettant à l'échelle d'autres fréquences (deux vers 800 cm^{-1} , deux près de 600 cm^{-1} et une proche de 100 cm^{-1}). L'objectif est d'atteindre une valeur de $\text{Log}(Ape)$ de 14. Finalement, les valeurs des énergies critiques ont été obtenues à l'aide des données proposées par Carpentier *et al.* en supposant qu'elles soient basées sur un clivage direct de la liaison C-N du cation benzylpyridinium substitué.

Avec MassKinetics, la séquence MS fixée pour la modélisation du comportement ionique dans le spectromètre de masse JEOL AccuTOF CS est la suivante : (1) l'ion est initialement considéré (avant tout processus d'accélération) avec une distribution thermique interne (**équation 2.26**), une température caractéristique donnée (T_{char}) et une énergie cinétique initiale ($E_c(0)$). (2) Le temps de vol de l'ion est de $144 \mu\text{s}$. Il est supposé tenir compte du comportement des ions dans la zone de désolvatation (considérée à la température de 353 K en ESI et de 303 K en CSI) et dans la zone comprise entre OR₂ et l'entrée de l'analyseur TOF. (3) L'ion subit une accélération électrostatique induite par une différence de potentiel de 7 kV, sur une distance de $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ m}$. (4) L'ion est détecté après une longueur de vol de 2 m dans l'analyseur TOF.

II. Etude des énergies internes des ions produits en mode d'ionisation electrospray et en mode d'ionisation cold-spray

Dans cette partie, afin de comprendre en quoi la source CSI est une méthode de choix pour l'analyse et la caractérisation des DES, des évaluations des énergies internes des ions produits en ESI et en CSI sont réalisées et comparées. Pour cela, comme présenté dans la partie VI du chapitre précédent, deux méthodes vont être utilisées.

La première, usuellement nommée « la méthode des dérivées sigmoïdes » est illustrée par la **Figure 3.6**. Les résultats issus des calculs RRKM menant aux courbes $\log [k(E_{\text{int}})]$ en fonction de E_{int} obtenues pour chaque ions thermomètre sont d'abord visibles en **Figure 3.6.a**. Les évolutions similaires de ces courbes permettent de confirmer que c'est bien le même état de transition qui a été pris en compte lors des réactions de fragmentation des ions thermomètres. Cette figure met également en évidence l'obtention des valeurs des énergies seuil (E_{thr}) des ions thermomètres obtenues à partir d'un $\log [k(E_{\text{int}})]$ de 4. En effet, la constante de vitesse de la réaction de fragmentation $k(E_{\text{int}})$ correspond à l'inverse du temps de séjour des ions dans le spectromètre de masse τ , qui a été choisi à 100 μs . La **Figure 3.6.b** présente les rendements de survie expérimentaux (SY_{exp}) obtenus en CSI-MS, pour quatre valeurs différentes de tension OR_1 (60 V, 70 V, 80 V et 90 V) et avec le méthanol comme solvant. Rappelons qu'il est habituel de rajouter des points fictifs, dont les valeurs en abscisse sont 0 et 1. Ils correspondent aux énergies pour lesquelles les ions parents sont totalement fragmentés ($E_{\text{thr}} = 0$) ou qu'aucune fragmentation n'a encore eu lieu ($E_{\text{thr}} = 1$). Finalement, la **Figure 3.6.c** montre les distributions d'énergie interne de forme gaussienne directement issues des courbes sigmoïdes de la **Figure 3.6.b** par dérivée telle que :

$$\frac{dy}{dx} = \frac{e^{-(x-x_0)/a}}{(e^{-(x-x_0)/a} + 1)} \quad (3.2)$$

C'est à partir des maximums de chaque gaussienne qu'il est possible d'extraire les valeurs d'énergies internes moyennes des ions pour chaque tension OR_1 .

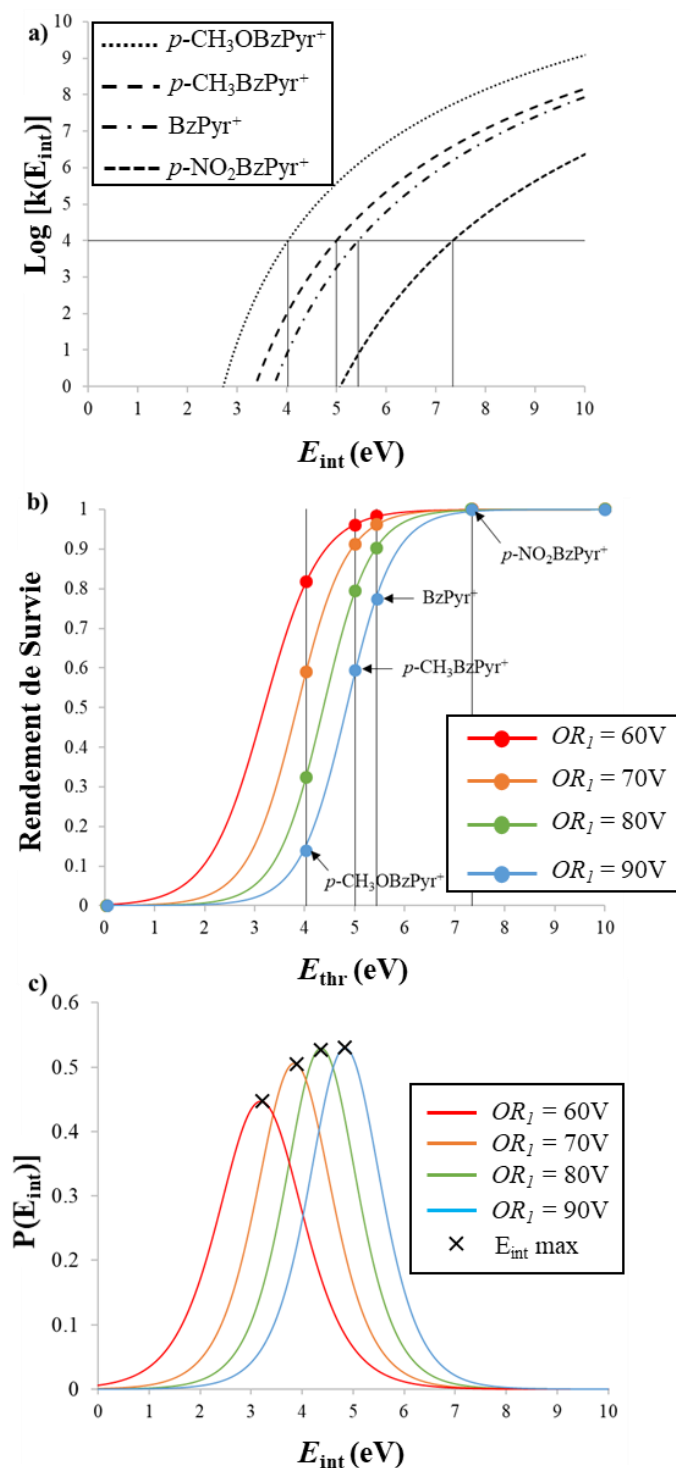


Figure 3.6. a) Logarithmes des constantes de vitesse $k(E_{int})$ des ions $p\text{-CH}_3\text{OBzPyr}^+$, $p\text{-CH}_3\text{BzPyr}^+$, BzPyr^+ et $p\text{-NO}_2\text{BzPyr}^+$ en fonction de E_{int} , b) Rendements de survie expérimentaux de $p\text{-CH}_3\text{OBzPyr}^+$, $p\text{-CH}_3\text{BzPyr}^+$, BzPyr^+ et $p\text{-NO}_2\text{BzPyr}^+$ obtenus par CSI pour différentes tensions OR_1 (60 V, 70 V, 80 V et 90 V) avec le méthanol en solvant et tracé en fonction de E_{thr} , c) Distributions d'énergie internes ($P(E_{int})$) obtenues par dérivation des courbes sigmoïdes issues de b pour différentes tensions OR_1 (60 V, 70 V, 80 V et 90 V).

Comme rapporté dans la littérature, il y a une corrélation linéaire entre les valeurs d'énergies internes moyennes et les valeurs de tension OR_1 [29, 30]. Les **Figures 3.7.a** et **3.7.b** représentent respectivement les évolutions des énergies internes moyennes en fonction de la tension de OR_1 lorsque les analyses ont été faites avec de l'acétonitrile ou du méthanol. Le premier point à noter est que les pentes des droites issues des régressions linéaires (voir les équations sur la **Figure 3.7**) sont quasiment identiques (une différence de 10% est observée dans le cas de l'acétonitrile). Cela peut suggérer que les phénomènes de collisions dans la chambre de désolvatation sont les mêmes en mode ESI et en mode CSI. Autrement dit, l'accumulation d'énergie interne dans les ions présents dans la zone de désolvatation durant l'augmentation de la tension appliquée, est la même quel que soit le mode d'ionisation.

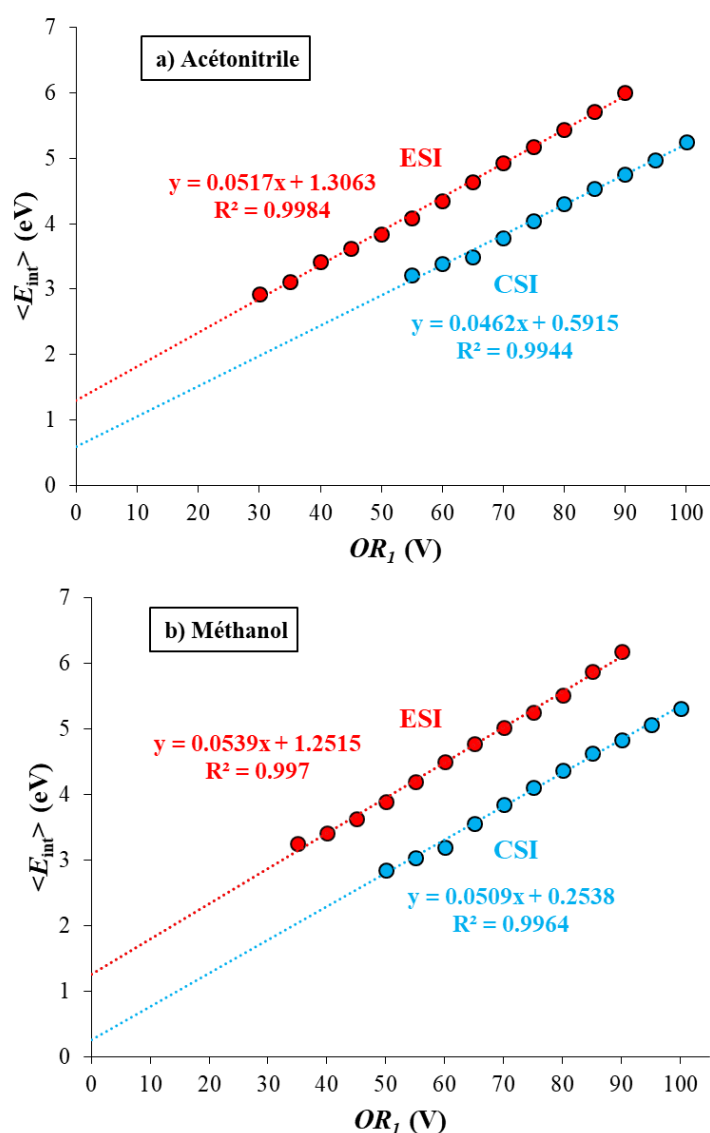


Figure 3.7. Energie interne moyenne issue des courbes de $P(E_{int})$ en fonction de la tension OR_1 en ESI et en CSI avec pour solvant a) l'acétonitrile b) le méthanol.

Les extrapolations à la valeur 0 de tension OR₁, déduites à partir des équations des régressions linéaires, permettent d'obtenir des d'énergies internes moyennes à tension zéro, notées $\langle E_{\text{int}}(0V) \rangle$. Leurs valeurs sont reportées dans la seconde colonne du **Tableau 3.4** qui regroupe également les températures vibrationnelles à la valeur zéro ($T_{\text{vib}}(0V)$) de chaque ions thermomètre ainsi que les températures vibrationnelles moyennes ($\langle T_{\text{vib}}(0V) \rangle$) en mode ESI et en mode CSI avec l'acétonitrile (CH₃CN) et le méthanol (CH₃OH) comme solvant.

Tableau 3.4. Energies internes moyennes à tension zéro $\langle E_{\text{int}}(0V) \rangle$ menant aux températures vibrationnelles $T_{\text{vib}}(0V)$ à tension zéro de chaque cation benzylpyridinium substitué puis aux températures vibrationnelles moyennes $\langle T_{\text{vib}}(0V) \rangle$ dans le cas de l'électrospray et du cold-spray avec l'acétonitrile ou le méthanol comme solvant.

Solvant	Mode d'ionisation	$\langle E_{\text{int}}(0V) \rangle$ (eV)	$T_{\text{vib}}(0V)$ des ions RBzPyr ⁺ (K)				$\langle T_{\text{vib}}(0V) \rangle$ (K)
			R = <i>p</i> -OCH ₃	R = <i>p</i> -CH ₃	R = H	R = <i>p</i> -NO ₂	
CH ₃ CN	ESI	1,31	637	657	709	644	662
	CSI	0,59	430	445	483	433	448
CH ₃ OH	ESI	1,25	623	643	693	630	647
	CSI	0,25	287	298	330	287	300

Notons que les valeurs de $\langle E_{\text{int}}(0V) \rangle$ sont plus faibles en CSI (0,59 eV et 0,25 eV) qu'en ESI (1,31 eV et 1,25 eV). On pouvait s'attendre à cette observation en considérant, en première approximation, qu'une partie de l'énergie interne initiale des ions émis en phase gazeuse à partir des gouttelettes chargées, serait due à la température de la phase liquide et de la source. En conséquence, même si les ions gazeux produits par CSI-MS ont une énergie interne plus faible que ceux produits par ESI-MS, il apparaît que cette différence ne se compense pas par le réchauffement que les ions subissent dans la zone de désolvation lors de l'augmentation de l'énergie de collision.

L'extrapolation des énergies internes moyennes à valeur de tension zéro permet l'extraction d'un paramètre de température, $T_{\text{vib}}(0V)$, grâce à l'utilisation de l'équation d'Einstein présentée dans le chapitre précédent (**équation 2.27**). Dans le cas présent, les paramètres $\langle E_{\text{int}} \rangle$ et T sont respectivement remplacés par $\langle E_{\text{int}}(0V) \rangle$ et $T_{\text{vib}}(0V)$ tels que :

$$\langle E_{\text{int}}(0V) \rangle = \sum_{i=1}^s \frac{h\nu_i}{\exp\left(\frac{h\nu_i}{k_B T_{\text{vib}}(0V)}\right) - 1} \quad (3.3)$$

Avec, pour rappel, h la constante de Planck, k_B la constante de Boltzmann et ν_i les fréquences vibrationnelles des ions. Les valeurs de $T_{\text{vib}}(0V)$ regroupées dans le **Tableau 3.4**, sont calculées pour chaque ion thermomètre à partir de leur propre fichier de fréquences. Notons que ce paramètre de température reflète la répartition statistique d'une quantité donnée d'énergie interne qui se répartit dans tous les modes de vibration des ions. Dans ce contexte, les fréquences vibrationnelles les plus faibles (inférieures à 800 cm^{-1}) contribuent le plus à l'énergie interne des ions [31]. Par exemple, une même valeur de $\langle E_{\text{int}}(0V) \rangle$ mène à une température plus élevée dans le cas de l'ion BzPyr^+ . Cela est dû à son fichier de fréquences qui contient le nombre le plus bas de faibles fréquences vibratoires parmi un nombre inférieur d'oscillateurs.

Finalement, les $\langle T_{\text{vib}}(0V) \rangle$ sont calculées à partir des différentes valeurs de $T_{\text{vib}}(0V)$ et reportées dans la dernière colonne du **Tableau 3.4**. Précisons que ces valeurs moyennes ne sont pas associées à un intervalle de confiance puisque les différences sont liées à des erreurs systématiques plutôt qu'à des erreurs aléatoires. En explorant les valeurs regroupées dans le **Tableau 3.4**, on peut proposer que, quand la source ESI est remplacée par la source CSI, la température des ions transférés en phase gazeuse passe de 662 K à 448 K lorsque le solvant est l'acétonitrile et de 647 K à 300 K avec le méthanol. Le point important qui en découle ici est que même s'il ne semble ne pas y avoir d'effet de solvant lorsque la source utilisée est l'ESI, l'utilisation du méthanol au lieu de l'acétonitrile en tant que solvant, abaisse de 150 K le paramètre de température lors de l'utilisation d'une source CSI.

Ces premiers résultats vont être comparés à ceux issus d'une seconde méthode de détermination des énergies internes. Dans le but d'évaluer l'énergie thermique des ions produits par ESI-MS et par CSI-MS *via* la seconde méthode, dite « méthode des températures caractéristiques », deux ions thermomètres sont utilisés. Il s'agit des cations $p\text{-CH}_3\text{BzPyr}^+$ et BzPyr^+ . Leurs SY_{exp} sont comparés à leurs rendements de survie théoriques ($SY_{\text{théo}}$) calculés avec MassKinetics. Dans cette méthode, c'est la température caractéristique (T_{char}) qui est utilisée comme paramètre d'ajustement permettant la comparaison entre les données expérimentales et les résultats modélisés. Comme montré sur la **Figure 3.8** et la **Figure 3.9**, les SY_{exp} et les $SY_{\text{théo}}$ sont tracés en fonction de la tension OR_1 , avec respectivement, l'acétonitrile ou le méthanol comme solvant.

La comparaison des SY_{exp} et des $SY_{\text{théo}}$ présentés sur la **Figure 3.8** et la **Figure 3.9** montre qu'en utilisant T_{char} comme paramètre d'ajustement, les différences entre les données

expérimentales et les données théoriques sont quasiment inexistantes. De plus, les formes sigmoïdales des courbes expérimentales et théoriques obtenues dans les cas de $p\text{-CH}_3\text{BzPyr}^+$ et de BzPyr^+ sont similaires, quel que soit le mode d'ionisation ou le solvant utilisé. Cela prouve que les conditions d'activation des ions dans la source-CID sont les mêmes en mode ESI ou en mode CSI. Notons également que les valeurs des SY_{exp} et des $SY_{\text{théo}}$ des deux ions thermomètres sont plus importants en mode CSI qu'en mode ESI. En outre, il est observé que, ces SY n'atteignent jamais la valeur 0 en mode CSI, malgré une tension OR_1 élevé (> 120 V).

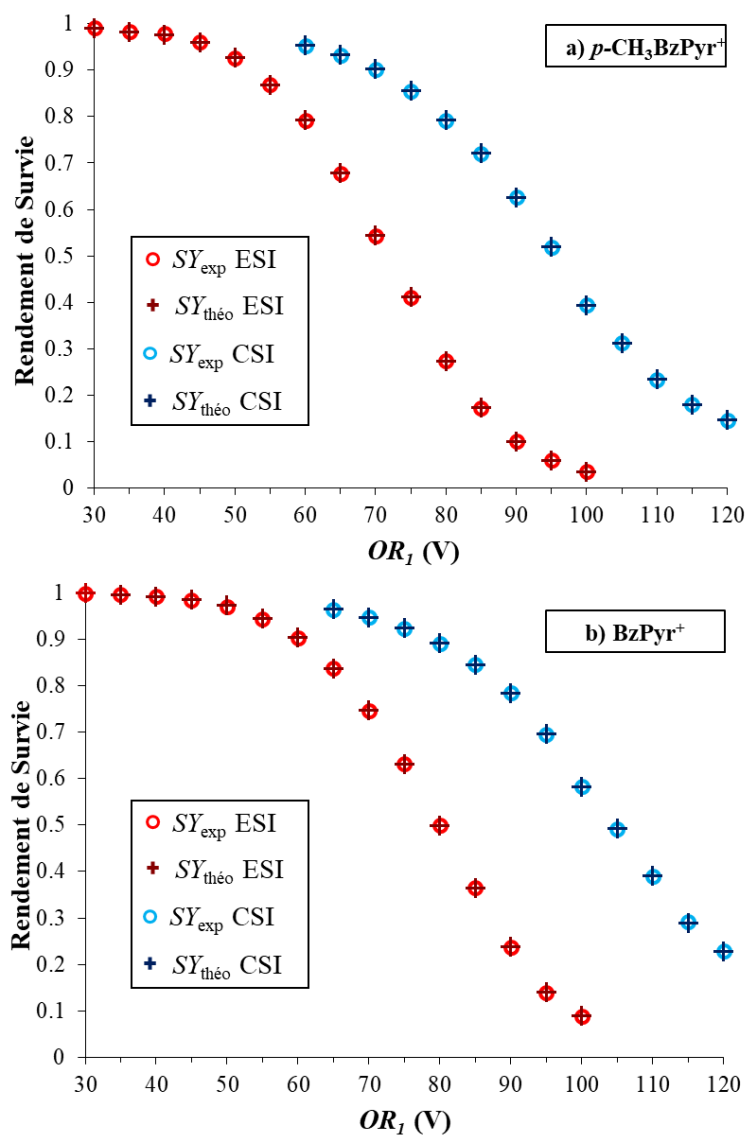


Figure 3.8. Rendements de survie expérimentaux mesurés en ESI et en CSI et rendements de survie théoriques calculés à partir des valeurs de T_{char} pour les ions thermomètres a) $p\text{-CH}_3\text{BzPyr}^+$ et b) BzPyr^+ en fonction de la tension OR_1 , avec l'acétonitrile comme solvant.

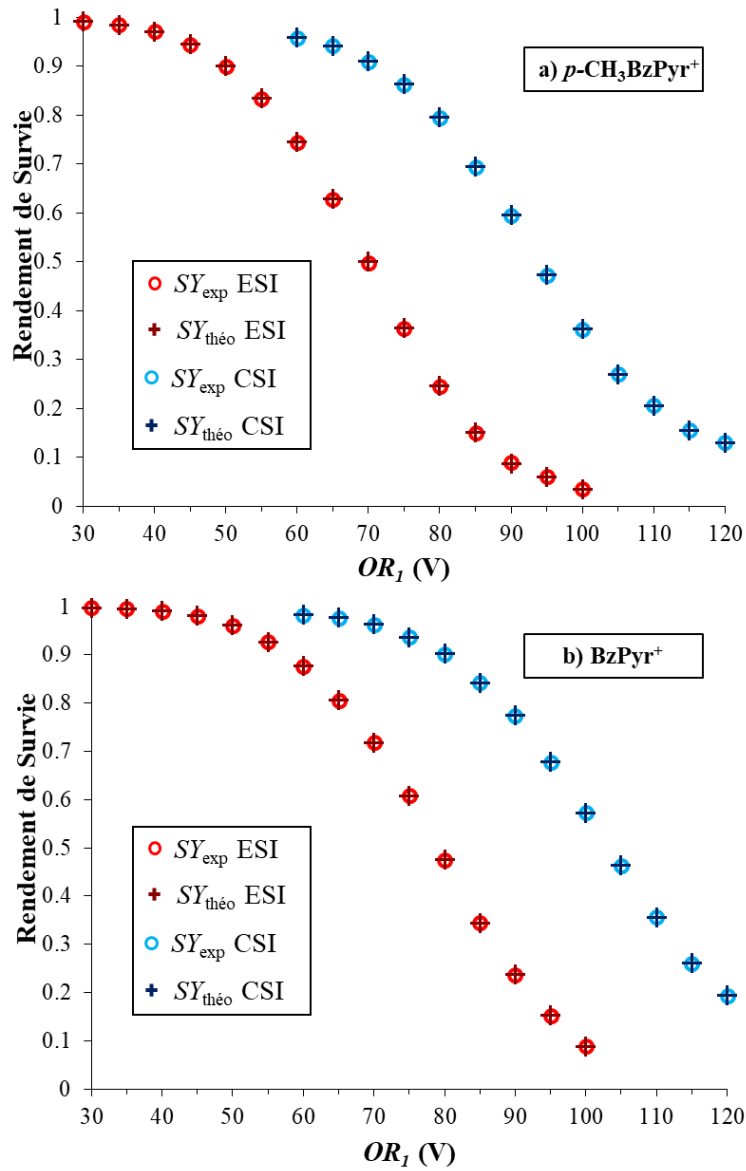


Figure 3.9. Rendements de survie expérimentaux mesurés en ESI et en CSI et rendements de survie théoriques calculés à partir des valeurs de T_{char} pour les ions thermomètres a) $p\text{-CH}_3\text{BzPyr}^+$ et b) BzPyr^+ en fonction de la tension OR_1 , avec le méthanol comme solvant.

Toutes les valeurs de T_{char} utilisées pour les calculs des $SY_{\text{théo}}$ sont converties en valeurs d'énergie thermique moyenne ($\langle E_{\text{therm}} \rangle$) via l'équation 2.27, où cette fois les paramètres $\langle E_{\text{int}} \rangle$ et T sont remplacés par les paramètres $\langle E_{\text{therm}} \rangle$ et T_{char} tels que :

$$\langle E_{\text{therm}} \rangle = \sum_{i=1}^s \frac{h\nu_i}{\exp\left(\frac{h\nu_i}{k_B T_{\text{char}}}\right) - 1} \quad (3.4)$$

Notons que dans ce cas, c'est le paramètre $\langle E_{\text{therm}} \rangle$ qui est préféré à $\langle E_{\text{int}} \rangle$, car la méthode des températures caractéristiques se base sur l'équilibre thermique des ions gazeux.

Ainsi, les évolutions de $\langle E_{\text{therm}} \rangle$ en fonction de la tension OR_1 en ESI et en CSI pour les ions thermomètres $p\text{-CH}_3\text{BzPyr}^+$ et BzPyr^+ , sont regroupées en **Figure 3.10** et en **Figure 3.11**, où les solvants utilisés sont respectivement l'acétonitrile ou le méthanol.

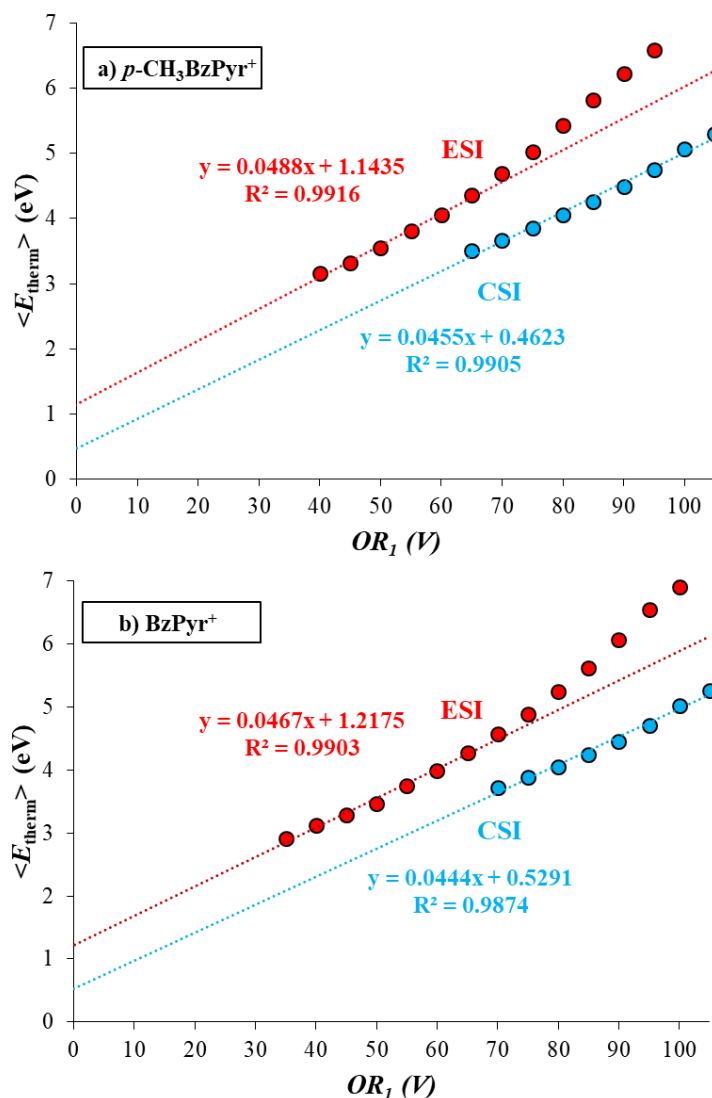


Figure 3.10. Valeurs d'énergie thermique $\langle E_{\text{therm}} \rangle$ obtenues en ESI et en CSI pour les cations a) $p\text{-CH}_3\text{BzPyr}^+$ et b) BzPyr^+ en fonction de la tension OR_1 avec l'acétonitrile utilisé comme solvant.

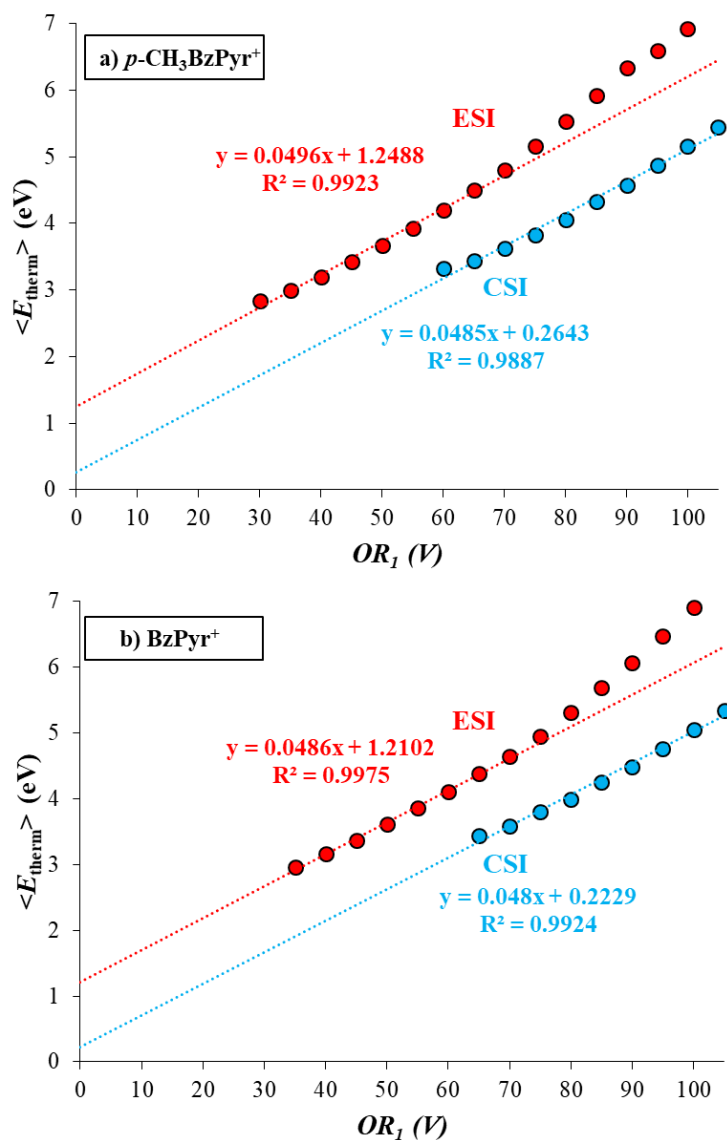


Figure 3.11. Valeurs d'énergie thermique $\langle E_{\text{therm}} \rangle$ obtenues en ESI et en CSI pour les cations a) $p\text{-CH}_3\text{BzPyr}^+$ et b) BzPyr^+ en fonction de la tension OR_1 avec le méthanol utilisé comme solvant.

Nous observons que dans le cas du mode CSI, une corrélation linéaire est observée entre les valeurs de $\langle E_{\text{therm}} \rangle$ et la tension OR_1 sur toute la gamme de tension testée ($65 \text{ V} \leq OR_1 \leq 105 \text{ V}$). En revanche, dans le cas du mode ESI, seules les premières données peuvent être considérées comme suivant une évolution linéaire ($35 \text{ V} \leq OR_1 \leq 65 \text{ V}$). Or, dans le cas des énergies internes extraites de la méthode des dérivées sigmoïdes, des régressions linéaires ont pu être déduites des données expérimentales, quel que soit le mode d'ionisation (**Figure 3.7**). Cette différence de linéarité entre les deux méthodes peut s'expliquer par le fait que, l'une des hypothèses permettant l'utilisation de la méthode des dérivées sigmoïdes est que l'énergie interne des ions thermomètres se concentre essentiellement dans l'énergie seuil d'apparition de l'ion fragment. Dans le cas des modélisations réalisées avec MassKinetics, tous les modes de

vibration des deux cations $p\text{-CH}_3\text{BzPyr}^+$ et BzPyr^+ sont impliqués dans la répartition des quanta d'énergie qui contribuent à la distribution d'énergie thermique associée à T_{char} . Par conséquent, avec l'augmentation de l'énergie due aux collisions, une partie de l'énergie interne se dissipe dans des oscillateurs autres que ceux impliqués dans la coordonnée de la réaction. C'est pourquoi, pour s'affranchir de ce phénomène, seules les données expérimentales avec des valeurs d' OR_1 faibles ou moyennes seront prises en comptes dans le calcul des régressions linéaires. De ce fait, les pentes des droites extraites des régressions linéaires calculées à partir des données de la **Figure 3.10** et de la **Figure 3.11** sont considérées comme identiques. Cela permet de confirmer que l'énergie thermique transférée, correspondant à la variation de $\langle E_{\text{therm}} \rangle$ entre deux valeurs d'énergie de collision (c'est-à-dire deux valeurs de tension OR_1 différentes), est la même en ESI et en CSI. Ainsi, les températures imposées par le spectromètre de masse à OR_1 (353 K en ESI et 303 K en CSI) peuvent être considérées sans effet sur le chauffage des ions après leur transfert en phase gaz. De la même manière qu'avec la méthode des dérivées sigmoïdes, des extrapolations à 0 V sont réalisées afin d'extraire des valeurs d'énergies thermiques moyennes à tension zéro $\langle E_{\text{therm}}(0\text{V}) \rangle$. Ces valeurs sont reportées dans le **Tableau 3.5** qui regroupe également les températures caractéristiques à tension zéro ($T_{\text{char}}(0\text{V})$) des cations $p\text{-CH}_3\text{BzPyr}^+$ et BzPyr^+ ainsi que les températures caractéristiques moyennes $\langle T_{\text{char}}(0\text{V}) \rangle$ en mode ESI et en mode CSI avec l'acétonitrile (CH_3CN) ou le méthanol (CH_3OH) comme solvant.

Tableau 3.5. Energies thermiques moyennes à tension zéro $\langle E_{\text{therm}}(0\text{V}) \rangle$ menant aux températures caractéristiques $T_{\text{char}}(0\text{V})$ des cations $p\text{-CH}_3\text{BzPyr}^+$ et BzPyr^+ puis aux températures caractéristiques moyennes $\langle T_{\text{vib}}(0\text{V}) \rangle$ dans le cas de l'electrospray et du cold-spray avec l'acétonitrile ou le méthanol comme solvants.

Solvant	Mode d'ionisation	$p\text{-CH}_3\text{BzPyr}^+$		BzPyr^+		$\langle T_{\text{char}}(0\text{V}) \rangle$ (K)
		$\langle E_{\text{therm}}(0\text{V}) \rangle$ (eV)	$T_{\text{char}}(0\text{V})$ (K)	$\langle E_{\text{therm}}(0\text{V}) \rangle$ (eV)	$T_{\text{char}}(0\text{V})$ (K)	
CH_3CN	ESI	1,14	614	1,22	684	649
	CSI	0,46	393	0,53	422	407
CH_3OH	ESI	1,25	642	1,21	681	661
	CSI	0,26	304	0,22	311	307

Notons, tout d'abord, que les valeurs $\langle E_{\text{therm}}(0\text{V}) \rangle$ visibles dans les troisièmes et cinquièmes colonnes du **Tableau 3.5** sont comparables aux valeurs de $\langle E_{\text{int}}(0\text{V}) \rangle$ montrées

dans la troisième colonne du **Tableau 3.4**. Ainsi, la méthode des dérivées sigmoïdes et la méthode des températures caractéristiques permettent toutes deux d'évaluer un effet de refroidissement comparable lorsqu'une source electrospray est remplacée par une source cold-spray. Cela permet aussi de confirmer que le temps de séjour de 100 μs choisi pour le calcul des énergies seuil d'apparition et le temps de réaction de 144 μs sélectionné pour le calcul des $SY_{\text{théo}}$ permettent l'obtention de résultats similaires.

Des températures caractéristiques à valeur de tension zéro ($T_{\text{char}}(0V)$) peuvent également être calculées à partir des valeurs de $\langle E_{\text{therm}}(0V) \rangle$ en appliquant une nouvelle fois l'équation 2.27, telle que :

$$\langle E_{\text{therm}}(0V) \rangle = \sum_{i=1}^s \frac{hv_i}{\exp\left(\frac{hv_i}{k_B T_{\text{char}}(0V)}\right) - 1} \quad (3.5)$$

Les paramètres $T_{\text{char}}(0V)$ extraits permettent le calcul direct des températures caractéristiques moyennes au tension zéro ($\langle T_{\text{char}}(0V) \rangle$) pour chaque solvant et chaque mode d'ionisation. Les valeurs ainsi obtenues sont notées dans la dernière colonne du **Tableau 3.5**. Dans le cas de la source ESI, les valeurs de 649 K et de 661 K sont observées lorsque les solvants utilisés sont respectivement l'acétonitrile ou le méthanol. Ces valeurs sont bien comprises entre 600 K et 800 K comme indiqué dans la littérature pour d'autres sources ESI [29, 32]. Notons que les $\langle T_{\text{char}}(0V) \rangle$ sont également comparables aux valeurs de $\langle T_{\text{vib}}(0V) \rangle$ calculées avec la méthode des sigmoïdes dérivées (**Tableau 3.4**).

Dans le cas de la source CSI, le choix du solvant semble avoir un impact sur les énergies internes des ions. En effet, lorsque l'acétonitrile est utilisé comme solvant, l'effet de refroidissement entre la source ESI et la source CSI est de 207 K contre 354 K dans le cas du méthanol. De plus, il convient de noter que lorsque le solvant utilisé est le méthanol, la température caractéristique moyenne à tension zéro des ions est quasiment identique à la température imposée à l'orifice 1 (voir partie I .2.a.). Cette observation peut s'expliquer avec la théorie de Takàts *et al.* qui suggère que $\langle T_{\text{char}}(0V) \rangle$ correspond à la température des ions lorsqu'ils sont émis en phase gaz à partir de la dernière gouttelette chargée (c'est-à-dire juste avant l'entrée de OR₁) [32]. Or, un effet de solvant a déjà été mis en évidence dans une étude précédente, où l'énergie interne des ions a été évaluée à partir de solutions contenant de l'acétonitrile, du méthanol ou du glycérol [33]. Les résultats ont montré que les valeurs d'énergies internes des ions benzylpyridinium sont bien plus élevées lorsque le solvant utilisé est le glycérol. Cela est dû au fait que le glycérol ne se dissipe pas complètement lors de la

phase d'évaporation des solvants. L'énergie issue des frictions entre les gouttelettes résiduelles et le gaz ne se dissipe pas en chaleur d'évaporation du solvant mais se convertie en énergie interne. Comme montré dans le **Tableau 3.6**, qui regroupe les tensions de surface de l'acétonitrile, du méthanol et du glycérol aux températures de 328,15 K et 293,15 K, c'est la haute tension de surface du glycérol qui peut conduire à ce phénomène.

Ainsi, dans le cadre du mode d'ionisation CSI, les effets de refroidissement peuvent ne pas être seulement attribués à une plus faible température du gaz de nébulisation mais également à la tension de surface du solvant utilisé. En effet, comme montré dans le **Tableau 3.6**, il apparaît que la tension de surface de l'acétonitrile augmente plus que celle du méthanol à basse température. En considérant qu'en mode d'ionisation cold-spray, la température du gaz de nébulisation peut atteindre des valeurs de -30° C à -40° C, l'influence du solvant dans l'effet de refroidissement des ions gazeux peut être attribuée à une tension superficielle de l'acétonitrile bien supérieure par rapport à celle du méthanol pour ces températures. Le processus d'évaporation conduisant à la réduction de la taille des gouttelettes chargées, est supposé être activé par frictions avec le gaz environnant. Cette énergie doit normalement être dissipée lors de l'évaporation du solvant. Or, quand la tension de surface du solvant devient trop importante, l'évaporation n'a pas lieu en totalité. L'énergie non dissipée se convertie en énergie interne des gouttelettes chargées puis en énergie interne des ions transférés dans la phase gazeuse.

Tableau 3.6. Tension de surface de l'acétonitrile du méthanol et du glycérol en fonction de la température.

Solvant	Température (K)	Tension de surface γ (N.m ⁻¹)
Acétonitrile	328,15	23,82 [34]
	293,15	29,30 [35]
Méthanol	328,15	20,14 [35]
	293,15	22,61 [35]
Glycérol	293,15	63,40 [35]

III. Application de la méthode d'ionisation cold-spray pour l'analyse des solvants eutectiques profonds composés d'acide octanoïque

Comme montré dans ce début de chapitre, le mode CSI est une méthode de choix pour la caractérisation structurale en phase gaz des solvants eutectiques profonds. L'explication provient du fait qu'une source d'ionisation froide comme le mode CSI a tendance à former des ions avec des énergies internes plus faibles par rapport à ceux obtenus en mode ESI. Cela favorise ainsi la formation d'entités ioniques gazeuses associées par interactions non covalentes (liaisons hydrogène, interactions électrostatiques) [36, 37, 38]. Cette partie a pour but de confirmer le choix de cette méthode pour la caractérisation structurale des DES *via* l'analyse de certains d'entre eux par CSI-MS en mode positif ou négatif en fonction de la structure des constituants qui les composent. Cette première partie se concentrera sur l'analyse de DES dont la composition est basée sur l'acide octanoïque.

1. Analyse du solvant eutectique profond [Menthol/Acide Octanoïque] (1 :1) en mode d'ionisation cold-spray positif

Le DES [Menthol/Acide Octanoïque] (abrégé en [Men/AcOcta]) solubilisé dans le méthanol a été analysé en mode ESI et CSI positif avec une tension OR_1 de 20 V. Les spectres de masses obtenus sont représentés en **Figure 3.12**. Ainsi, le spectre de masse visible sur la **Figure 3.12.a** obtenu par ESI-MS met en évidence trois pics. Afin d'identifier tous les pics observés, nous procédons comme suit. Les rapports m/z retenus mènent à l'obtention d'une formule brute probable, en considérant la réactivité et les voies de fragmentations hypothétiques des composés analysés. Des calculs de masses précises sont alors effectués à partir des compositions élémentaires envisagées. Dans notre cas, l'identification sera considérée comme valide pour une différence entre la masse précise et le rapport m/z mesuré inférieure à 10 ppm. Le **Tableau 3.7** regroupe les rapports m/z des pics observés sur le spectre ESI ainsi que leur composition élémentaire et les calculs de masses précises effectués. Notons que c'est ce même procédé qui est effectué lors de l'identification de tous les autres spectres de masse de ce chapitre. Le premier pic observé a un rapport m/z de 309. Cela correspond à un ester, issu de la réaction d'estérification entre le Men et l'AcOcta (cette molécule sera notée Men/AcOcta_{ester}), et formant un adduit avec du sodium. Le mécanisme d'estérification qui a lieu entre Men et AcOcta en milieu acide est présenté en **Figure 3.13**. Ce phénomène d'estérification des constituants d'un DES, lors d'analyses en mode ESI positif, a également été observé dans les travaux de Florindo *et al.* où l'analyse ESI-MS du DES formé à partir du

chlorure de choline et de l'acide glutarique a mené à l'identification d'un ester issu des deux composés. [39]. Les pics de rapports m/z 587 et 869 sont respectivement des adduits entre deux et trois molécules Men/AcOcta_{ester} avec un sodium. Ces entités, bien que formées à partir de menthol et d'acide octanoïque, ne peuvent être caractérisées comme des DES, car aucune interaction non covalente ne rentre en jeu dans cette structure. Ainsi, cette analyse prouve une nouvelle fois que la caractérisation des DES en phase gaz n'est pas envisageable par ESI-MS.

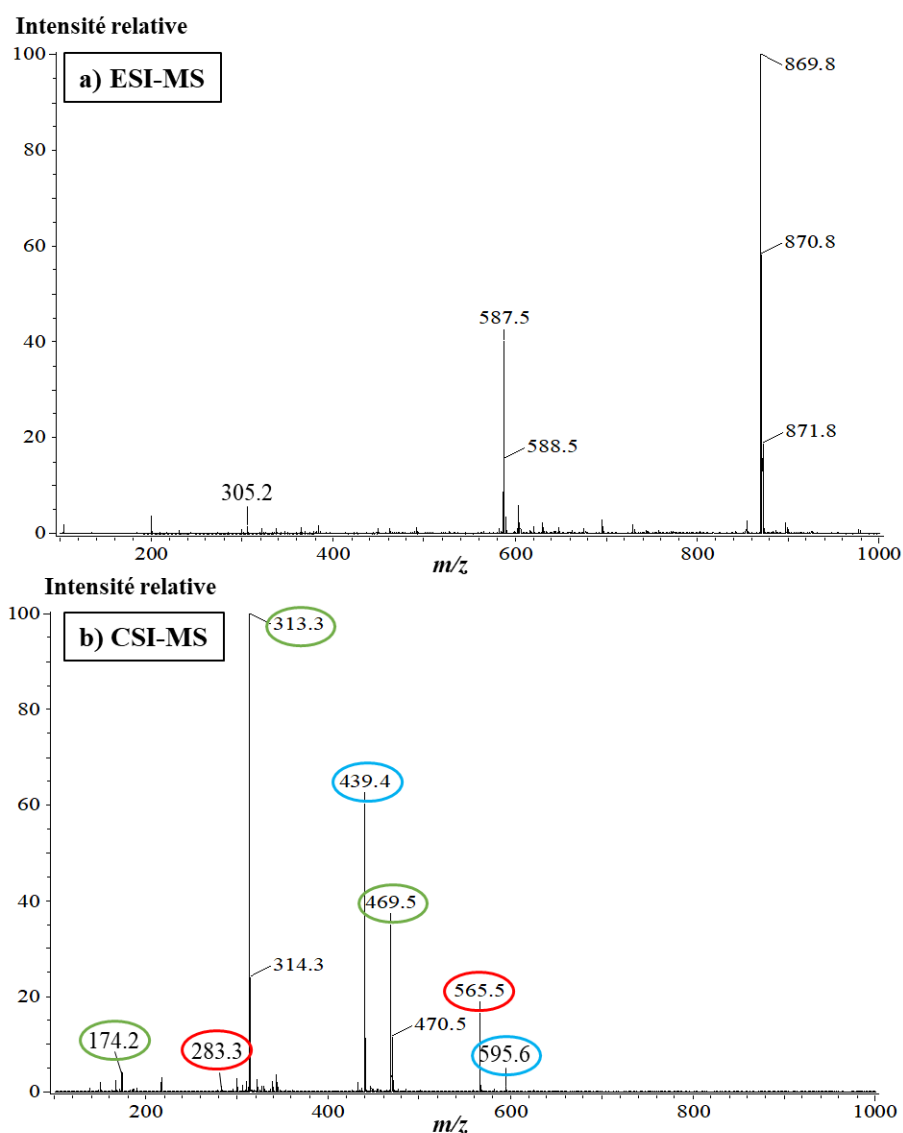


Figure 3.12. Spectres de masse obtenus en mode a) ESI et b) CSI positif avec $OR_1 = 20$ V pour le DES [Men/AcOcta] (1:1) dilué dans le méthanol. Dans le cas du spectre de masse obtenu en CSI-MS, les pics entourés en vert correspondent respectivement aux molécules protonées de l'homodimère et de l'homotrimère de Men, les pics entourés en rouge correspondent aux esters formés entre Men et AcOcta, les pics entourés en bleu sont caractéristiques des assemblages non covalents entre les esters et Men.

Tableau 3.7. Calculs de masses précises obtenues à partir des analyses en ESI positif de [Men/AcOcta] (1:1) pour $OR_1 = 20$ V.

<i>m/z</i>	Formule brute proposée	Structure	Masse précise	Erreur (ppm)
305,2460	$C_{18}H_{34}O_2Na$	$[Men/AcOcta_{ester} + Na]^+$	305,2458	0,65
587,5016	$C_{36}H_{68}O_4Na$	$[2 Men/AcOcta_{ester} + Na]^+$	587,5015	0,17
869,7573	$C_{54}H_{102}O_6Na$	$[3 Men/AcOcta_{ester} + Na]^+$	869,7574	-0,11

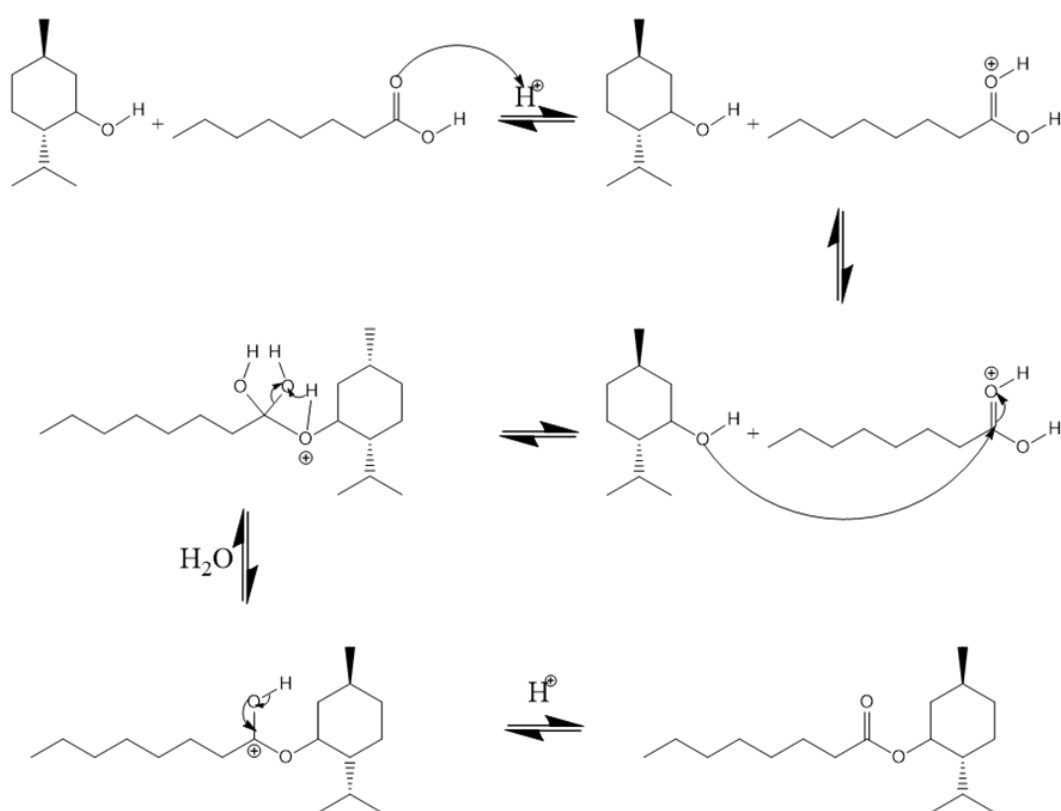


Figure 3.13. Mécanisme d'estérification de l'acide octanoïque (AcOcta) et du menthol (Men).

En revanche, le spectre de masse obtenu par CSI-MS (**Figure 3.12.b**) se révèle être complètement différent de celui obtenu par ESI-MS (**Figure 3.12.a**). En effet, les pics majoritaires observés et les masses précises calculées à partir des compositions élémentaires (**Tableau 3.8**) permettent la mise en évidence de trois « populations » d'ions, à savoir :

- Les pics caractéristiques du menthol (entourés en vert sur le spectre de masse). On y retrouve l'ion m/z 174 qui correspond à une molécule de menthol formant

un adduit avec NH_4^+ ainsi que les ions m/z 313 et 469 qui sont respectivement identifiés comme l'homodimère et l'homotrimère du menthol.

- Les pics caractéristiques d'esters formés entre le menthol et l'acide octanoïque (entourés en rouge sur le spectre de masse), également visibles lors des analyses par ESI-MS. La seule différence est qu'ils s'associent cette fois avec un proton et non pas un atome de sodium. Il y a l'ion m/z 283 qui correspond à l'ester protoné de Men et AcOcta et l'ion m/z 565 qui se caractérise comme un adduit entre deux esters Men/AcOcta_{ester} (dont l'un est protoné).
- Les pics identifiés comme des assemblages non covalents formés entre Men/AcOcta_{ester} et une ou deux molécule(s) de menthol (entourés en bleu sur le spectre de masse). L'ion m/z 439 correspond à un réseau moléculaire comprenant l'ester Men/AcOcta_{ester} ainsi qu'une molécule de menthol et l'ion m/z 595 est identifié comme un réseau moléculaire composé de Men/AcOcta_{ester} et de deux molécules de menthol. Notons que l'intensité relative de l'ion m/z 595 est bien plus faible que celle de l'ion m/z 439. Ainsi, plus le nombre de menthol dans le réseau est important, moins l'assemblage apparaît stable.

Tableau 3.8. Calculs de masses précises obtenues à partir des analyses en CSI positif de [Men/AcOcta] (1:1) pour $\text{OR}_1 = 20 \text{ V}$.

m/z	Formule brute proposée	Structure	Masse précise	Erreur (ppm)
174,1849	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{ON}$	[Men + NH_4] ⁺	174,1857	-4,59
283,2623	$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2$	[Men/AcOcta _{ester} + H] ⁺	283,2637	-4,94
313,3105	$\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{O}_2$	[2Men + H] ⁺	313,3106	-0,32
439,4138	$\text{C}_{28}\text{H}_{55}\text{O}_3$	[Men/AcOcta _{ester} + Men + H] ⁺	439,4151	-2,96
469,4603	$\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_3$	[3Men + H] ⁺	469,4621	-3,83
565,5180	$\text{C}_{36}\text{H}_{69}\text{O}_4$	[2Men/AcOcta _{ester} + H] ⁺	565,5190	-1,77
595,5635	$\text{C}_{38}\text{H}_{74}\text{O}_4$	[Men/AcOcta _{ester} + 2Men + H] ⁺	595,5665	-5,04

Les masses prises ainsi que la composition des solutions injectées dans le spectromètre de masse permettent de proposer des structures chimiques hypothétiques des ions de rapport m/z 283, m/z 439 et m/z 598 (**Figure 3.14**). Le premier ion, issu de la réaction d'estérification du menthol et de l'acide octanoïque, semble intervenir dans la formation d'assemblages non covalents *via* des liaisons hydrogène avec une ou deux molécule(s) de menthol. Il convient de noter que les structures des DES représentées étant seulement hypothétiques, il serait nécessaire de compléter ces résultats expérimentaux par une étude théorique pour élucider les réelles conformations de ces ions. Néanmoins, les masses précises calculées pour ces rapports m/z ne laissent que peu de doutes sur leur identification.

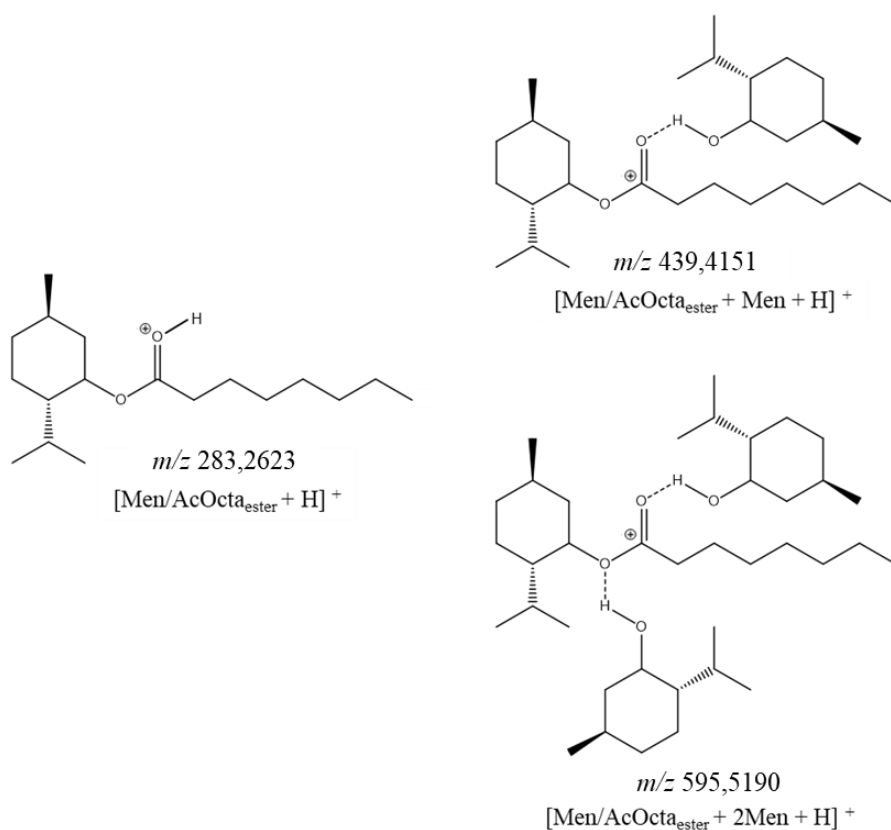


Figure 3.14. Représentation des structures chimiques de l'ion de rapport m/z 283 provenant de l'estérification de Men et AcOcta ainsi que les ions caractéristiques de réseaux moléculaires non covalents (m/z 439 et m/z 598) formés à partir de cet ester.

2. Analyse du solvant eutectique profond [Thy/AcOcta] (1:1) en mode d'ionisation cold-spray négatif.

Le DES [Thy/AcOcta] (1:1) solubilisé dans du méthanol a été analysé en mode CSI négatif pour un OR_1 de -10 V. la **Figure 3.15** montre le spectre de masse issu de cette analyse. Par ailleurs, le **Tableau 3.9** réunit les rapports m/z de tous les pics observés et les compare avec les masses précises calculées à partir des compositions élémentaires des composés identifiés. En s'appuyant sur cette figure et sur ce tableau, il est possible de classer en trois groupes distincts tous les pics observés, comme explicité ci-dessous, à savoir :

- Les pics caractéristiques d'ions composés d'acide octanoïque (entourés en vert sur le spectre). On y retrouve les ions aux rapports m/z 143 et m/z 287 qui correspondent respectivement au monomère ($[AcOcta-H]^-$) et au dimère ($[2AcOcta-H]^-$) de l'acide octanoïque.
- Les pics caractéristiques d'ions composés de thymol (entourés en rouge sur le spectre). Dans ce cas, il y a premièrement l'ion de rapport m/z 185 qui correspond à une molécule de thymol formant un adduit avec un ion chlorure. Cet adduit provient probablement de traces d'anciens composés piégés dans la source malgré un rinçage à l'eau et au méthanol. Deuxièmement, un ion de rapport m/z 299 de très faible intensité est également visible et correspond au dimère ($[2Thy-H]^-$) du thymol.
- Les pics caractérisés comme des hétéromères d'AcOcta et de Thy, (entourés en bleu sur le spectre) et observés en majorités. Il y a premièrement l'ion au rapport m/z 293 qui correspond à un hétérodimère composé d'AcOcta et de Thy. Les deux derniers pics de rapport m/z 437 et m/z 443 correspondent respectivement à un hétérotrimère composé de deux molécules d'AcOcta et une molécule de Thy et un hétérotrimère composé d'une molécule d'AcOcta et deux molécules de Thy.

Il est intéressant de noter ici que ce sont les hétéromères qui se forment en majorité par rapport aux homodimères de l'acide octanoïque et du thymol. Or, si la stabilité d'un dimère ionisé est fonction de la faible différence d'affinité protonique en mode d'ionisation positif ou d'acidité en phase gaz en mode négatif, alors la formation d'homodimères d'AcOcta ou de Thy devrait être favorisée par rapport à celle d'hétérodimères.

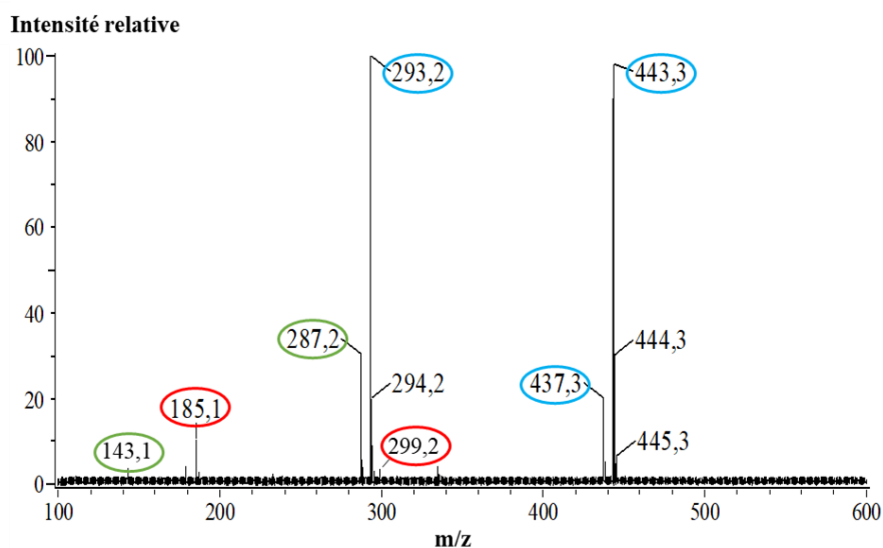


Figure 3.15. Spectres de masse obtenus en mode CSI négatif avec $OR_1 = -10$ V pour le DES [Thy/AcOcta] (1:1) dilué dans le méthanol. Les pics entourés en vert correspondent au monomère et au dimère d'AcOcta, ceux entourés en rouge correspondent au monomère et au dimère de Thy et ceux entourés en bleu correspondent à des hétéromères formés d'AcOcta et de Thy.

Tableau 3.9. Comparaison des rapports m/z des pics visibles sur le spectre de masse obtenu par analyse en mode CSI négatif de [Thy/AcOcta] (1:1), avec la masse précise de chaque structure identifiée.

m/z	Formule brute proposée	Structure	Masse précise	Erreur (ppm)
143,1065	$C_8H_{15}O_2$	[AcOcta-H] ⁻	143,1072	-4,89
185,0744	$C_{10}H_{14}OCl$	[Thy + Cl] ⁻	185,0728	5,94
287,2239	$C_{16}H_{31}O_4$	[2AcOcta-H] ⁻	287,2222	5,91
293,2115	$C_{18}H_{29}O_3$	[AcOcta + Thy-H] ⁻	293,2116	-0,68
299,2021	$C_{20}H_{27}O_2$	[2Thy-H] ⁻	299,2011	3,34
437,3256	$C_{26}H_{45}O_5$	[2AcOcta + Thy-H] ⁻	437,3267	-2,51
443,3186	$C_{28}H_{43}O_4$	[AcOcta + 2Thy-H] ⁻	443,3161	5,63

Les structures chimiques des composés observés comme majoritaires sont représentées en **Figure 3.16**. Il s'agit des ions dont les rapports m/z sont respectivement 287, 293, 437 et 443. L'ion m/z 287 se caractérise comme un dimère déprotoné de deux molécules d'acide octanoïque. L'ion m/z 293 est caractérisé quant à lui comme un hétérodimère déprotoné, formé d'une molécule d'acide octanoïque et d'une molécule de thymol. Les ions m/z 437 et 443 ont des structures un peu plus complexes. En effet, d'après l'identification à partir des masses précises répertoriées dans le **Tableau 3.8**, il apparaît que l'hétérodimère déprotoné de rapport m/z 293 pourrait s'associer, par interactions intermoléculaires, avec une molécule d'acide octanoïque ou une molécule de thymol. Ainsi l'ion m/z 437 peut se caractériser comme un assemblage non covalent entre l'ion m/z 293 lié par liaison hydrogène et/ou interaction électrostatique à une molécule d'acide octanoïque. L'ion m/z 443 correspond, quand à lui, à un assemblage non covalent entre l'ion m/z 293 et une molécule de thymol *via* les mêmes types d'interactions. Ces deux ions sont caractéristiques du DES [Thy/AcOcta]. De plus, l'intensité de pic de rapport m/z 443 est largement supérieur en comparaison à celui du pic de rapport m/z 437, cela peut se traduire en de terme de conformation la plus stable en phase gaz. Précisons en revanche que, de la même manière que dans le cas du DES [Men/AcOcta]), les structures représentées pour les ions m/z 437 et 443 sont des structures hypothétiques. Seules des études théoriques permettraient leur validation. Les masses précises calculées pour chaque rapport m/z peuvent néanmoins certifier leur identification.

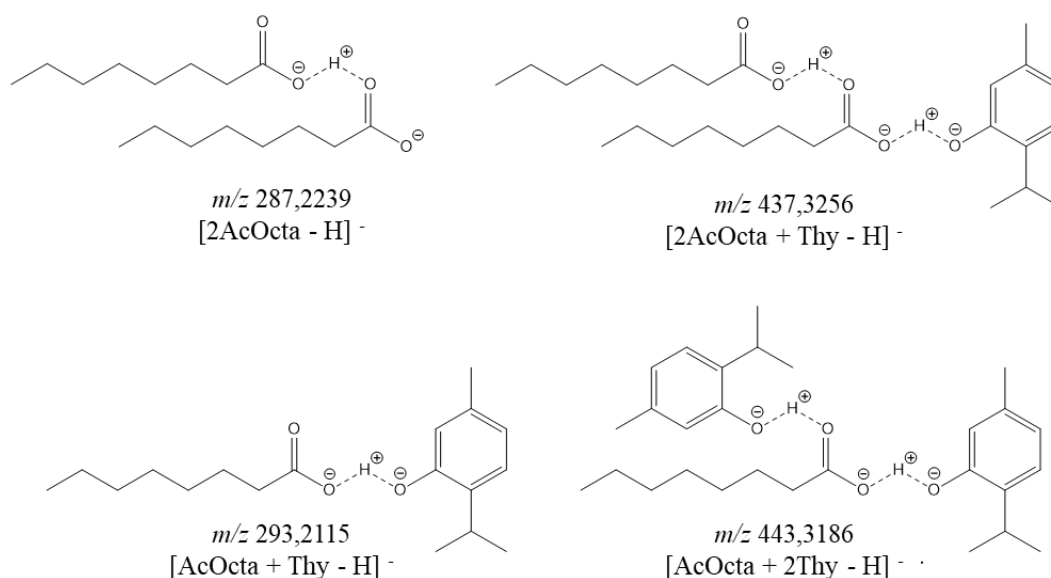


Figure 3.16. Représentation des structures chimiques des ions majoritaires issus de l'analyse de [Thy/AcOcta] en CSI négatif avec $OR_1 = 10$ V.

Pour compléter cette étude, le mélange [Thy/AcOcta] est analysé en mode CSI négatif à une tension OR_1 de -50 V dans le méthanol. La **Figure 3.17** permet la comparaison de l'allure des spectres de masse obtenus lors de l'analyse du mélange [Thy/AcOcta] en mode CSI négatif pour une tension OR_1 de -10 V et pour une tension OR_1 plus importante de -50 V. Une première observation est que quelle que soit la tension appliquée, les pics caractéristiques apparaissant sur chacun des spectres possèdent tous les mêmes rapports m/z . Aucun nouveau pic n'est identifié lors de l'augmentation de la tension. En revanche, l'intensité des pics diffère en fonction de la tension. Ainsi, le **Tableau 3.10** réunit les intensités relatives de chacun des ions observés en fonction de la tension OR_1 . Ces intensités relatives sont calculées à partir de l'intensité du pic de l'ion m/z 296 car il s'agit, à chaque fois, de l'ion majoritaire. L'intensité des pics caractéristiques des ions m/z 443 et 437 diminue drastiquement. C'est particulièrement le cas pour l'ion m/z 437 dont l'intensité relative passe de 98,8 % à 24,4 %. Ces résultats étaient prévisibles. En effet, il a été montré dans la partie II de ce chapitre que l'énergie interne des ions augmente avec la tension OR_1 . Or, plus l'énergie interne est importante, plus cela favorise la fragmentation des ions les moins stables. L'intensité du pic caractéristique de l'ion m/z 143 augmente. Elle passe de 3,6 % à 22,3 %. Finalement, aucune variation de l'intensité relative des pics des ions de rapport m/z 293 et 287 n'est à noter. Ces phénomènes peuvent être expliqués à partir des mécanismes de dissociations hypothétiques des adduits ionisés m/z 293, 443 et 437 qui sont respectivement représentés dans la **Figure 3.18** et la **Figure 3.19**.

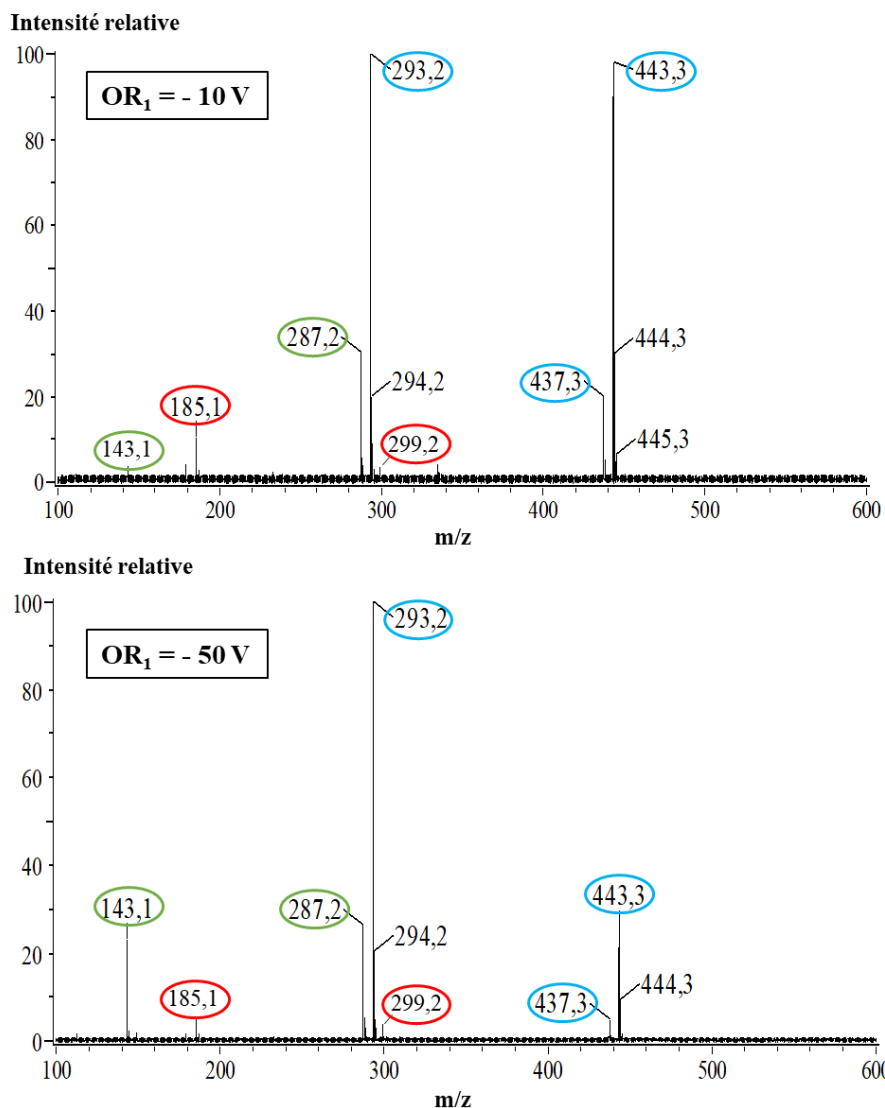


Figure 3.17. Comparaison des spectres de masse obtenus pour [Thy/AcOcta] en mode CSI négatif lorsque que $OR_1 = -10\text{ V}$ et $OR_1 = -50\text{ V}$. Les pics entourés en vert correspondent au monomère et au dimère d'AcOcta, ceux entourés en rouge correspondent au monomère et au dimère de Thy et ceux entourés en bleu correspondent à des hétéromères formés d'AcOcta et de Thy

Tableau 3.10. Comparaison des intensités relatives des principaux pics caractéristiques observés sur les spectres de masse de [Thy/AcOcta] en mode CSI négatif pour $OR_1 = -10$ V et $OR_1 = -50$ V.

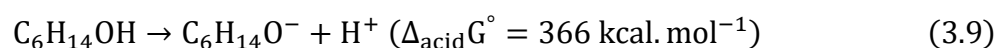
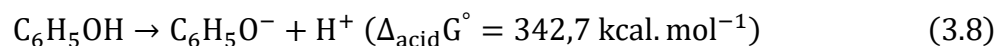
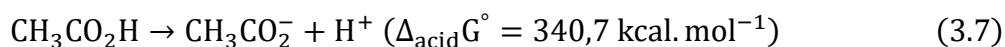
m/z	Intensité relative pour $OR_1 = -10$ V (%)	Intensité relative pour $OR_1 = -50$ V (%)
143,1065	3,6	22,3
185,0744	10,8	4,6
287,2239	30,9	28,3
293,2115	100,0	100,0
299, 2021	3,12	2,8
437,3256	18,9	5,0
443,3186	96,8	24,4

D'après le **Figure 3.18**, il apparaît que l'augmentation de la valeur de tension d' OR_1 conduit à observer l'accroissement de l'intensité de l'ion m/z 143 et la diminution de l'intensité de l'ion m/z 443 entre les spectres de masse obtenus à $OR_1 = -10$ V et $OR_1 = -50$ V. Comme ses spectres, provenant d'un processus in-source CID, ne sont pas issus d'une dissociation d'un ion spécifiquement sélectionné suivant la valeur m/z , il n'est pas possible à ce stade de proposer des mécanismes précis de dissociation des adduits déprotonés. Cependant, l'absence de formation d'un ion m/z 149, caractéristique d'un anion du thymol déprotoné, permet de proposer que d'une part le thymol a une valeur d'acidité en phase gaz inférieure à celle de l'acide octanoïque, et donc qu'il est moins acide en phase gaz. D'autre part, l'absence de l'ion m/z 149 peut également indiquer que dans le cas des hétérodimères déprotonés visibles aux rapports m/z 437 et 443, ce serait la perte d'une molécule de thymol qui conduirait respectivement aux ions m/z 287 et 293 (**Figures 3.18 et 3.19**), maintenant ainsi leurs intensités relatives constantes. Par contre, on peut supposer que la dissociation de l'ion m/z 293, qui semble être un processus minoritaire, conduit à la formation de l'ion m/z 143 (molécule d'acide octanoïque déprotonée) *via* le départ d'une molécule de thymol.

Rappelons que le principe d'acidité en phase gaz peut être relié aux différences d'enthalpies libres de réaction ($\Delta_{acid}G^\circ$) telles que :



Plus la valeur de l'enthalpie libre de réaction est élevée, plus l'ergodicité de la réaction est importante et moins le processus apparaît comme spontané. Or, Taft *et al.* ont montré, à partir de systèmes simples, que pour les réactions ci-dessous :



Le phénol (équation 3.7) est plus acide en phase gaz que le cyclohexanol (équation 3.8) et l'acide acétique (équation 3.6) est plus acide en phase gaz que le phénol de quelques kcal.mol⁻¹ [40]. En transposant ces comportements à ceux de l'acide octanoïque (CH₃COOH) et du thymol (C₆H₅OH), une faible différence de Δ_{acid}G° peut expliquer la stabilité des hétérodimères et la formation préférentielle de l'ion *m/z* 143.

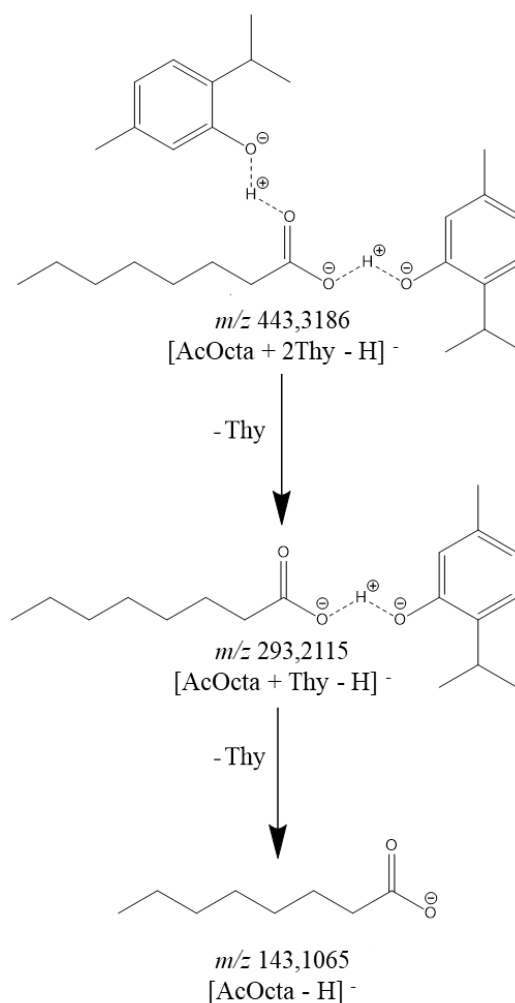


Figure 3.18. Mécanisme de dissociation hypothétique de l'adduit déprotoné *m/z* 443 [AcOcta + 2Thy–H]⁻.

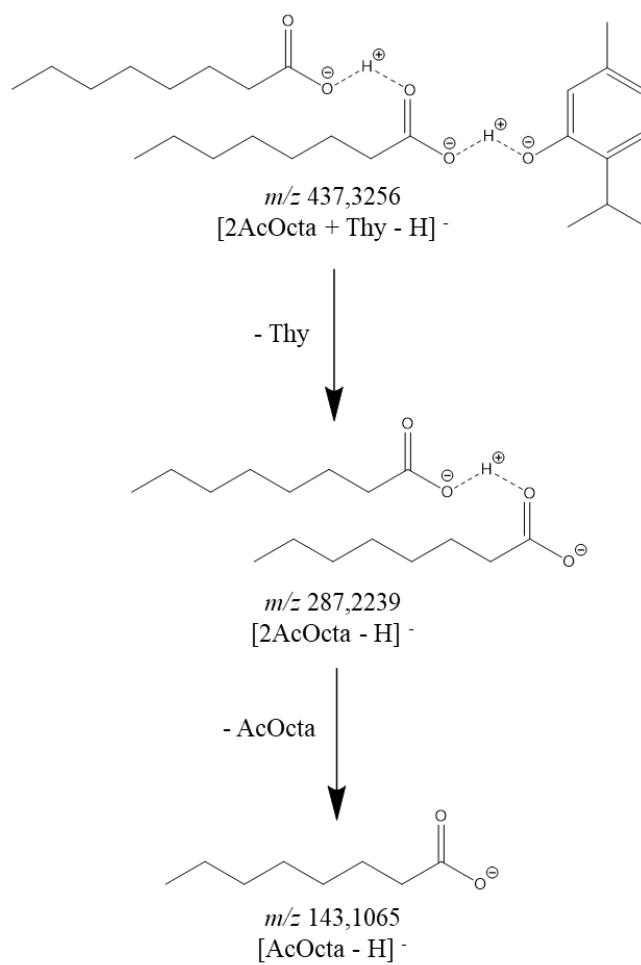


Figure 3.19. Mécanisme de dissociation hypothétique de l'adduit déprotoné m/z 437 [2AcOcta + Thy-H]⁻.

IV. Application de la méthode d'ionisation cold-spray pour l'analyse des solvants eutectiques profonds composés de chlorure de choline

De manière analogue au DES [ChCl/U], dont les spectres de masses obtenus par ESI et CSI-MS négatif ont été présentés dans l'introduction de ce chapitre, les DES [ChCl/ThU] et [ChCl/Gly] sont également analysés par ionisation cold-spray négatif. Ces deux DES ont été choisis en particulier car leur donneur de liaison hydrogène est un sel de chlorure de choline, comme dans le cas de [ChCl/U]. Le but de cette étude est d'évaluer le comportement et la stabilité en phase gaz de ces trois DES.

1. Caractérisation par CSI-MS négatif du DES [Chlorure de choline/Thiourée] (1 :1)

Le spectre de masse de [ChCl/ThU] solubilisé dans le méthanol et analysé par le mode CSI négatif pour une tension OR_1 de -10 V est visible en **Figure 3.20**. De la même manière que pour [ChCl/U] [10], le signal observé sur ce spectre de masse révèle la présence de molécules de thiourée en interaction avec des molécules de chlorure de choline. Cette assertion se confirme grâce aux mesures de masse précises indiquées dans le **Tableau 3.11**.

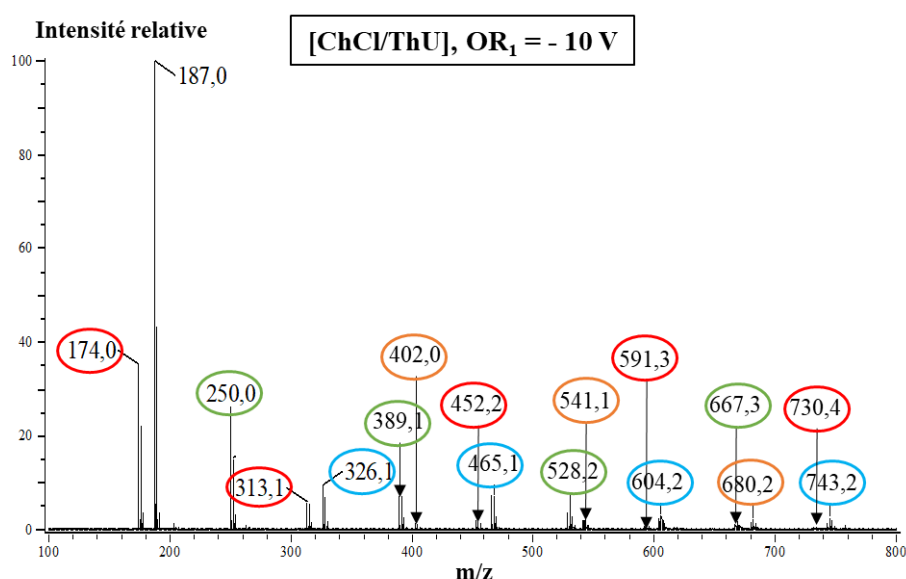


Figure 3.20. Spectre de masse obtenu en CSI négatif de [ChCl/ThU] (1:1) solubilisé dans le méthanol pour une tension OR_1 de -10 V. Les cercles rouges, verts bleus et orange représentent respectivement les familles d'ions qui peuvent s'écrire $[nChCl + Cl]^-$, $[ThU + nChCl + Cl]^-$, $[2ThU + nChCl + Cl]^-$ et $[3ThU + nChCl + Cl]^-$, avec n compris entre 1 et 5.

Tableau 3.11. Résultats des mesures de masses précises réalisées à partir du spectre de masse de [ChCl/ThU] obtenu par CSI négatif. Les couleurs rouges, vertes, bleues et orange permettent de classer les familles d'ions qui peuvent s'écrire $[n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$, $[\text{ThU} + n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$, $[2\text{ThU} + n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$ et $[3\text{ThU} + n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$, avec n compris entre 1 et 5.

m/z	Formule brute proposée	Structure	Masse précise	Erreur (ppm)
174,0441	$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{ONCl}$	$[\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$	174,0452	-6,32
186,9872	$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_4\text{S}_2\text{Cl}$	$[2\text{ThU} + \text{Cl}]^-$	186,9878	-3,21
250,0537	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{ON}_3\text{SCl}_2$	$[\text{ThU} + \text{ChCl} + \text{Cl}]^-$	250,0547	-3,99
313,1198	$\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_3$	$[2\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$	313,1216	-5,75
326,0625	$\text{C}_7\text{H}_{22}\text{ON}_5\text{S}_2\text{Cl}_2$	$[2\text{ThU} + \text{ChCl} + \text{Cl}]^-$	326,0647	-6,75
389,1289	$\text{C}_{11}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{N}_4\text{SCl}_3$	$[\text{ThU} + 2\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$	389,1311	-5,65
402,0212	$\text{C}_8\text{H}_{26}\text{ON}_7\text{S}_3\text{Cl}_2$	$[3\text{ThU} + \text{ChCl} + \text{Cl}]^-$	402,0238	-6,46
452,1963	$\text{C}_{15}\text{H}_{42}\text{O}_3\text{N}_3\text{Cl}_4$	$[3\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$	452,1980	3,76
465,1387	$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{N}_6\text{S}_2\text{Cl}_3$	$[2\text{ThU} + 2\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$	465,1407	-4,29
528,2050	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{N}_5\text{SCl}_4$	$[\text{ThU} + 3\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$	528,2075	-4,72
541,1485	$\text{C}_{13}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{N}_8\text{S}_3\text{Cl}_3$	$[3\text{ThU} + 2\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$	541,1502	-3,14
591,2719	$\text{C}_{20}\text{H}_{56}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cl}_5$	$[4\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$	591,2744	-4,23
604,2137	$\text{C}_{17}\text{H}_{50}\text{O}_3\text{N}_7\text{S}_2\text{Cl}_4$	$[2\text{ThU} + 3\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$	604,2171	-5,63
667,2812	$\text{C}_{21}\text{H}_{60}\text{O}_4\text{N}_6\text{SCl}_5$	$[\text{ThU} + 4\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$	667,2839	-4,05
680,2270	$\text{C}_{18}\text{H}_{54}\text{O}_3\text{N}_9\text{S}_3\text{Cl}_4$	$[3\text{ThU} + 3\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$	680,2266	0,59
730, 3496	$\text{C}_{25}\text{H}_{70}\text{O}_5\text{N}_5\text{Cl}_6$	$[5\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$	730,3508	-1,64
743,2919	$\text{C}_{22}\text{H}_{64}\text{O}_4\text{N}_8\text{S}_2\text{Cl}_5$	$[2\text{ThU} + 4\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$	743,2935	-2,15

Comme montré sur la **Figure 3.20** et dans le **Tableau 3.11**, tous les ions observés se regroupent en cinq familles distinctes. Dans un premier temps, il y a l'ion de rapport masse sur charge m/z 187. Cet ion, qui est le pic de base de ce spectre de masse, est identifié comme un assemblage de deux molécules de ThU avec un ion chlorure. La seconde famille d'ions, déjà observée sur les spectres de masse de [ChCl/U] en **Figure 3.1** [10] et indiquée en couleur rouge, correspond à des adduits d'un ion chlorure avec des molécules de chlorure de choline : $[n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$, avec $1 \leq n \leq 5$. L'ion avec $n = 1$, le plus stable en phase gaz et dont le rapport m/z est de 174, correspond à un assemblage d'une molécule de chlorure de choline avec un chlorure.

Pour finir, les trois dernières familles d'ions correspondent toutes à des adduits entre des molécules de chlorure de choline, de thiourée et de chlorure qui peuvent être caractéristiques de DES. Elles se distinguent par le nombre de molécules de thiourée identifiées dans la structure, à savoir :

- Les assemblages, dont les pics sont associés à la couleur verte, identifiés comme des associations entre une molécule de ThU avec un anion Cl^- et un nombre croissant de ChCl : $[\text{ThU} + n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$, avec $1 \leq n \leq 4$. L'ion le plus intense de cette famille est l'ion m/z 266 correspondant à l'assemblage : $[\text{ThU} + \text{ChCl} + \text{Cl}]^-$.
- Les assemblages, dont les pics sont caractérisés par la couleur bleue, qui correspondent à des adduits composés de deux molécules de ThU avec un chlorure et un nombre croissant de ChCl, tel que : $[2\text{ThU} + n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$, avec $1 \leq n \leq 4$. Dans cette famille, l'ion le plus intense s'avère être l'ion m/z 326 qui peut se caractériser tel que : $[2\text{ThU} + 2\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$.
- Les assemblages, dont les pics sont caractérisés par la couleur orange qui peuvent être assimilés à des associations de trois molécules de ThU avec un chlorure et un nombre croissant de ChCl : $[3\text{ThU} + n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$, avec $1 \leq n \leq 3$.

La **Figure 3.21** représente les structures chimiques hypothétiques des ions m/z 250 et 326. Ces ions sont choisis comme exemple car ils sont identifiés comme les ions caractéristiques du DES [ChCl/ThU] les plus stables en phase gaz. Il est ainsi possible d'envisager que les interactions qui permettent la stabilité de ces deux assemblages soient de même nature que celles mises en avant pour [ChCl/U] [10]. Dans le cas de l'ion m/z 250, composé d'une molécule de thiourée, d'une molécule de chlorure de choline et d'un chlorure, c'est l'anion qui permet la formation du réseau. En effet, il est capable de réaliser à la fois des interactions électrostatiques avec les hydrogènes des fonctions amine de la thiourée et avec les méthyles de la choline. De plus, un second chlorure interagit également avec l'hydrogène de la fonction hydroxyle de la choline, permettant une stabilisation de ce réseau moléculaire non covalent. Pour l'ion m/z 326, composé de deux molécules de thiourée, d'une molécule de chlorure de choline et d'un anion chlorure, les interactions envisagées entre le chlorure, la chlorure de choline et la première molécule de thiourée sont les mêmes que pour l'ion m/z 250.

Le chlorure formant des interactions non covalentes avec la fonction hydroxyle de la choline interagit probablement aussi avec la seconde molécule de thiourée. Dans ce contexte, aucune interaction directe entre la choline et les molécules de thiourée n'est attendue.

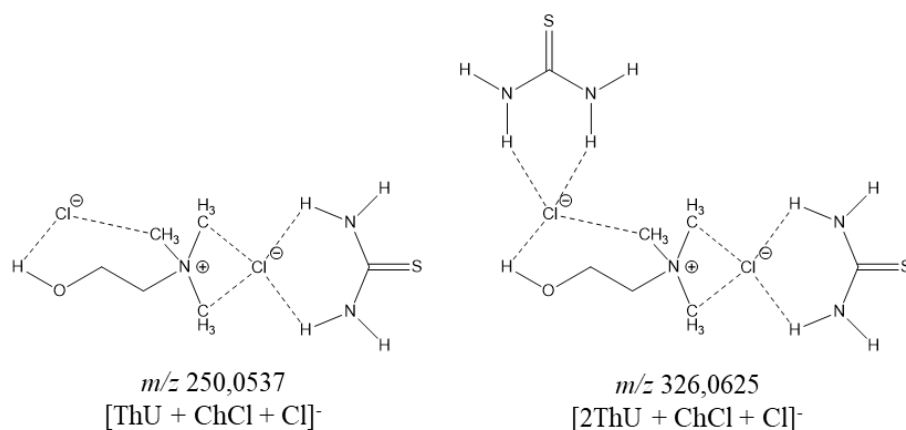


Figure 3.21. Structures chimiques hypothétiques des ions m/z 250 et 326, caractéristique des réseaux moléculaires non covalents [ThU + ChCl + Cl]⁻ et [2ThU + ChCl + Cl]⁻ (les traits en pointillés correspondent aux interactions entre les différents groupements).

2. Caractérisation par CSI-MS négatif du DES [Chlorure de choline/Glycérol]

Le DES [ChCl/Gly] également solubilisé dans le méthanol est, de la même manière que [ChCl/U] et [ChCl/ThU], analysé par CSI-MS négatif avec une tension OR₁ de -10 V. La **Figure 3.22** présente le spectre de masse issu de cette analyse.

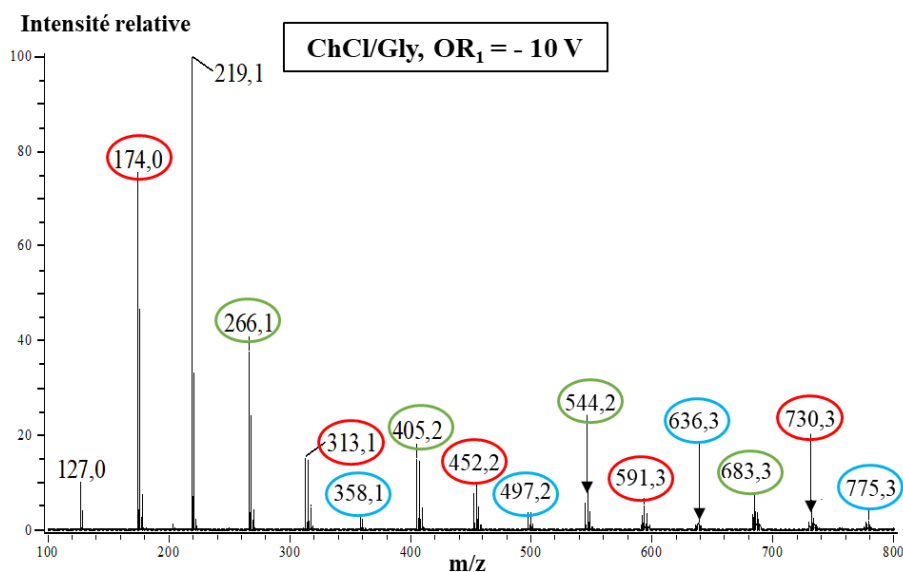


Figure 3.22. Spectre de masse obtenu en CSI négatif de [ChCl/Gly] (1:1) solubilisé dans le méthanol pour une tension OR_1 de -10 V. Les cercles rouges, verts et bleus représentent respectivement les familles d'ions qui peuvent s'écrire $[nChCl + Cl]^-$, $[Gly + nChCl + Cl]^-$ et $[2Gly + nChCl + Cl]^-$, avec n compris entre 1 et 5.

Les résultats observés sont similaires à ceux présentés pour les deux précédents DES avec la mise en évidence de pics caractéristiques d'assemblages de glycérol avec des sels de chlorure de choline. En effet, à partir du **Tableau 3.12** qui regroupe tous les rapports m/z des pics d'intérêt de ce spectre ainsi que leur masse précise, il est possible une nouvelle fois de regrouper les pics en différentes populations d'ions. Il y a tout d'abord, les ions de rapport m/z 127 et m/z 219 qui correspondent respectivement à des adduits d'une ou deux molécules de glycérol avec un chlorure. L'ion m/z 219 est le pic de base du spectre de masse. Le second groupe d'ions, déjà décrit dans le cas des DES [ChCl/U] et [ChCl/ThU] et représenté par la couleur rouge, correspond aux assemblages formés à partir de sels de chlorure de choline avec un chlorure. Chaque ion de cette population se différencie par son nombre croissant de ChCl dans sa structure. Dans le **Tableau 3.12**, leur structure sera notée $[nChCl + Cl]^-$ avec n compris entre 1 et 5. Finalement, les deux dernières populations d'ions correspondent à des assemblages composés de glycérol, de sels de chlorure de choline et d'un chlorure. Ces ions sont identifiés comme les ions caractéristiques de ce DES en phase gaz. Ils se différencient par le nombre de glycérols dans leur réseau, à savoir :

- Les ions, dont les pics sont caractérisés par la couleur verte, assimilés à des assemblages non covalents composés d'une molécule de glycérol, d'un ion chlorure et d'un nombre croissant de chlorure de choline. La structure de ces

ions peut se noter $[\text{Gly} + n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$, avec $1 \leq n \leq 4$. C'est l'ion de rapport m/z 266 qui est le plus stable de ce groupe en phase gaz. Il s'agit de l'assemblage composé d'une molécule de glycérol, d'un sel de chlorure de choline et d'un chlorure.

- Les ions, dont les pics sont caractérisés par la couleur bleue, assimilés à des assemblages non covalents composés cette fois de deux molécules de glycérol, d'un ion chlorure et d'un nombre croissant de chlorure de choline. Leur structure se note $[2\text{Gly} + n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$, avec $1 \leq n \leq 4$.

En comparant les intensités des ions, dont les pics sont caractérisés par les couleurs verte et rouge, il est possible de noter que les premiers sont plus intenses que les seconds. A titre d'exemple, l'ion m/z 266 a une intensité relative de 40,3 % contre 8,3 % pour l'ion m/z 358 (correspondant à un assemblage entre deux molécules de glycérol, un sel de chlorure de choline et un chlorure). Ainsi les ions de structure $[\text{Gly} + n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$ s'avèrent être plus stables en phase gaz que les ions de structure $[2\text{Gly} + n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$. De plus, contrairement au mélange $[\text{ChCl}/\text{ThU}]$, analysé précédemment, qui mettait en évidence des assemblages de structure $[3\text{ThU} + n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$, une telle stœchiométrie n'est pas observée dans le cas de l'analyse du mélange $[\text{ChCl}/\text{Gly}]$. Aucun assemblage se composant de trois molécules glycérol, d'un nombre croissant de chlorure de choline et d'un chlorure n'est identifié sur ce spectre. Cette première observation peut laisser à penser que le DES $[\text{ChCl}/\text{ThU}]$ est plus stable en phase gaz que $[\text{ChCl}/\text{Gly}]$. Il est en effet capable de former un plus grand nombre de réseaux non covalents en phase gaz.

Tableau 3.12. Résultats des mesures de masses précises réalisées à partir du spectre de masse de [ChCl/Gly] obtenu par CSI négatif. Les couleurs rouges, vertes et bleues permettent de classer les familles d'ions qui peuvent s'écrire $[n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$, $[\text{Gly} + n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$ et $[2\text{Gly} + n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$, avec n compris entre 1 et 5.

m/z	Formule brute proposée	Structure	Masse précise	Erreur (ppm)
127,0160	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3\text{Cl}$	$[\text{Gly} + \text{Cl}]^-$	127,0162	-3,94
174,0461	$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{ONCl}$	$[\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$	174,0452	5,17
219,0642	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_6\text{Cl}$	$[2\text{Gly} + \text{Cl}]^-$	219,0635	3,19
266,0948	$\text{C}_8\text{H}_{22}\text{O}_4\text{NCl}_2$	$[\text{Gly} + \text{ChCl} + \text{Cl}]^-$	266,0925	4,50
313,1234	$\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_3$	$[2\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$	313,1216	5,74
358,1360	$\text{C}_{11}\text{H}_{30}\text{O}_7\text{NCl}_2$	$[2\text{Gly} + \text{ChCl} + \text{Cl}]^-$	358,1393	-3,63
405,1705	$\text{C}_{13}\text{H}_{36}\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}_3$	$[\text{Gly} + 2\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$	405,1689	3,94
452,1987	$\text{C}_{15}\text{H}_{42}\text{O}_3\text{N}_3\text{Cl}_4$	$[3\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$	452,1980	1,54
497,2145	$\text{C}_{16}\text{H}_{44}\text{O}_8\text{N}_2\text{Cl}_3$	$[2\text{Gly} + 2\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$	497,2163	-3,63
544,2439	$\text{C}_{18}\text{H}_{50}\text{O}_6\text{N}_3\text{Cl}_4$	$[\text{Gly} + 3\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$	544,2453	-2,57
591,2752	$\text{C}_{20}\text{H}_{56}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cl}_5$	$[4\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$	591,2744	1,35
636,2942	$\text{C}_{21}\text{H}_{58}\text{O}_9\text{N}_3\text{Cl}_4$	$[2\text{Gly} + 3\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$	536,2927	2,35
683,3210	$\text{C}_{23}\text{H}_{64}\text{O}_7\text{N}_4\text{Cl}_5$	$[\text{Gly} + 4\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$	683,3217	-1,03
730,3531	$\text{C}_{25}\text{H}_{70}\text{O}_5\text{N}_5\text{Cl}_6$	$[5\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$	730,3508	3,14
775,3667	$\text{C}_{26}\text{H}_{72}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{Cl}_5$	$[2\text{Gly} + 4\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$	775,3691	-3,09

Il faut remarquer que dans ce cas aussi, ce sont des adduits d'ions chlorures qui sont observés en CSI-MS. Cela illustre probablement le fait que c'est la présence de l'ion chlorure qui semble favoriser la formation du réseau moléculaire. En effet, comme montré sur la **Figure 3.23**, qui représente la structure chimique hypothétique de l'ion m/z 266 (présenté comme l'ion caractéristique de [ChCl/Gly] le plus stable en phase gaz), c'est le chlorure qui, *via* des interactions électrostatiques permet la formation du réseau. Une nouvelle fois, aucune interaction directe entre le sel de chlorure de choline et le glycérol ne semble être envisagée. Ces conclusions ne sont possibles que parce que la structure de [ChCl/Gly] est similaire à celle de [ChCl/U]. Notamment par le fait que le sel de chlorure de choline soit utilisé en tant que donneur de liaison hydrogène. Des calculs théoriques sont nécessaires pour déterminer les

réelles structures chimiques des assemblages non covalents issues de la formation du DES [ChCl/Gly].

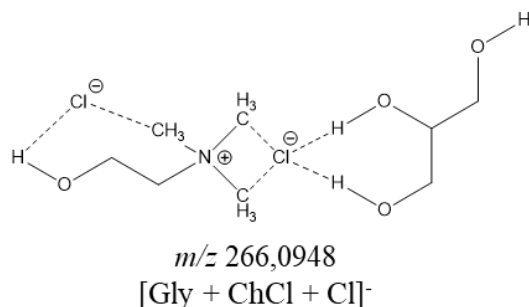


Figure 3.23. Structure chimique hypothétique de l'ion m/z 266, caractéristique du réseau moléculaire non covalent [Gly + ChCl + Cl]⁻ (les traits en pointillés correspondent aux interactions entre les différents groupements).

3. Etude de la stabilité en phase gaz de [ChCl/ThU] (1:1), [ChCl/U] (1:2) et [ChCl/Gly] (1:1).

Afin d'évaluer la stabilité en phase gaz des espèces formées en CSI-MS à partir des mélanges [ChCl/ThU] (1:1), [ChCl/U] (1:2) et de [ChCl/Gly] (1:1), des expériences de dissociation des ions induites par collision se produisant dans l'interface située entre la zone à pression atmosphérique de la source et le vide de l'analyseur (appelées in-source CID), sont réalisées en augmentant la valeur de tension de OR₁ (-10 V à -60 V, par pas de 10 V) qui délimite cette zone. L'objectif de ces analyses est d'évaluer la stabilité relative des différentes populations d'ions, en se concentrant sur leur comportement en phase gazeuse, lors de leur activation due aux collisions dans la région à pression intermédiaire du spectromètre de masse. Ainsi, la **Figure 3.24** présente l'allure des spectres de masse de [ChCl/ThU] (1:1) lorsque la tension OR₁ est de -10 V et de -50 V. Le premier point à noter est la nette augmentation de l'intensité des pics caractéristiques des conformations [nChCl + Cl]⁻ (entourés en rouge), alors que l'intensité des pics caractéristiques des assemblages [ThU + nChCl + Cl]⁻ (entourés en vert) et [2ThU + nChCl + Cl]⁻ (entourés en bleu) diminue. Le pic de l'ion m/z 326 ([2ThU + ChCl + Cl]⁻) a disparu à la tension de -50 V. Cette observation confirme que la stabilité de [ChCl/ThU] (1:1) en phase gaz diminue avec l'augmentation de la tension.

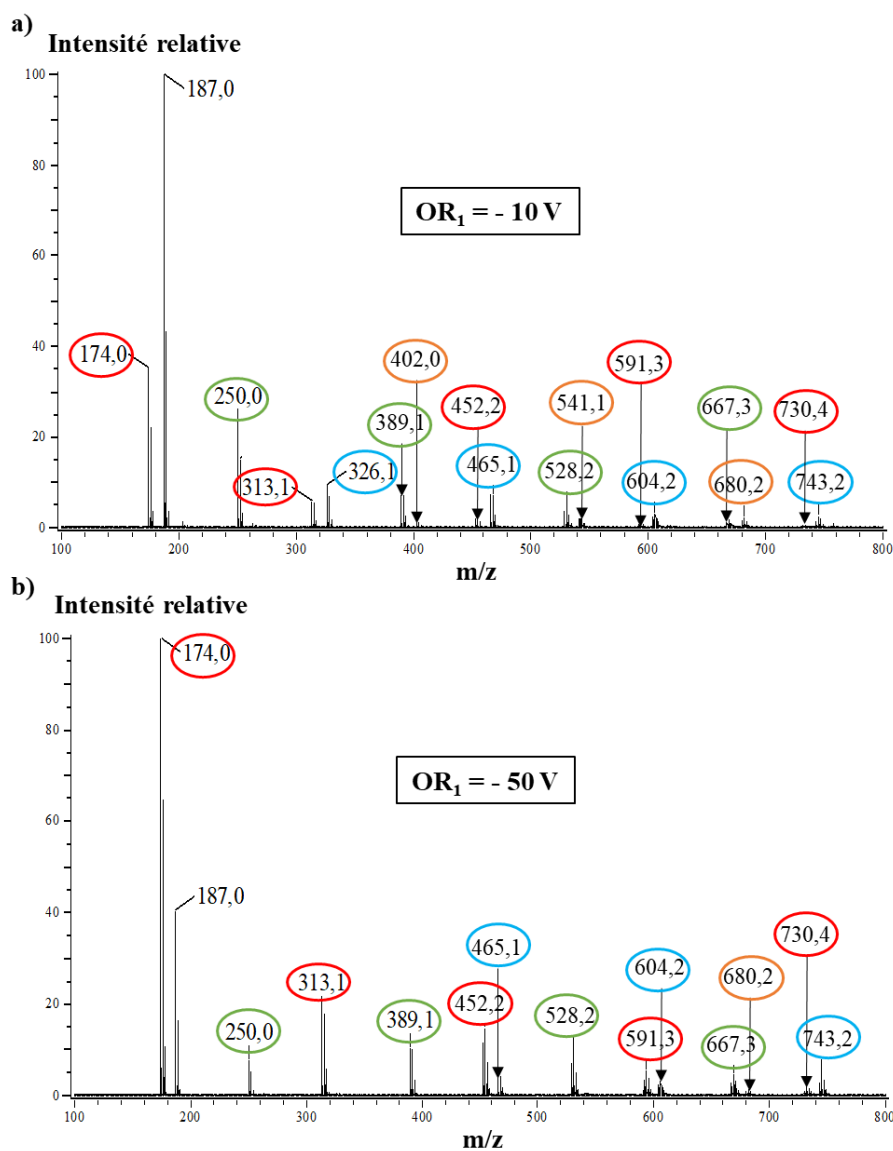


Figure 3.24. Spectres de masse obtenus en CSI négatif de [ChCl/ThU] (1:1) solubilisé dans le méthanol pour des tensions OR₁ de -10 V et de -50 V. Les cercles rouges, verts, bleus et orange représentent respectivement les familles d'ions qui s'écrivent [nChCl+Cl]⁻, [ThU+nChCl+Cl]⁻, [2ThU+nChCl+Cl]⁻ et [3ThU+nChCl+Cl]⁻, avec n compris entre 1 et 5.

Pour étudier plus précisément la stabilité relative de toutes les populations d'ions observables sur les spectres de masse, il peut être intéressant de calculer la valeur de l'intensité de chaque ion par rapport à celles de tous les autres ions du spectre. Cette fraction se définit alors comme l'intensité du pic de l'ion à étudier par rapport à la somme des intensités de tous les autres pics. Précisons que l'intensité des ions m/z 174 et 187 ne sont pas prises en compte dans ce calcul. En effet, la contribution de l'intensité de leurs pics est trop importante dans le calcul des fractions pour pouvoir observer des variations notables. La **Figure 3.25** représente l'évolution en fonction la tension OR₁ des fractions d'intensité totale des populations d'ions

$[\text{ThU} + n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$ (**Figure 3.25.a**), $[2\text{ThU} + n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$ (**Figure 3.25.b**) et $[n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$ (**Figure 3.25.c**), avec $1 \leq n \leq 5$. Les fractions d'intensité totale de la population d'ions $[3\text{ThU} + n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$ ne sont pas représentées car les valeurs obtenues sont trop faibles ($< 0,006$) par rapport à celles des autres populations. De plus, afin de permettre une comparaison efficace, les trois graphiques sont à la même échelle.

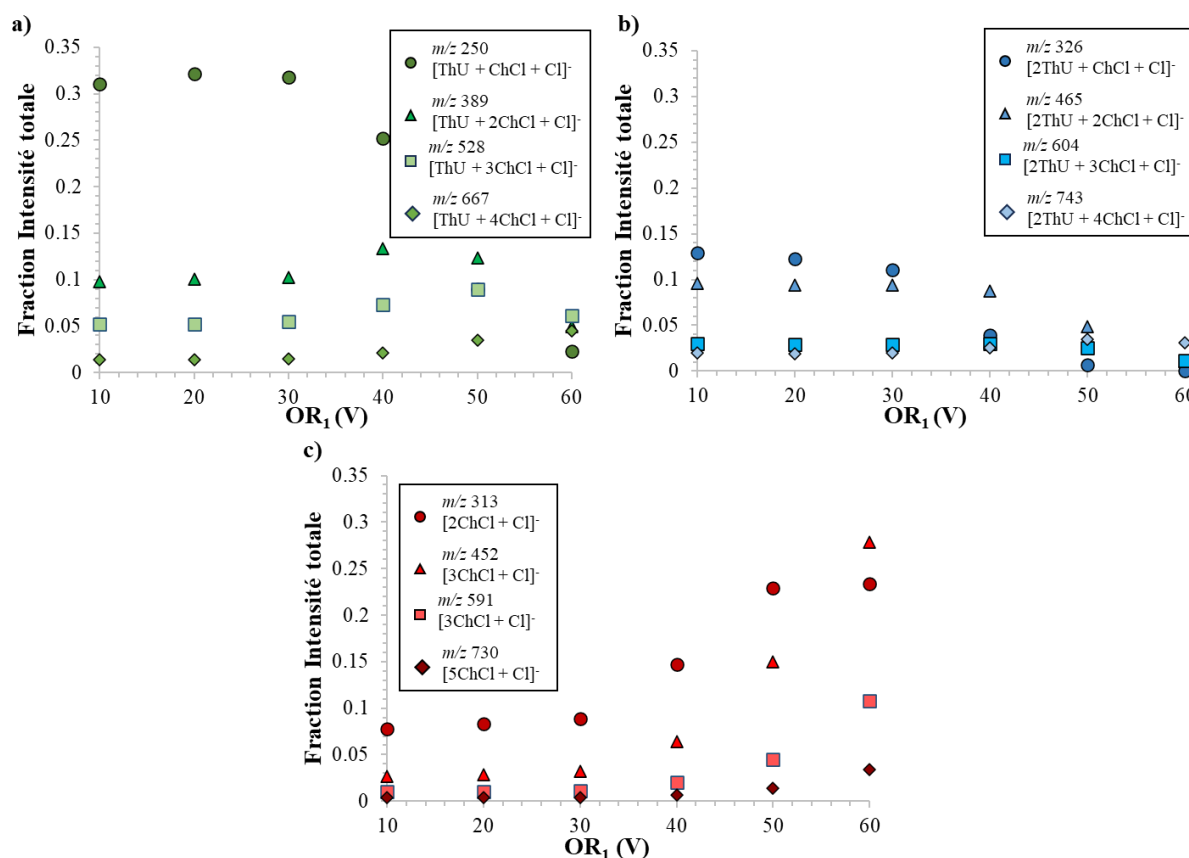


Figure 3.25. Fractions d'intensité totales des populations d'ions a) $[\text{ThU} + n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$, b) $[2\text{ThU} + n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$ et c) $[n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$, avec $1 \leq n \leq 5$, tracées en fonction de la tension OR_1 .

Notons, dans un premier temps, que c'est la population d'ions $[\text{ThU} + n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$ qui semble la plus abondante en phase gaz dans le cas de faibles tensions OR_1 , notamment en comparaison avec la population d'ions $[2\text{ThU} + n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$. Ainsi, on peut proposer que les ions possédant deux molécules de ThU dans leur structure sont assemblés *via* des interactions intermoléculaires de plus faible énergie, ils seraient donc moins stables en phase gaz. De plus, l'ion caractéristique du DES $[\text{ChCl}/\text{ThU}]^-$ qui apparaît le plus stable (notamment pour des tensions OR_1 faibles) est l'ion m/z 250. En effet, cet ion possède la plus haute fraction d'intensité totale qui reste d'ailleurs constante après l'application d'une tension de -30 V. C'est seulement à partir de la tension de -40 V qu'elle commence à décroître. Cette diminution

d'intensité se fait en faveur de l'intensité de la famille d'ions $[n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$ qui commence à augmenter.

Ces deux phénomènes décrits ci-dessus peuvent s'expliquer à partir de la **Figure 3.26** qui représente le mécanisme de fragmentation hypothétique de l'ion m/z 326. En effet, dès l'augmentation de la tension OR_1 , les ions de m/z 326 et 250 vont simultanément se fragmenter *via* la perte d'une molécule de ThU. Or, à faibles valeurs de tensions OR_1 , l'intensité de l'ion de m/z 250 reste stable car il est le produit de la fragmentation de l'ion de m/z 326. C'est seulement lorsque la quantité d'ions de m/z 326 dans le spectromètre de masse n'est plus suffisante pour maintenir l'abondance de l'ion de m/z 250 stable, que l'intensité de ce dernier va commencer à décroître. C'est phénomène débute à partir d'une tension OR_1 de -40 V.

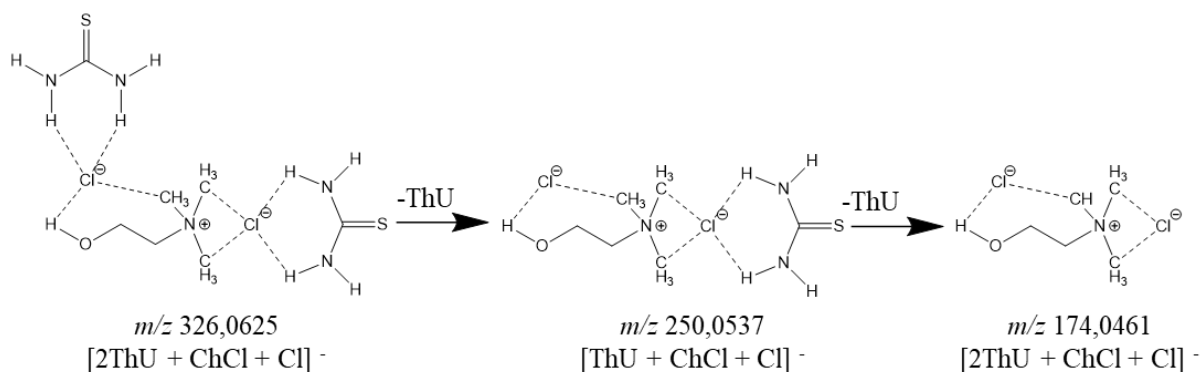


Figure 3.26. Proposition d'un mécanisme de fragmentation de l'ion m/z 326 $[2\text{ThU} + \text{ChCl} + \text{Cl}]^-$ (les traits en pointillés correspondent aux interactions entre les différents groupements).

Comme précisé au début de cette partie, la même étude a été réalisée pour les analyses CSI-MS des mélanges $[\text{ChCl}/\text{U}]$ et $[\text{ChCl}/\text{Gly}]$. Les phénomènes observés étant très proches de ceux déjà présentés pour le mélange $[\text{ChCl}/\text{ThU}]$, les spectres de masse obtenus pour ces deux DES (à des tensions OR_1 de -10 V et de 50 V) sont visibles en **Annexe 2** de ce manuscrit. Dans les deux cas, une diminution de l'intensité des pics des populations des ions caractéristiques des DES est observée tandis que l'intensité des pics de la population d'ions $[n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$ augmente. Ainsi, la **Figure 3.27** et la **Figure 3.28** représentent respectivement les fractions d'intensité totale des populations d'ions de $[\text{ChCl}/\text{U}]$ et de $[\text{ChCl}/\text{Gly}]$. Notons que, de la même manière que pour $[\text{ChCl}/\text{ThU}]$, l'intensité du monomère anionisé de ChCl et des dimères des donneurs de liaison hydrogène (U ou Gly en fonction du cas) ne sont pas pris en compte. En effet, leurs intensités trop importantes minimiseraient le poids des fractions d'intensité totale des autres ions.

Dans le cas de [ChCl/U], ce sont les fractions d'intensité totale des populations d'ions $[U + n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$ (**Figure 3.27.a**), $[2U + n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$ (**Figure 3.27.b**) et $[n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$ (**Figure 3.27.c**) qui sont représentées. Pour [ChCl/Gly], il s'agit des fractions d'intensité totale des populations d'ions $[\text{Gly} + n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$ (**Figure 3.28.a**), $[2\text{Gly} + n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$ (**Figure 3.28.b**) et $[n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$ (**Figure 3.28.c**). Notons que dans le cas des deux DES, ce sont toujours les groupes d'ions possédant deux molécules d'urée ou deux molécules de glycérol (en fonction du DES étudié) qui sont les moins stables en phase gaz. Cela permet de conclure que les réseaux moléculaires composés d'un plus grand nombre de donneurs de liaisons hydrogène forment des interactions covalentes moins fortes et sont moins stables. De plus, les ions qui ressortent comme étant les plus stables en phase gaz (à faibles tensions OR_1) sont l'ion de m/z 234 pour [ChCl/U] et l'ion m/z 266 pour [ChCl/Gly].

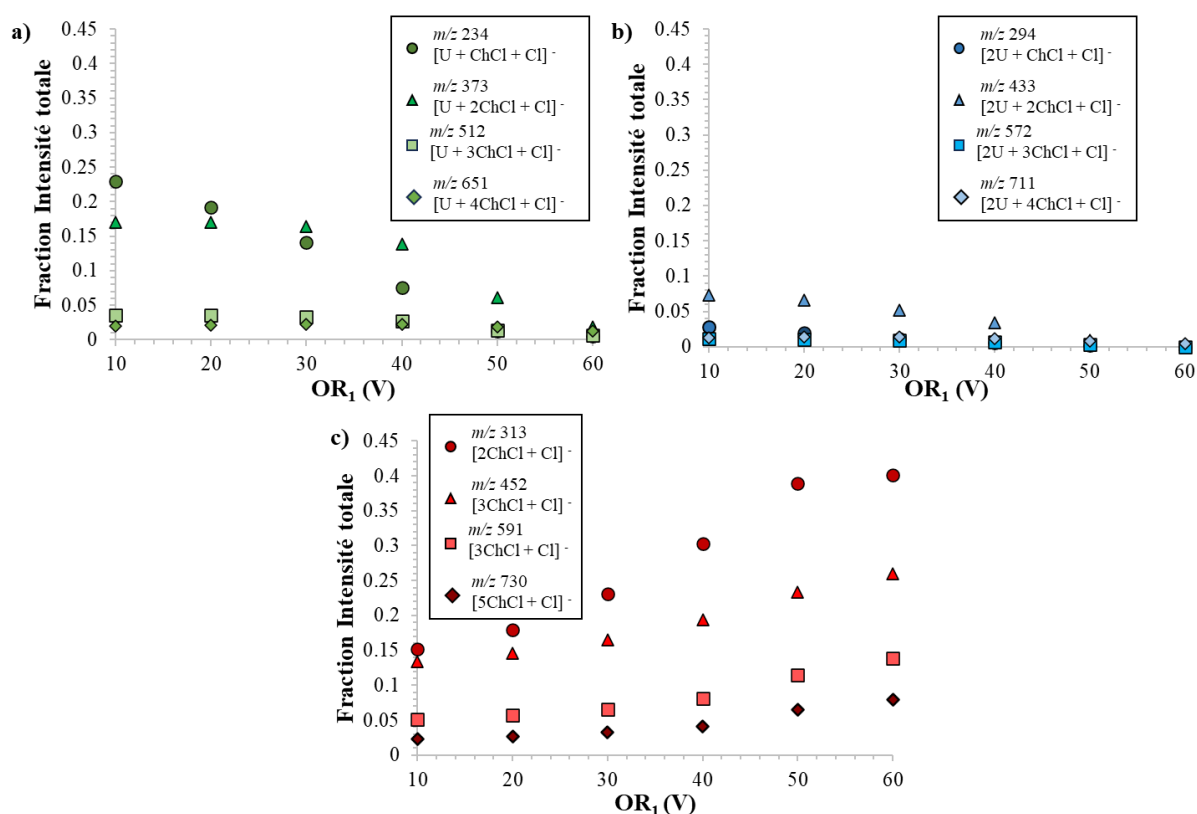


Figure 3.27. Fractions d'intensités totales des populations d'ions a) $[U + n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$, b) $[2U + n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$ et c) $[n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$, avec $1 \leq n \leq 5$, tracées en fonction de la tension OR_1 .

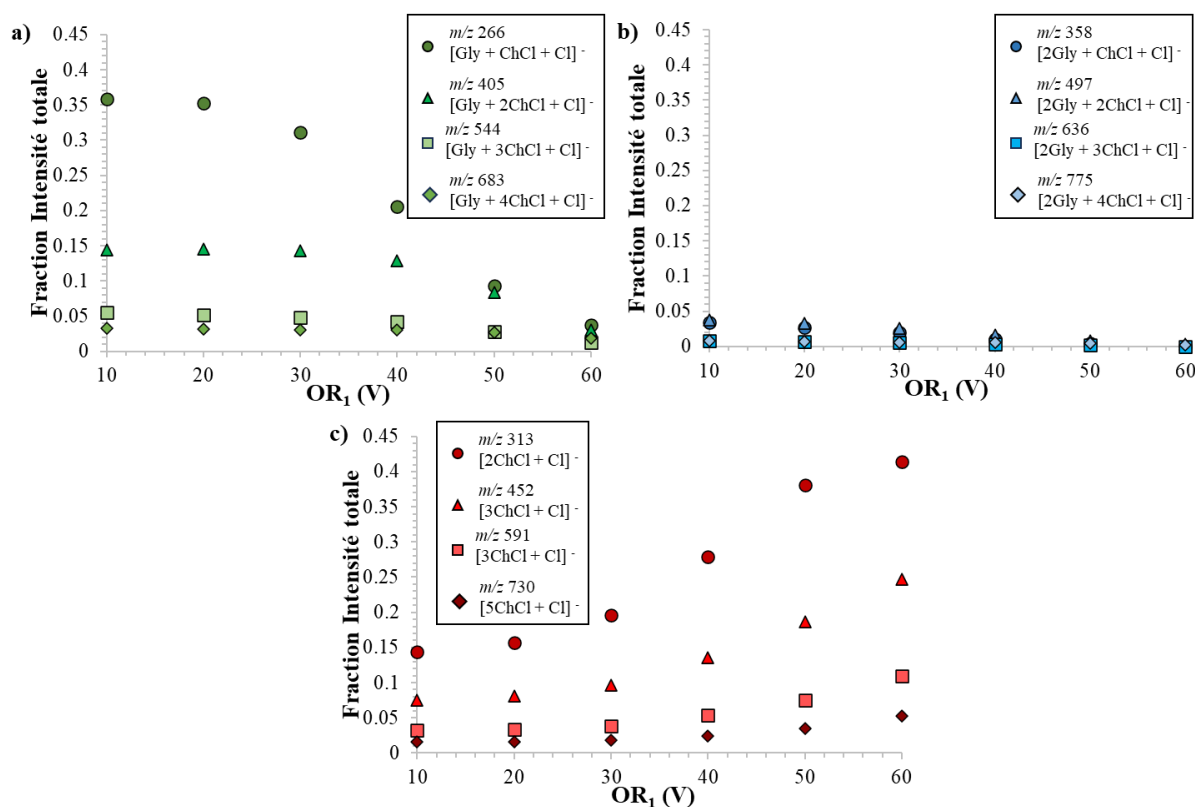


Figure 3.28. Fractions d'intensité totale des populations d'ions **a)** $[Gly + nChCl + Cl]^-$, **b)** $[2Gly + nChCl + Cl]^-$ et **c)** $[nChCl + Cl]^-$, avec $1 \leq n \leq 5$, tracées en de la tension OR_1 .

Le dernier point à remarquer est que les fractions d'intensité totale des populations d'ions $[nChCl + Cl]^-$ (**Figures 3.27.c)** et **3.28.c)**) augmentent avec la tension OR_1 , alors que celles des populations d'ions caractéristiques de chaque DES diminuent. L'explication de ce phénomène est la même que pour le DES $[ChCl/ThU]$. En effet, c'est la dissociation des ions caractéristiques de DES qui conduisent à la formation d'ions appartenant au groupe $[nChCl + Cl]^-$. Cette observation permet de conclure sur la nécessité à travailler à faible tension OR_1 lors de l'analyse de DES. En effet, bien que la source CSI soit plus douce que la source ESI, à partir d'une certaine tension, l'énergie interne des ions sera trop importante et induira une dissociation des réseaux moléculaires non covalents.

Afin de mettre en avant lequel de ces trois DES est le plus stable en phase gaz, une comparaison de certaines fractions d'intensité totale des ions d'intérêt est effectuée (**Figure 3.29**). Dans un premier temps, la **Figure 3.29.a)** permet la comparaison des fractions d'intensité totale de $[Gly + ChCl + Cl]^-$ (m/z 266), $[ThU + ChCl + Cl]^-$ (m/z 250) et $[U + ChCl + Cl]^-$ (m/z 234) (mis en avant comme les ions les plus stables de chaque DES). Cette figure montre que la fraction d'intensité totale de $[U + ChCl + Cl]^-$ est plus faible par rapport à celles des deux autres ions. De plus, bien que la fraction d'intensité totale de $[ThU + ChCl + Cl]^-$ semble

également légèrement inférieure à celle de $[\text{Gly} + \text{ChCl} + \text{Cl}]^-$, elle reste constante jusqu'à $\text{OR}_1 = -30 \text{ V}$. Ce n'est pas le cas de celle de $[\text{Gly} + \text{ChCl} + \text{Cl}]^-$ qui diminue dès $\text{OR}_1 = -20 \text{ V}$. Ces résultats permettent de formuler l'hypothèse qui, si c'est l'insertion de ThU, U et Gly qui sont à la base de la structuration du DES, c'est également l'interaction de ces molécules qui forment les interactions les plus fragiles. Dans un second temps, la comparaison des fractions d'intensité totale de l'ion $[2\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$ obtenues lors de l'étude de chaque DES représentée en **Figure 3.29.b** permet de compléter cette étude. En effet, les fractions d'intensité totale de $[2\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$ obtenues lors des analyses de $[\text{ChCl}/\text{Gly}]$ et de $[\text{ChCl}/\text{U}]$ sont quasiment égales quel que soit la tension appliquée. Celle obtenue lors de l'analyse de $[\text{ChCl}/\text{ThU}]$ est très inférieure aux deux autres. Or, il a été montré précédemment que les ions appartenant à la population d'ions $[\text{nChCl} + \text{Cl}]^-$ étaient très probablement issus d'une dissociation des ions caractéristique des DES. Alors, moins les ions $[\text{nChCl} + \text{Cl}]^-$ sont abondants, plus le DES est considéré comme stable en phase gaz (car non dissocié). Ces résultats permettent d'inférer d'une plus grande stabilité du DES $[\text{ChCl}/\text{ThU}]$ en phase gaz. Pour compléter cette étude, des calculs théoriques sont nécessaires afin d'expliquer comment des DES de structures si proches (notamment les DES $[\text{ChCl}/\text{U}]$ et $[\text{ChCl}/\text{ThU}]$, où la seule différence provient de la substitution d'un oxygène par un soufre) peuvent avoir des stabilités aussi différentes en phase gaz.

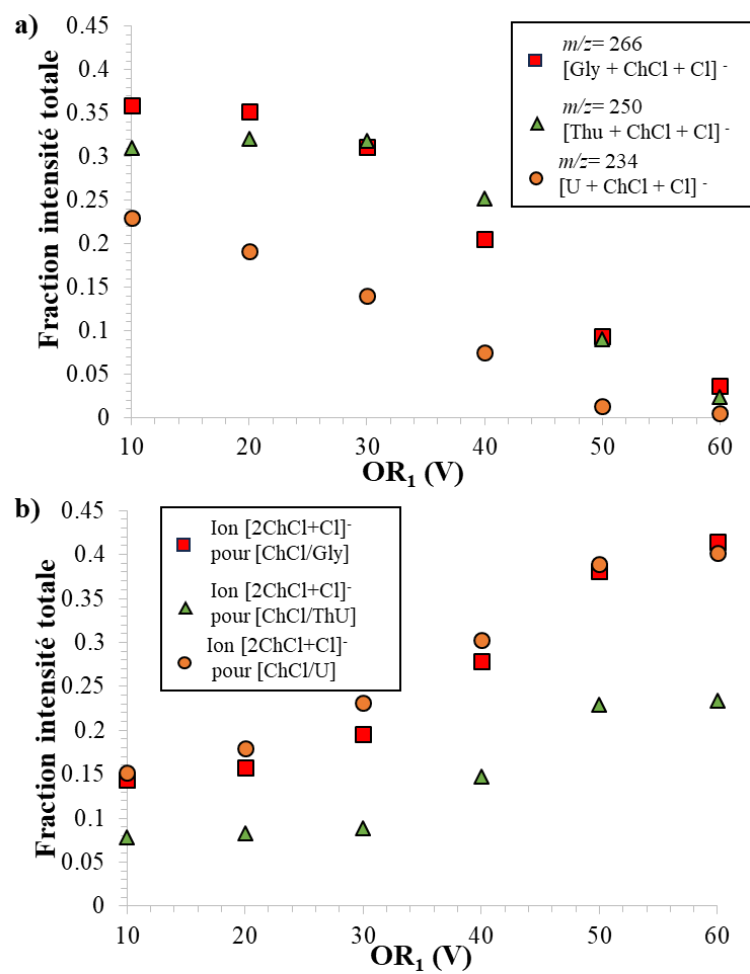


Figure 3.29. a) Comparaison des fractions d'intensités totales des ions [Gly + ChCl + Cl]⁻, [ThU + ChCl + Cl]⁻ et [U + ChCl + Cl]⁻. b) Comparaison des fractions d'intensités totales de l'ion [2ChCl + Cl]⁻ obtenues pour chaque DES.

V. Implication des métabolites de lichens comme solvants eutectiques profonds dans leur adaptation aux conditions environnementales desséchantes et polluantes

Comme expliqué dans l'introduction de ce chapitre, les lichens sont des organismes symbiotiques associant un champignon et un partenaire photosynthétique (algue verte, cyanobactérie...). Ils possèdent ainsi un grand nombre de métabolites secondaires dotés de bio-activités diverses et la déréplication, qui se définit comme un processus d'identification de composés connus dans un mélange complexe, s'avère essentielle dans leur cas. En lichénologie, une des méthodes de déréplication la plus commune est l'utilisation de la chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en mode d'ionisation ESI [41]. Or, la spectrométrie de masse par imagerie DESI, déjà reconnue pour sa capacité à réaliser de l'imagerie chimique en surface des végétaux [41, 42, 43], peut également être une méthode de choix en déréplication. Elle permet d'obtenir des informations concernant la mise en évidence d'interactions non covalentes entre métabolites. Une coupe du lichen *Evernia prunastri* a donc été analysée par spectrométrie par imagerie DESI. Le spectre de masse ainsi obtenu est représenté en **Figure 3.30**.

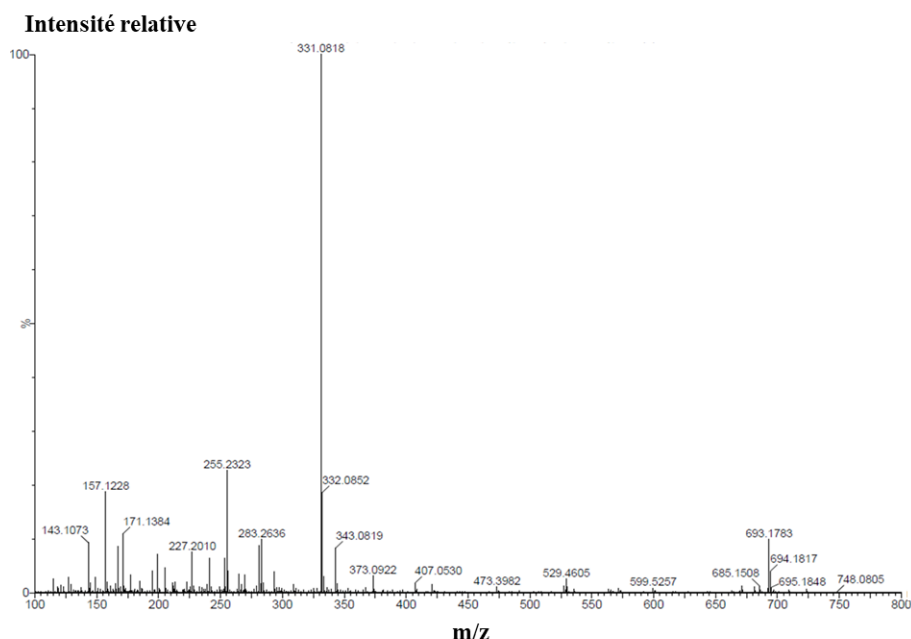


Figure 3.30. Spectre de masse obtenu en spectrométrie de masse par imagerie DESI en mode d'ionisation négative pour une coupe d'*Evernia prunastri*. Le solvant utilisé est un mélange méthanol/ $^{18}\text{OH}_2$ (98:2).

Dans un premier temps, les principaux métabolites d'*Evernia prunastri* sont observés dans la plage de rapport m/z 300 à 450 via la détection de leurs molécules déprotonées (c'est-à-dire les ions $[M-H]^-$). Leur identification a été confirmée par la comparaison des rapports m/z mesurés avec les masses précises calculées à partir des compositions élémentaires de chaque ion (**Tableau 3.13**). Les pics de rapport m/z inférieur à 300 peuvent tous être attribués aux principales espèces d'acides gras présents dans *Evernia prunastri*. Il y a par exemple les ions m/z 227, 255 et 283 qui correspondent respectivement aux acides myristique, palmitique et stéarique. Notons également que le pic le plus intense correspond à l'ion de m/z 331, caractéristique de l'acide évernique.

Tableau 3.13. Mesures de masses précises réalisées pour les ions détectés sur le spectre de masse de l'*Evernia prunastri* obtenu par mode d'ionisation DESI négatif.

m/z	Masse précise	Métabolite identifié	Formule Brute	Erreur (ppm)
331,0818	331,0823	Acide Evernique	$C_{17}H_{16}O_7$	-1,51
343,0819	343,0823	Acide Usnique	$C_{18}H_{16}O_7$	-1,16
373,0922	373,0928	Atranorine	$C_{19}H_{18}O_8$	-1,60
407,0530	407,0539	Chloratranorine	$C_{19}H_{17}O_8Cl$	-2,21

Dans un second temps, en plus de la détection de quelques métabolites secondaires principaux d'*Evernia prunastri*, le spectre de masse de la **Figure 3.30** met en évidence la présence d'un autre pic d'abondance relativement importante de rapport m/z 693,1783. La comparaison entre la valeur m/z mesurée et la masse précise calculée (qui est de 693,1741) à partir de la composition élémentaire de la formule $C_{35}H_{33}O_{15}$ mène à une erreur de mesure de 6,05 ppm. Ainsi, la présence de cet ion sur le spectre de masse d'*Evernia prunastri* peut être attribuée à la formation d'un adduit déprotoné d'acide usnique et d'acide évernique avec une molécule d'eau, qui peut s'écrire comme étant l'ion $[C_{17}H_{16}O_7 + C_{18}H_{16}O_7 - H + H_2O]^-$. La structure chimique hypothétique de cet ion est représentée en **Figure 3.31**.

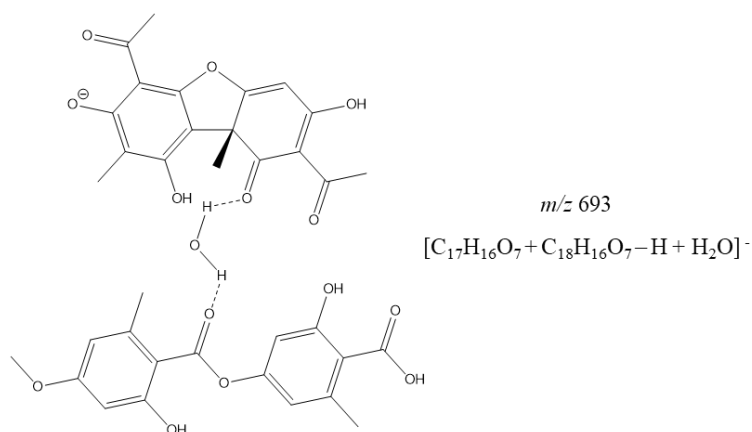


Figure 3.31. Structure chimique hypothétique de l'ion m/z 693.

Cet ion est identifié comme une structure pouvant constituer la base d'un réseau moléculaire non covalent établi entre une molécule d'acide usnique, une molécule d'acide évernique et une molécule d'eau, ce qui peut être considéré comme la définition d'un NADES. Notons également que le solvant utilisé pour ces analyses est composé d'eau marquée $^{18}\text{OH}_2$. Cela prouve que l'ion m/z 693 observé n'est pas formé lors du processus d'ionisation, avec l'eau apportée par le solvant, mais est bien présent déjà à l'origine dans le lichen *Evernia prunastri*. Dans le cas contraire, le pic caractéristique de l'ion aurait été décalé de 2u.

Des images des ions m/z 331, 343 et 693 issues des analyses par imagerie DESI en mode négatif d'une coupe d'*Evernia prunastri* sont visibles respectivement en **Figure 3.32.a**, **3.32.b** et **3.32.c**. Ces images sont comparées avec la photographie de la coupe de lichen utilisée pour l'analyse (**Figure 3.32.d**). Elles donnent des informations sur la position dans l'espace des ions dans le lichen ainsi que leur abondance (plus la couleur dans une zone est chaude plus l'ion y est présent en abondance).

Les **Figures 3.32.a** et **3.32.b** montrent que les ions m/z 331 et 343 sont présents en grande majorité sur la surface de verre sur laquelle le lichen a été déposé. Ce phénomène peut être attribué à un effet de bord qui, dû à l'inclinaison du spray, a conduit à un dépôt sur la structure DESI des métabolites majoritaires en surface du lichen. Dans le cas d'*Evernia prunastri*, ces métabolites sont l'acide évernique et l'acide usnique, caractérisés par les ions m/z 331 et 343. Le même phénomène n'est pas observé dans le cas de l'ion m/z 693 (**Figure 3.32.c**). En effet, il est présent en abondance sur toute la coupe du lichen et rien n'indique qu'un effet de bord l'ait déposé sur la structure DESI. Ainsi, le fait qu'il ne soit pas entraîné par le spray de solvant laisse à penser que ce réseau moléculaire non covalent ne peut être formé qu'*in situ* dans la matrice d'*Evernia prunastri*, où une molécule d'eau est probablement piégée.

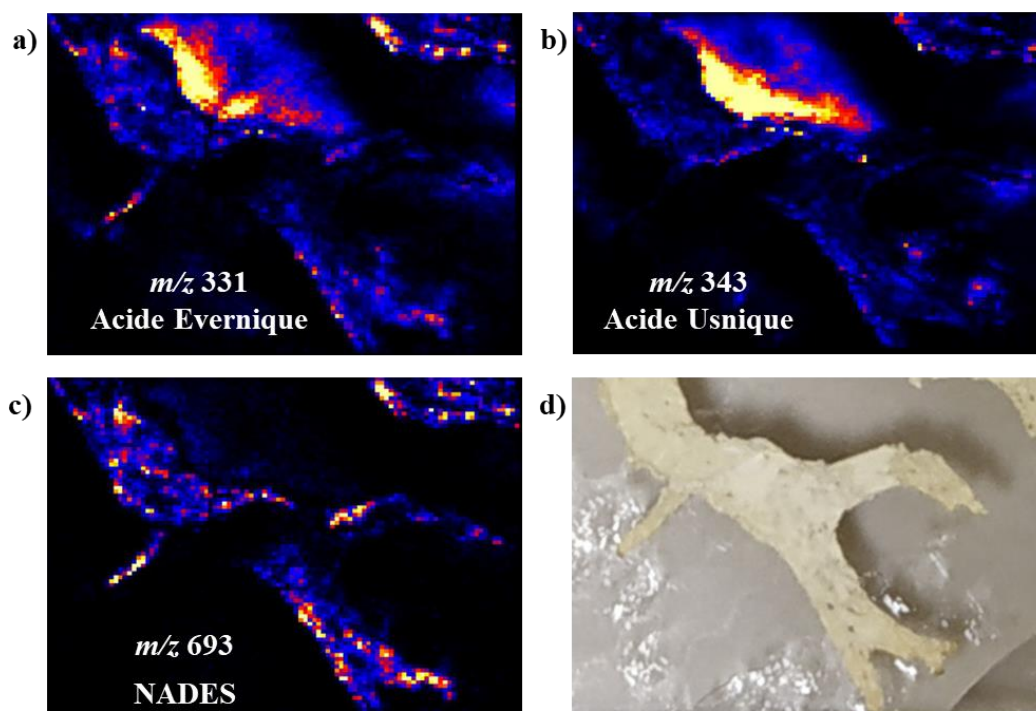


Figure 3.32. Images des ions a) m/z 331, b) m/z 343 et c) m/z 693 obtenues à partir de l'analyse par imagerie DESI en mode négatif d'*Evernia prunastri*. Le solvant sprayé est composé de méthanol et d'eau marquée $^{18}\text{OH}_2$ (98:2). Ces images sont comparées à la d) photographie de la coupe du lichen.

Afin de compléter cette première étude, des analyses d'un mélange acide évernique/acide usnique dilués dans une solution acétonitrile/eau marquée $^{18}\text{OH}_2$ (98:2) sont réalisées en modes d'ionisation ESI et CSI. Les spectres de masse obtenus sont présentés en **Figures 3.33**. La **Figure 3.33.a)** montre que l'ESI-MS ne permet pas la formation de l'ion m/z 693 mis en évidence précédemment sur le spectre de masse obtenu par imagerie DESI. On observe par ailleurs que l'ion m/z 343 est plus abondant que l'ion m/z 331. De plus, la présence d'un pic de rapport m/z 709 est à noter. Il est identifié comme étant un adduit composé de deux molécules d'acide usnique déprotonés et d'un cation sodium. En revanche, aucun adduit composé de deux molécules d'acide évernique déprotonés et d'un cation sodium, ni même d'hétérodimère déprotoné entre acide usnique et évernique, ne sont observables sur le spectre de masse.

Dans le cas des analyses effectuées par spectrométrie de masse en mode CSI (**Figure 3.33.b)**, le spectre de masse comporte le même pic de rapport m/z 709, qui a été observé en mode ESI. Une nouvelle fois, aucun homodimère d'acide évernique n'est formé. Il est important de noter la présence du même pic de rapport m/z 693, mis en évidence sur le spectre de la **Figure 3.30**. Cette fois-ci, l'intensité relative du pic de l'ion m/z 693 est significativement

plus importante sur le spectre obtenu en mode CSI où il s'agit du pic de plus haute intensité du spectre de masse. Or, les résultats présentés dans les parties précédentes ont déjà montré que le mode CSI était une méthode de choix pour l'analyse des ions formant des réseaux moléculaires non covalents. Ainsi, il nous paraît que, lors de l'analyse en mode CSI, l'intensité de cet assemblage non covalent sera significative si on suppose que les interactions intermoléculaires qui le maintiennent sont importantes. De plus, il convient de noter que l'ajout d'eau lourde dans le solvant prouve que la formation de ce complexe n'est pas due au milieu aqueux amené par le solvant.

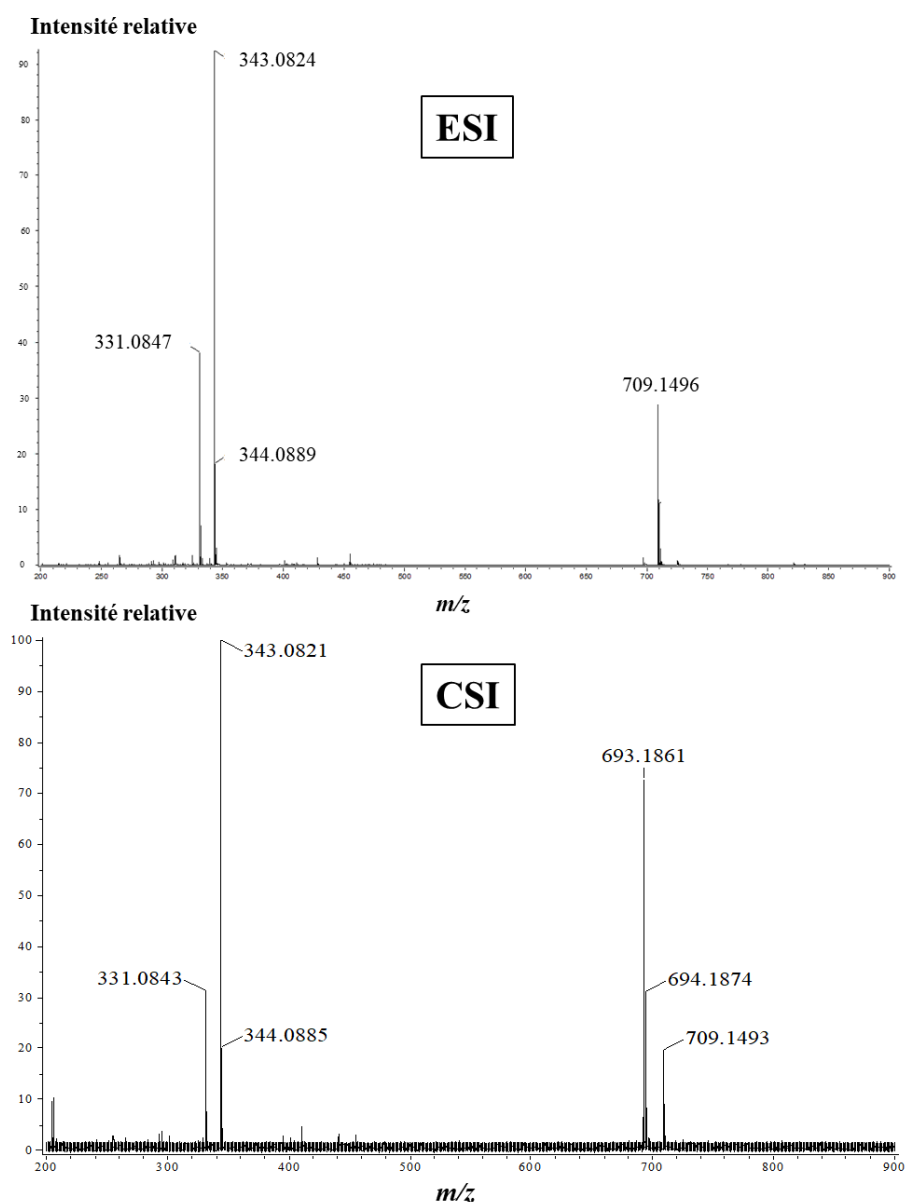


Figure 3.33. Spectres de masses du mélange acide évernique/acide usnique obtenus par a) mode d'ionisation ESI négatif ($OR_1 = -30$ V) et par b) mode d'ionisation CSI négatif ($OR_1 = -50$ V). Solvant utilisé : CH_3CN/D_2O (98/2).

Conclusion

Nous avons démontré dans ce chapitre par le biais de diverses expériences, l'utilité et l'intérêt de l'analyse par spectrométrie de masse en mode d'ionisation CSI. En effet, les calculs d'énergies internes et thermiques des ions obtenues *via* deux méthodes différentes (la méthode des dérivées sigmoïdes et la méthode des températures caractéristiques) mènent à la conclusion que les ions émis à partir de la dernière goutte du spray sont refroidis de 220K ou de 350K en fonction du solvant utilisé. C'est ainsi l'utilisation du méthanol, en tant que solvant, qui aura pour effet de plus refroidir les ions. Cet effet de solvant n'est observable qu'en mode CSI et s'explique par le fait que les solvants dont les tensions superficielles sont plus importantes ne seront pas complètement désolvatés ; alors qu'ils le sont toujours en mode ESI. Ainsi, une partie de l'énergie acquise via les frictions entre les gouttelettes de solvant et le gaz de la zone de désolvatation est convertie en énergie interne. Le choix du solvant pour l'analyse en mode CSI conditionnera les résultats. Notons également que le même transfert d'énergie interne a lieu durant le processus CID (quel que soit le mode d'ionisation). L'effet de refroidissement de la source CSI n'est donc pas compensé par les conditions d'activation des ions dans la zone de désolvatation, et les ions seront toujours plus froids en mode CSI qu'en mode ESI.

Cette étude démontre la possible caractérisation de réseaux moléculaires non covalents en mode CSI. En effet, l'énergie interne et la température des ions étant moins importants en mode CSI, ils sont alors plus stables en phase gaz (notamment pour de faibles tensions appliquées en entrée de la zone de désolvatation). C'est pourquoi l'analyse des solvants eutectiques profonds peut être réalisée en mode CSI. Les résultats montrés au travers de ce chapitre avec la caractérisation de divers DES en mode d'ionisation CSI permet de confirmer cette observation. En se concentrant plus particulièrement sur les résultats obtenus lors de la caractérisation des DESs [ChCl/ThU] ; [ChCl/Gly] et [ChCl/U], nous pouvons remarquer que bien que les DES soient synthétisés dans un ratio molaire précis, ils sont capables de s'organiser, en phase gaz, en de nombreuses conformations différentes. Celles-ci peuvent mener à différentes populations d'ions, qui se caractérisent toujours par un nombre fixe de donneur de liaison hydrogène (dans le cas présent, la thiourée, le glycérol ou l'urée), et un nombre croissant de motif chlorure de choline/ion chlorure. Une étude de la stabilité en phase gaz de ces conformations mène à deux conclusions. Plus le nombre de donneur de liaison hydrogène dans le réseau est faible, plus l'ion qui en est issu sera stable. C'est ainsi que les ions [ThU + ChCl + Cl]⁻ ; [Gly + ChCl + Cl]⁻ et [ThU + ChCl + Cl]⁻ sont les plus stables. De plus, en comparant les fractions d'intensité totale obtenues pour tous les ions de chaque DES, c'est le DES

[ChCl/ThU] qui s'avère le plus stable en phase gaz. C'est une information intéressante à retenir pour la suite de l'étude et notamment lorsque le choix d'un matériau sensible pour un capteur de gaz se présentera.

Enfin, l'étude effectuée sur l'*Evernia prunastri* a montré que l'imagerie DESI, complétée par la spectrométrie de masse en mode CSI, était une méthode de choix pour la déréplication d'un lichen. En effet, cette étude a bien mis en évidence la présence d'un NADES de grande stabilité, permettant de piéger des molécules d'eau dans la structure de l'*Evernia prunastri*. Ceci permettrait d'aider à expliquer la grande résistance de certains lichens à la dessiccation puisque la présence d'un complexe hydraté dans leur structure leur permettrait de résister à des températures élevées. De plus, des études ont déjà pu montrer que les lichens étaient très sensibles à la pollution atmosphérique [44, 45, 46]. Ils sont capables d'interagir avec certains gaz et peuvent jouer le rôle de bio-indicateurs. Or, l'étude bibliographique effectuée dans le chapitre précédent a montré que les DES étaient capable d'absorber des gaz. Donc, la très forte sensibilité à la pollution atmosphérique des lichens pourrait être due à la présence de NADES dans leur structure, absorbant les dits polluants.

Bibliographie:

- [1] A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed, V. Tambyrajah. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chem. Commun.*, 9 (2003) 70-71.
- [2] F. Liu, W. Chen, J. Mi, J.Y. Zhang, X. Kan, F.Y. Zhong, K. Huang, A.N. Zheng, L. Jiang. Thermodynamic and molecular insights into absorption of H₂S, CO₂ and CH₄ in choline chloride plus urea mixtures. *AIChE J.*, 65 (2019) e16574.
- [3] Y. Marcus. Gas solubilities in deep eutectic solvents. *Monatshefte für Chemie – Chem. Mon.*, 149 (2018) 211-217.
- [4] S. Sun, Y. Niu, Q. Xu, Z. Sun, X. Wei. Efficient SO₂ Absorption by four kinds of deep eutectic solvents based on choline chloride. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 54 (2015) 8019-8024.
- [5] I. Delso, C. Lafuente, J. Munoz-Embid. NMR study of choline chloride-based deep eutectic solvents. *J. Mol. Liq.*, 290 (2019) 111236-111249.
- [6] P.L. Pisano, M. Espino, M. de los Angeles Fernandez, M.F. Silva, A.C. Oliviera. Structural analysis of natural deep eutectic solvents. Theoretical and experimental study. *Microchem J.*, 143 (2018) 252-258.
- [7] S.L. Perkins, P. Painter, C.M. Colina. Molecular dynamic simulations and vibrational analysis of an ionic liquid analogue. *J. Phys. Chem. B.*, 117 (2013) 10250-10260.
- [8] C.F. Araujo, J.A.P. Coutinho, M.M. Nolasco, S.F. Parker, P.J.A. Ribeiro-Claro, S. Rudic, B.I.G. Soares, P.D. Vaz. Inelastic neutron scattering study of reline: shedding light on the hydrogen bonding network of deep eutectic solvents. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19 (2017) 17998-18009.
- [9] O.S. Hammond, T.D. Bowron, K.J. Edler. Liquid structure of the choline chloride-urea deep eutectic solvent (reline) from neutron diffraction and atomistic modelling. *Green Chem.* 18 (2016) 2736-2744.
- [10] L. Percevault, T. Delhaye, A. Chaumont, R. Shurhammer, L. Paquin, D. Rondeau. Cold-spray ionization mass spectrometry of the choline chloride-urea deep eutectic solvent (reline). *J. Mass Spectrom.*, 56 (2021) e4725.
- [11] Y. Dai, J. van Spronsen, G.J. Witkamp, R. Verpoorte, Y. H. Choi. Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology. *Anal. Chim. Acta.*, 766 (2013) 61-68.
- [12] R. Alcalá, A. Gutiérrez, M. Atilhan, S. Aparicio. An experimental and theoretical investigation of the physicochemical properties on choline chloride – Lactic acid based natural deep eutectic solvent (NADES). *J. Mol. Liq.*, 290 (2019) 110916-110928.
- [13] Y. Hae Choi, J. van Spronsen, Y. Dai, M. Verberne, F. Hollmann, I. W.C.E. Arends, G.J. Witkamp, R. Verpoorte. Are Natural Deep Eutectic Solvents the Missing Link in Understanding Cellular Metabolism and Physiology? *Plant Physiol.*, 156 (2011) 1701-1705
- [14] V. Zonca. Lichens. Pour une résistance maximale. Edition du Pommier, Collection symbiose, Paris (2021).
- [15] R.A. Armstrong. Adaptation of lichens to extreme condition. In *Plant Adaptation Strategies in Changing Environment*. V. Shukla, S. Kumar, N. Kumar (eds), Springer, Singapore (2017).
- [16] O.S. Hammond, D.T. Bowron, A.J. Jackson, T. Arnold, A. Sanchez-Fernandez, N. Tsapatsaris, V. Garcia Sakai, K. J. Edler. Resilience of Malic Acid Natural Deep Eutectic Solvent Nanostructure to Solidification and Hydration. *J. Phys. Chem. B*, 121 (2017) 7473-7483
- [17] D. Rondeau, N. Galland, E.L. Zins, C. Pepe, L. Drahos, K. Vékey. Non-thermal internal energy distribution of ions observed in an electrospray source interfaced with a sector mass spectrometer. *J. Mass Spectrom.*, 46 (2011) 100-111.
- [18] B. K. Dertien, L. J. De Kok and P. J. C. Kuiper. Lipid and Fatty Acid Composition of Tree-Growing and Terrestrial Lichens. *Physiol. Plant.*, 40 (1977) 175-180.

- [19] D. Joulain, R. Tabacchi. Lichen extracts as raw materials in perfumery. Part 1: oakmoss. *Flavour Frag. J.*, 24 (2009) 49-61
- [20] M. Kosanić, N. Manojlović, S. Janković, T. Stanojković, B. Ranković. *Evernia prunastri* and *Pseudoevernia furfuraceae* lichens and their major metabolites as antioxidant, antimicrobial and anticancer agents. *Food Chem. Toxicol.*, 53 (2013) 112-118.
- [21] L. Drahos, K. Vékey. MassKinetics: a theoretical model of mass spectra incorporating physical processes, reaction kinetics, and mathematical descriptions. *J. Mass Spectrom.* **2001** 36, 237-263
- [22] T. Baer, P. M. Mayer. Statistical Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus quasi-equilibrium theory calculations in mass spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 8 (1997) 103-115.
- [23] R. A. Marcus, O. K. Rice. The kinetics of the recombination of methyl radicals and iodide atoms. *J. Phys. Colloid Chem.*, 55 (1951) 894-908.
- [24] R.A. Marcus. Unimolecular dissociations and free radical recombination reactions. *J. Chem. Phys.*, 20 (1952) 359-364.
- [25] T. Beyer, D.F. Swinehart. Algorithm 448: number of multiply-restricted partitions. *Commun ACM*, 16 (1973) 379.
- [26] J.E. Carpenter, C.P. McNary, A. Furin, A.F. Sweeney, P.B. Armentrout. How Hot are Your Ions Really? A Threshold Collision-Induced Dissociation Study of Substituted Benzylpyridinium “Thermometer” Ions. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 28 (2017) 1876-1888.
- [27] C. Collette, L. Drahos, E. De Pauw, K. Vékey. Comparison of the Internal Energy Distributions of Ions Produced by Different Electrospray Sources. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 12 (1998) 1673-1678
- [28] D. Rondeau, L. Drahos, K. Vekey. Internal energy distribution in electrospray ionization: towards the evaluation of a thermal-like distribution from the multiple-collision model. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 28 (2014) 1273–1284.
- [29] J. Naban-Maillet, D. Lesage, A. Bossée, Y. Gimbert, J. Sztaray, K. Vékey, J.C. Tabet. Internal energy distribution in electrospray ionization. *J. Mass Spectrom.*, 40 (2005) 1-8.
- [30] A. Pak, D. Lesage, Y. Gimbert, K. Vékey, J.C. Tabet. Internal energy distribution of peptides in electrospray ionization: ESI and collision-induced dissociation spectra calculation. *J. Mass Spectrom.*, 43 (2008) 447-455.
- [31] L. Drahos, K. Vékey. Determination of the Thermal Energy and its Distribution in Peptides. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 10 (1999) 323-328.
- [32] Z. Takáts, L. Drahos, G. Schlosser, K. Vékey. Feasibility of Formation of Hot Ions in Electrospray. *Anal. Chem.*, 74 (2002) 6427-6429.
- [33] F. Mooney, C. Collette, E. De Pauw. On the determination of the Ion Internal Energy in an Electrospray Source. In *New Methods for the Study of Biomolecular Complexes*. W. Ens *et al.* Eds., Kluwer Academic Publishers, (1998) 157-169.
- [34] T. Renard, P.A. Guye. Measurement of the surface tension. *J.Chim.Phys.*, 5 (1907) 81-112.
- [35] R.C. Weast. *Handbook of Chemistry and Physics*. 57th Edition. R.C. Weats ed., CRC Press (1976) F-47.
- [36] S. Sakamoto, M. Fujita, K. Kim, K. Yamaguchi. Characterization of self-assembling nano-sized structures by means of coldspray ionization mass spectrometry. *Tetrahedron*, 56 (2000) 955.
- [37] K. Yamaguchi. Cold-spray ionization mass spectrometry: principle and applications. *J. Mass Spectrom.*, 38 (2003) 473.
- [38] K. Yamaguchi. Cold-spray ionization mass spectrometry: applications in structural coordination chemistry. *J. Mass Spectrom. Soc. Japan*, 2 (2013), 1.

- [39] C. Florindo, F.S. Oliveira, L.P.N. Rebelo, A.M. Fernandes, I.M. Marrucho. Insights into the synthesis and properties of deep eutectic solvents based on cholinium chloride and carboxylic acids. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2 (2014) 2416-2425.
- [40] R.W. Taft, I.A. Koppel, R.D. Topsom, F. Anvia. Acidities of OH compounds, including alcohols, phenol, carboxylic acids and mineral acids. *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (6) (1990) 2047-2052.
- [41] P. Le Pogam, G. Herbette, J. Boustie. Analysis of lichen metabolites: a variety of approaches. In: *Recent advances in Lichenology*. 2015, 229-261.
- [42] B. Li, S.H. Hansen, C. Janfelt. Direct imaging of plant metabolites in leaves and petals by desorption electrospray ionization mass spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom.*, 348 (2013) 15-22.
- [43] D. Parrot, S. Papazian, D. Foil, D. Tasdemir. Imaging the Unimaginable: Desorption Electrospray Ionization - Imaging Mass Spectrometry (DESI-IMS) in Natural Product Research. *Planta Med.*, 84 (2018) 584-593.
- [44] H.F. van Dobben, H.Th. Wolterbeek, G.W.W Wamelink, C.J.F. Ter Braak. Relationship between epiphytic lichens, trace elements and gaseous atmospheric pollutants. *Environ. Pollut.*, 112 (2001) 163-169.
- [45] A. Fuga, M. Saiki, M.P. Marcelli, P.H.N. Saldiva. Atmospheric pollutants monitoring by analysis of epiphytic lichens. *Environmental Pollution*, 151 (2008) 334-340.
- [46] A. Mikhalov. Lichens as indicators of atmospheric pollution in urban ecosystems. *Isr. J. Eco. Evo.*, 67 (2020) 60-68.

Chapitre 4 : Utilisation des solvants eutectiques profonds comme approche prometteuse pour le développement de capteurs bio-inspirés : le cas de [Chlorure de choline/Urée] (1:2).

Introduction

Les activités de recherche dans le domaine des capteurs chimiques spécialisés dans la détection de gaz ont été amplifiées au cours des dernières décennies. Le principe d'un capteur chimique repose sur l'association d'un matériau sensible avec un mécanisme de détection appelé transducteur. Il existe un riche panel de couches sensibles déjà étudiées, ainsi que de multiples transducteurs. Les différentes combinaisons entre ces deux éléments permettent des utilisations variées dans des domaines applicatifs duals tels que le contrôle de la qualité de l'air en milieu urbain, la protection des militaires en zone de combat, etc.

Ce chapitre a pour objectif, dans une première partie, de définir le terme « capteur chimique » en décrivant ses caractéristiques principales *via* un état de l'art. Une présentation de quelques couches sensibles utilisées dans la formation d'un capteur de gaz et des différents capteurs de gaz qu'il est ainsi possible de concevoir sera par la suite réalisée.

Une seconde partie expérimentale se focalisera sur l'utilisation d'un précurseur moléculaire pouvant servir comme nouvelle couche sensible dans le développement de capteur hyperfréquence de gaz. Le matériau sensible sélectionné est un solvant eutectique profond (ou DES pour « Deep Eutectic Solvent ») archétypique composé de chlorure de choline et d'urée : [Chlorure de choline/Urée] (1:2). Ce choix s'appuie sur les chapitres 1 et 3 qui ont démontré que les DES possèdent des propriétés permettant de les utiliser comme couches sensibles potentielles d'un capteur de gaz. En effet, leur faible volatilité, leur capacité à interagir avec des entités ioniques et leurs affinités avec certains gaz comme le chlorure d'hydrogène (HCl), le dioxyde de soufre (SO₂) ou encore l'ammoniac (NH₃) en font de très bons candidats.

I. Les capteurs chimiques : état de l'art

Un capteur chimique se définit comme un système capable de transformer une information chimique donnée en un signal analysable. Pour ce faire, le capteur est constitué d'un récepteur associé à un transducteur. Comme l'illustre la **Figure 4.1**, le récepteur, aussi appelé couche sensible, permet la reconnaissance d'une (ou plusieurs) espèce(s) chimique(s) à détecter par interaction physique (physisorption) ou chimique (chimisorption) conduisant à une modification de ses propriétés physicochimiques. Le transducteur permet la traduction de cette modification en une grandeur physique analysable et quantifiable [1, 2]. Dans le cas de la **Figure 4.1**, les espèces chimiques gazeuses sont représentées par les symboles rouges, bleus et verts et la couche sensible est capable de détecter l'espèce verte.

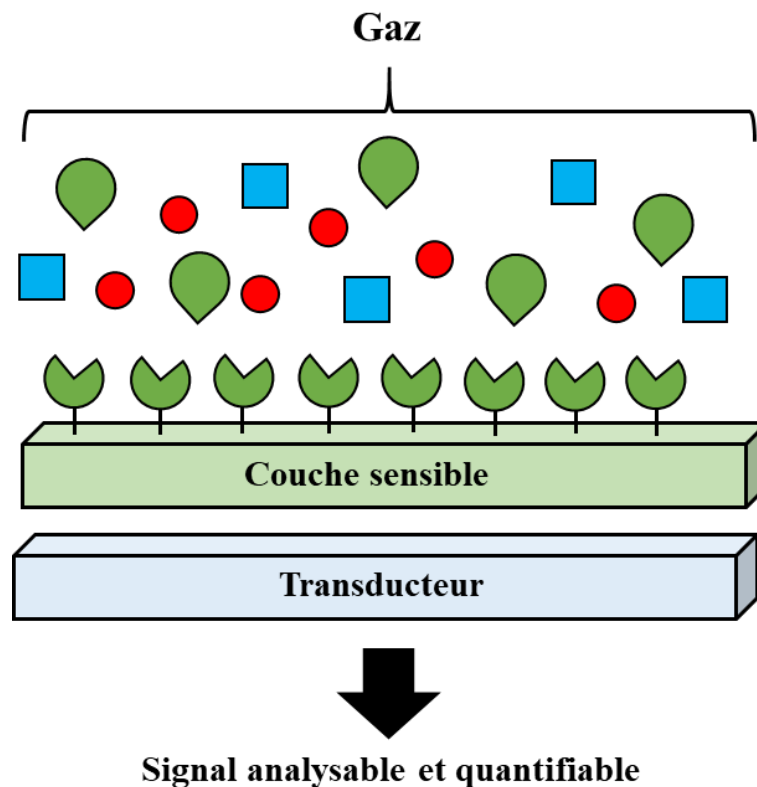


Figure 4.1. Description schématique de la structure d'un capteur chimique.

Il existe plusieurs couches sensibles et transducteurs différents permettant la détection de nombreux composés chimiques. La suite de cet état de l'art se concentrera sur une présentation générale des caractéristiques principales d'un capteur, permettant d'évaluer ses performances, puis sur une description des couches sensibles et des transducteurs utilisés pour le développement de capteurs de gaz.

1. Les caractéristiques d'un capteur chimique

Les performances d'un capteur chimique de gaz peuvent être évaluées par le biais de nombreuses caractéristiques telles que sa sensibilité, sa sélectivité, son temps de réponse et de recouvrement, sa réversibilité, ou encore sa stabilité [3, 4, 5] ...

a) La sensibilité

La sensibilité S d'un capteur se définit comme la plus petite concentration du gaz cible que le capteur est capable de détecter. Elle peut s'exprimer en fonction de la réponse électrique du capteur de gaz mis en présence d'un gaz de référence tel que l'air (R_a) et de la réponse électrique du capteur de gaz mis en présence du gaz d'étude (R_g) tel que [3, 6, 7, 8] :

$$S = \left(\frac{R_a - R_g}{R_a} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

Notons que plus la sensibilité est grande, plus le capteur réagit avec le gaz cible.

b) La sélectivité

La sélectivité désigne la capacité d'un capteur à ne réagir qu'à une unique espèce chimique parmi plusieurs [5]. Les capteurs de gaz souffrent généralement d'un manque important de sélectivité. En effet, cette dernière dépend généralement du matériau sensible pouvant lui-même réagir à différentes espèces gazeuses *via* diverses interactions physico-chimiques [9, 10].

Plusieurs techniques sont appliquées afin d'améliorer la sélectivité. L'une d'elles est le dopage de la couche sensible, où une faible quantité de métaux ou d'oxydes métalliques est ajoutée à la couche sensible du capteur. Les métaux généralement utilisés sont, entre autres, le palladium, le platine ou bien les oxydes métalliques. Ils permettent de stabiliser ou d'activer la couche sensible et donc de la rendre plus sensible et sélective vis-à-vis de certains gaz [6, 11, 12]. Une autre méthode pour améliorer de façon notable la sélectivité des capteurs consiste en l'utilisation d'un filtre (ou membrane) permettant de bloquer ou de modifier les gaz interférents avant qu'ils n'interagissent avec la couche sensible. Les membranes existantes sont classées en deux catégories en fonction de leur interaction avec les gaz. Il y a premièrement les filtres physiques jouant un rôle de tamis moléculaires et empêchant les molécules gazeuses de taille

importante d'atteindre la couche sensible [13, 14]. Il y a ensuite les filtres chimiques capables de réagir avec les gaz interférents [15, 16].

c) *Le temps de réponse et de recouvrement*

Le temps de réponse se définit comme le temps nécessaire au capteur pour qu'il atteigne 90 % de son amplitude maximale. Le temps de recouvrement est quant à lui le temps nécessaire au capteur pour revenir à 90 % de son état d'origine lorsqu'il n'est plus soumis à un gaz, tel que représenté **Figure 4.2**.

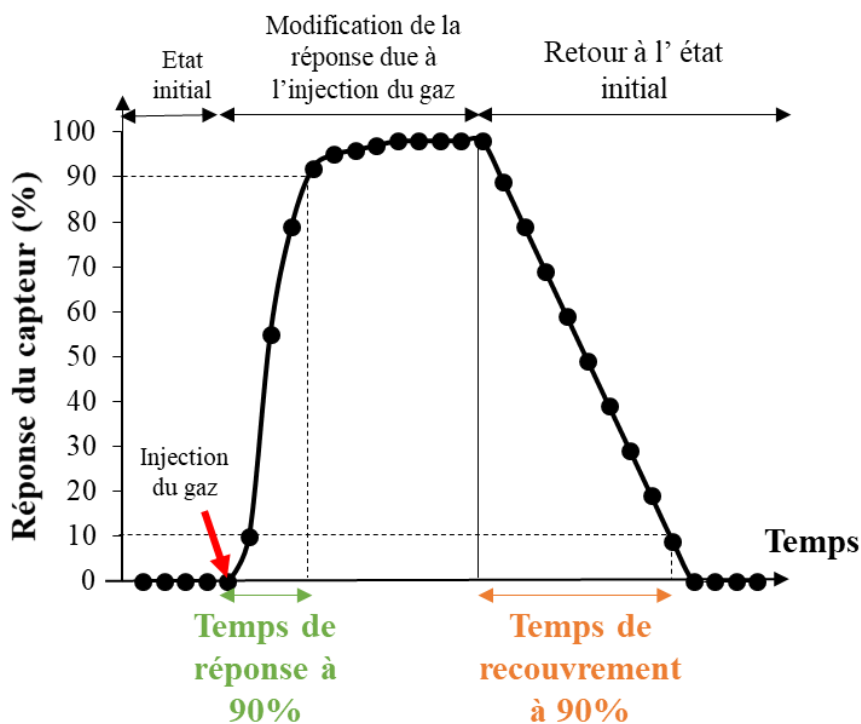


Figure 4.2. Définition schématique du temps de réponse et de recouvrement typique d'un capteur chimique [17, 18].

Précisons que les temps de réponse et de recouvrement sont fortement influencés par les paramètres expérimentaux tels que la température, la pression, l'humidité ou bien la taille des particules constituant la couche sensible, entre autres [19, 20, 21].

d) La réversibilité

La réversibilité se définit comme la capacité du capteur à retourner dans son état d'origine après avoir été soumis à un flux gazeux [5]. Cette réversibilité peut être naturelle, ou bien activée par un actuateur externe tel que la température.

e) La stabilité

La stabilité (ou reproductibilité) d'un capteur représente sa capacité à présenter un signal stable et reproductible au cours d'une période de temps [5, 22]. La non-reproductibilité d'un capteur de gaz peut être due à de nombreux facteurs tels que la température [22, 23, 24], une modification et/ou vieillissement de la couche sensible causée par des réactions chimiques [22] ou bien une modification du milieu opératoire du capteur [22, 25, 26].

2. Les couches sensibles

La couche sensible d'un capteur est le cœur du dispositif, car c'est elle qui interagit directement avec les gaz à détecter *via* des interactions physiques et/ou chimiques et qui interviendra donc sur la sélectivité du détecteur. Les matériaux sensibles existant déjà sur le marché sont nombreux et se divisent en plusieurs catégories en fonction de leur composition et structure chimique. Nous pouvons ainsi distinguer entre autres : les nanostructures de type métal/métal-oxyde, les nanostructures de type polymérique ou bien les composites organiques-inorganiques. Cette partie définit et présente les matériaux sensibles les plus communs dans le développement de capteurs.

a) Les oxydes métalliques en tant que matériau semiconducteur

Le développement de capteurs de gaz utilisant des matériaux semiconducteurs tels que les oxydes métalliques a grandement été étudié au travers de nombreux travaux [27-34]. Un matériau semiconducteur est un matériau de faible densité électronique et caractérisé par sa largeur de bande interdite permettant les transitions électroniques. On appelle semiconducteur de « type n » un semiconducteur riche en donneur d'électrons et de « type p » riche en accepteur d'électrons.

Les oxydes métalliques sont des semiconducteurs qui voient leur conductivité évoluer lorsqu'ils sont soumis à un environnement gazeux spécifique. En effet, les oxydes métalliques de type n voient leur conductivité croître lorsqu'ils absorbent des gaz réducteurs (NH₃, CO, H₂,

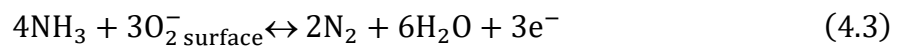
CH₄) en raison de l'accroissement de leur densité de porteurs de charge et diminuer lorsqu'ils interagissent avec des gaz oxydants (O₂, O₃, Cl₂, SO₂, NO...) en raison d'une diminution de cette densité. Les oxydes métalliques de type p ont un comportement inverse et verront leur conductivité diminuer en contact avec des gaz réducteurs du fait d'un transfert d'électrons qui diminue la densité de charges positives à la surface du matériau [29, 30, 31, 32].

Pour expliquer brièvement le fonctionnement de ces matériaux, prenons le cas d'un oxyde métallique de type n, choisi car il s'agit du type de matériau le plus communément utilisé [33]. Le matériau réagit en premier lieu avec l'oxygène contenu dans son atmosphère directe :



L'adsorption de l'oxygène à la surface de l'oxyde métallique conduit à une diminution de la conductivité électrique, car les électrons libres à la surface vont se transférer vers l'oxygène absorbé.

Lorsqu'un gaz réducteur, tel que NH₃, s'adsorbe sur cette surface modifiée, une réaction d'oxydo-réduction mène à l'augmentation de la densité d'électrons libres à la surface de l'oxyde métallique et accroît la conductivité :



Les oxydes métalliques possèdent tous une sensibilité à des gaz différents et ont une température de fonctionnement donnée. Le **Tableau 4.1** réunit quelques exemples de matériaux sensibles à base d'oxydes métalliques communs ainsi que leur température de fonctionnement et quelques gaz auxquels ils sont sensibles.

Tableau 4.1. Oxydes métalliques utilisés en tant que couche sensible pour capteur de gaz [27, 34].

Oxyde métallique	Type	Gaz détectable	Température de fonctionnement
TiO ₂	n	C ₂ H ₆ O, CH ₃ OH, CO, NO ₂ , NH ₃ , SO ₂ , H ₂	400 à 500 °C
SnO ₂	n	NH ₃ , NO ₂ , CO, C ₂ H ₆ O, O ₂ , CH ₄ , SO ₂	200 à 400 °C
WO ₃	n	O ₂ , CH ₄ , CO, H ₂ , C ₃ H ₈ , NH ₃ , NO ₂	450 à 500 °C
Ga ₂ O ₃	n	O ₂ , H ₂ , CH ₄ , NH ₃	550 °C
CeO ₂	n	O ₂	700 à 1100 °C
CuO	p	NO ₂ , H ₂ S	200 à 250 °C

Ce tableau permet la mise en évidence de deux inconvénients à l'utilisation des oxydes métalliques en tant que matériaux sensibles : leurs températures de fonctionnement élevées (supérieures à 200 °C) et leurs sélectivités. Cette sélectivité peut être adaptée par la modulation de la température de fonctionnement [34]. En effet, chaque oxyde métallique a une sensibilité maximum à un gaz à une température de fonctionnement donnée.

b) Les polymères conducteurs

Les polymères sont des matériaux constitués de longues chaînes hydrogénocarbonées et formés par la répétition d'un même motif composé d'une ou de plusieurs unités de base appelées monomères. Ce sont de très bons isolants électriques du fait de leur conductivité très faible ($\sigma < 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$). Cependant, des études ont montré qu'il était possible que certains polymères isolants deviennent conducteurs par simple dopage. Il s'agit des familles de polymères constitués d'un enchaînement de motifs possédant un système π conjugué (c'est-à-dire une alternance entre double et simple liaisons) [35, 36, 37, 38]. La **Figure 4.3** présente quelques polymères conducteurs fréquemment utilisés en tant que couches sensibles de capteurs.

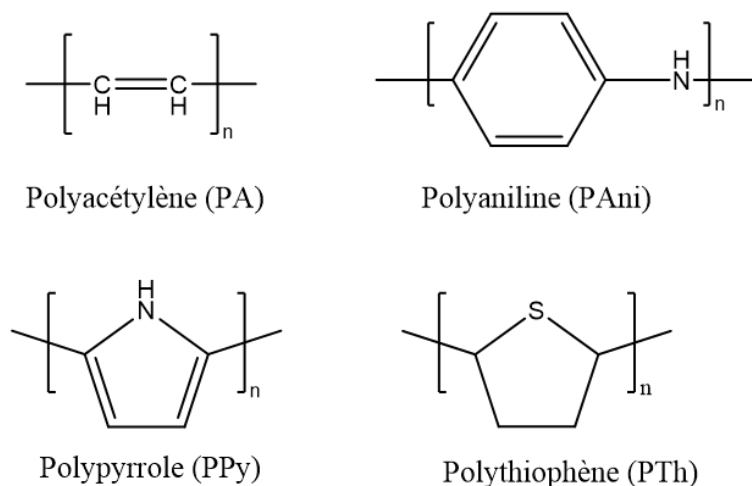


Figure 4.3. Polymères conducteurs typiques utilisés comme couches sensibles [36, 39].

Le dopage chimique des polymères conducteurs est un processus réversible qui permet d'accroître la conductivité électrique des polymères conjugués via des réactions électrochimiques. On parle de dopage p lorsque les électrons sont extraits de la chaîne du polymère par oxydation, afin de créer des défauts d'électrons, et de dopage de type n lorsque les électrons sont injectés dans la chaîne du polymère par réduction afin d'obtenir un excès d'électrons. Un dopage par réaction de protonation est également envisageable [40]. La **Figure 4.4** illustre le dopage chimique du polypyrrole (PPy).

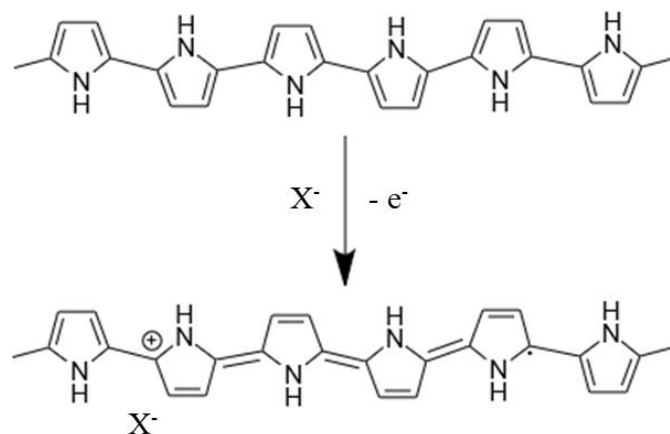


Figure 4.4. Dopage oxydant du polypyrrole (PPy) [36].

Le procédé d'oxydation du PPy conduit à la formation d'un cation radicalaire. Ces charges libres sont à l'origine des propriétés conductrices du polymère. Notons que le contre-anion (X^- en **Figure 4.4**) permet d'assurer l'électronéutralité de l'ensemble.

En tant que couche sensible de capteur de gaz, les polymères conducteurs ne sont pas utilisés purs mais sous la forme d'un matériau composite, c'est-à-dire un matériau hétérogène formé d'au moins deux constituants distincts. Par exemple, des études ont montré que des matériaux composites nanofibrés, tel que Polyaniline (PAni)/In₂O₃ possédaient une très bonne réactivité vis-à-vis de gaz tels que H₂, CO, NO₂ ... [41]. Les composites PAni/CuCl₂ sont utilisés quant à eux dans le développement de capteurs sensibles à H₂S [42]. En revanche, l'eau naturellement présente dans l'environnement déstabilise les couches sensibles composées de matériaux composites à base de polymères conducteurs, car le degré d'hydratation modifie la conductivité du matériau. Ainsi, cela limite la stabilité de ce type de capteur [43, 44].

3. Les différents types de capteurs

Comme présentées dans la partie précédente, les couches sensibles, en adsorbant des gaz avec lesquels elles réagissent, vont subir une évolution de leurs propriétés physico-chimiques. Il est ainsi nécessaire de développer des transducteurs adaptés à ces modifications physico-chimiques, afin de les traduire en grandeurs physiques. Le système couche sensible / transducteur forme ainsi un capteur chimique. Le **Tableau 4.2** présente une liste non exhaustive de capteurs chimiques de gaz, ainsi que la modification physico-chimique permettant la détection.

Tableau 4.2. Différents types de capteurs chimiques de gaz avec le changement physico-chimique permettant la détection du gaz [adapté de 45].

Type de capteur	Modification physico-chimique
Capteurs électrochimiques	Modification de la force électromotrice ou du courant électrique <i>via</i> une cellule électrochimique
Capteurs à base de matériaux semiconducteurs	Modification de la conductivité électrique
Capteurs optiques	Modification de paramètres optiques : fluorescence, index de réfraction, absorption de la lumière...
Capteurs catalytiques	Modification de la température
Capteurs acoustiques ou gravimétriques	Modification de la masse
Capteurs hyperfréquences (micro-ondes)	Modification des caractéristiques diélectriques

Les parties suivantes vont développer les principes de fonctionnement des différents capteurs listés supra.

a) Les capteurs électrochimiques

Les capteurs électrochimiques sont constitués d'une cellule électrochimique contenant une anode et une cathode séparées par une solution électrolytique. Une membrane semi-perméable de la cellule joue le rôle de barrière de diffusion. L'absorption du gaz à détecter donne lieu à des réactions d'oxydo-réduction qui mèneront à l'apparition d'un courant électrique grâce à la migration des ions chargés positivement vers la cathode et des ions chargés négativement vers l'anode [45, 46].

Il existe deux principales catégories de capteurs électrochimiques :

- Les capteurs potentiométriques basés sur une variation de potentiel entre les électrodes [47]. Ce type de capteur est composé de trois électrodes : une anode, une cathode et une électrode de référence. La différence de potentiel obtenue entre l'électrode de référence et une seconde électrode conduit à la détermination de la force électromotrice du système. La valeur de la force électromotrice sera différente en fonction du gaz cible.
- Les capteurs ampérométriques basés sur une modification du courant traversant la cellule électrochimique [48]. En effet, lorsqu'un gaz s'oxyde ou se réduit à la surface d'une électrode de travail (dont le potentiel est fixé par une électrode de référence), cela se traduit par l'obtention d'un courant limite qui diffuse à travers l'électrolyte et la membrane. Ce courant est directement lié à la concentration en gaz cible dans l'atmosphère.

La **Figure 4.5** représente un capteur ampérométrique de type « électrode de Clark » usuellement utilisé pour la détection de l'oxygène. Le dispositif est composé d'une cathode de platine et d'une électrode d'argent recouverte de chlorure d'argent jouant le rôle d'électrode de référence. Un potentiel est appliqué entre les deux électrodes qui sont plongées dans une solution électrolytique de chlorure de potassium. Une membrane perméable à l'oxygène sépare le système décrit du milieu d'étude. Lorsque l'oxygène traverse la membrane, il est réduit à la cathode selon la réaction suivante :



Cette réaction électrochimique induit un courant directement proportionnel au flux d'oxygène diffusant à travers la membrane. Il est ainsi possible d'en déduire la teneur en oxygène dans le milieu [49].

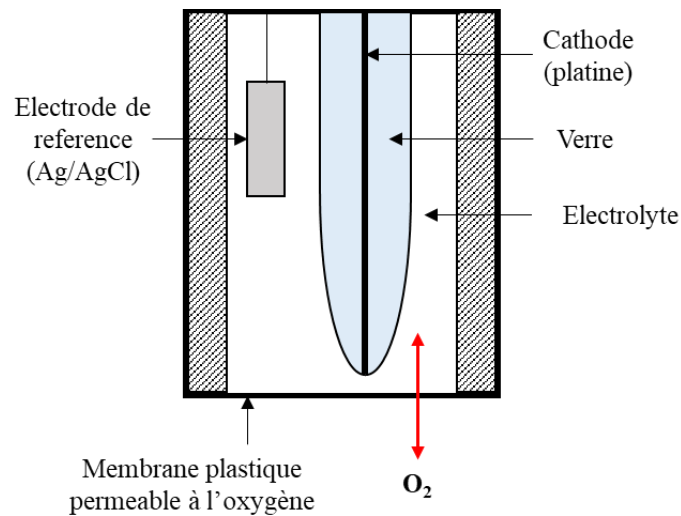


Figure 4.5. Capteur ampérométrique pour la détection d'oxygène [49].

b) Les capteurs à base de matériaux semiconducteurs

Le principe général de ce type de capteurs repose sur une variation de la conductivité du matériau sensible lors de l'absorption d'un gaz. Les couches sensibles habituellement utilisées pour ces capteurs sont les oxydes métalliques présentés dans la partie I.2.a. Comme précisé précédemment, la température de travail est en générale comprise entre 200 et 400 °C. Il est ainsi nécessaire d'ajouter un système de chauffage au dispositif. De nombreuses recherches ont montré qu'il était possible d'améliorer les performances de ces capteurs de gaz très populaires notamment vis-à-vis de leur reproductibilité, sensibilité et sélectivité [50, 51, 52].

c) Les capteurs optiques

Les capteurs optiques basent leur principe de fonctionnement sur l'utilisation de la fibre optique en tant que matériau transducteur et sur la modification de la propagation de la lumière en présence de gaz cibles, plus précisément, un changement de fréquence ou d'intensité du rayonnement électromagnétique (visible ou infrarouge) [53, 54].

Notons qu'il est possible de séparer les capteurs utilisant des fibres optiques en deux groupes [55] :

- Les capteurs extrinsèques, où la fibre sert uniquement de guide d'onde afin de conduire la lumière jusqu'à l'élément sensible situé au bout de cette dernière. L'absorption d'espèces gazeuses à la surface de cette couche sensible induit la modification de ses propriétés optiques causant une propagation de la lumière émise différente de celle transmise.
- Les capteurs intrinsèques, où la fibre est elle-même l'élément sensible du dispositif. Dans ce cas, la gaine de la fibre est remplacée par un revêtement polymère dont les propriétés d'absorption de la lumière varient en fonction de l'espèce gazeuse [56, 57].

La **Figure 4.6** schématise les deux types de capteurs optiques :

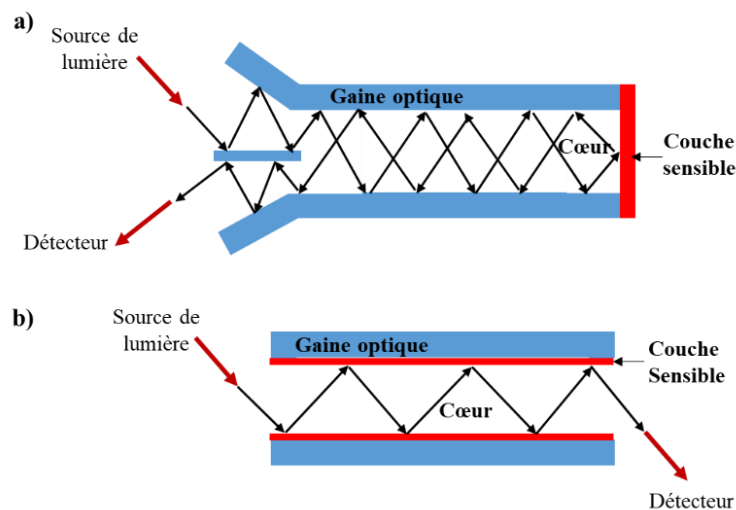


Figure 4.6. Capteurs à fibre optique, a) capteur extrinsèque, b) capteur intrinsèque.

d) Les capteurs catalytiques

Les capteurs catalytiques sont essentiellement utilisés pour la détection des gaz combustibles présents en faible quantité dans l'atmosphère [49, 58-60]. Leur principe de détection se base sur le suivi d'une élévation de température causée par l'oxydation des gaz au contact d'un catalyseur combustible. Comme schématisé en **Figure 4.7**, les capteurs catalytiques sont communément composés d'un fil de platine recouvert d'un catalyseur poreux à base de platine ou de palladium par exemple [61]. Le fil de platine permet à la fois de

maintenir le système à une température élevée (environ 600 °C) et de mesurer l'augmentation de la température par la modification de sa résistance [62].

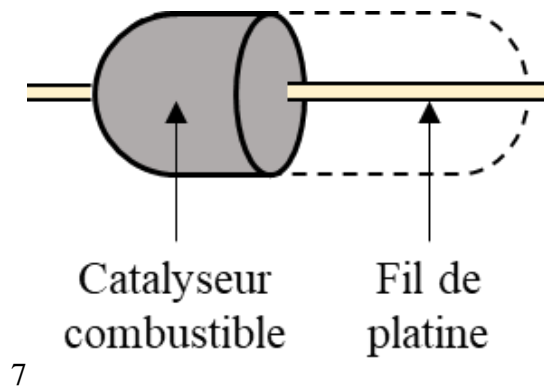


Figure 4.7. Schéma d'un capteur catalytique de gaz [62].

e) Les capteurs gravimétriques ou acoustiques

Ces capteurs ont pour point commun l'utilisation de transducteurs piézoélectriques. On dit qu'un matériau diélectrique possède des propriétés piézoélectriques s'il est capable, suite à une contrainte mécanique appliquée (pression, accélération, vibration, action d'un champ électrique ...), de faire apparaître en son sein une polarisation électrique [63, 64].

Un capteur gravimétrique classique est un capteur à microbalance à quartz. Ces capteurs sont constitués d'une lame de quartz (SiO_2) disposée entre deux électrodes qui permettent l'application d'une tension. Le quartz est un matériau piézoélectrique, l'application de la tension le fait osciller à une fréquence définie entre les deux électrodes. Lorsque qu'une espèce gazeuse est adsorbée à la surface du quartz, cela provoque une modification de sa fréquence de résonance. Notons que ce décalage de fréquence est caractéristique de la masse volumique de l'espèce chimique adsorbée [65, 66, 67].

Un capteur à onde acoustique de surface se définit comme un système composé d'un matériau piézoélectrique sur lequel ont été déposées deux électrodes interdigitées. La première joue le rôle d'émetteur en permettant l'excitation des ondes. La seconde est considérée comme un récepteur et permet la détection des ondes après propagation. Une couche sensible est déposée entre les deux électrodes (**Figure 4.8**). Lorsqu'un gaz est adsorbé spécifiquement sur le matériau sensible, cela conduit à une modification de la masse volumique du matériau

sensible. Cette modification induit une évolution des caractéristiques et la fréquence de l'onde acoustique qui s'y propage [68, 69, 70].

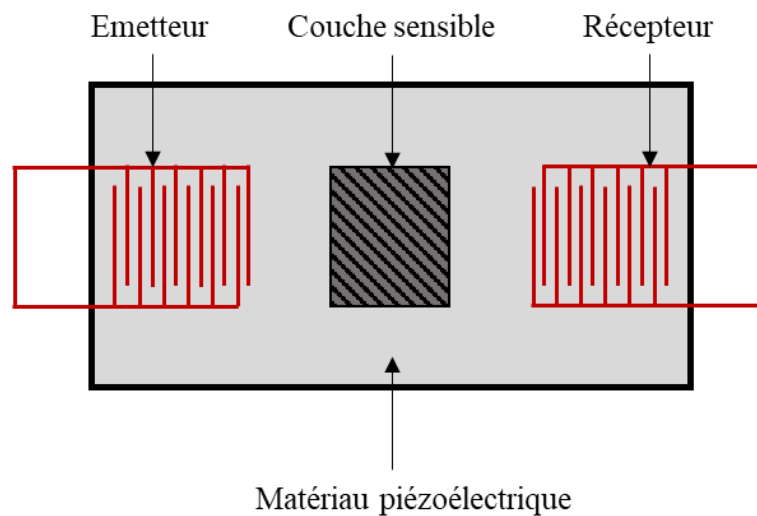


Figure 4.8. Capteur à onde acoustique de surface [68].

f) Les capteurs hyperfréquences (micro-ondes)

Le principe de fonctionnement des capteurs à transduction hyperfréquence ou micro-onde est basé sur les interactions entre les ondes électromagnétiques et le ou les matériaux sensibles. Ces interactions peuvent modifier la permittivité diélectrique du matériau sensible. Cette grandeur physique se définit comme une grandeur complexe et s'exprime de la manière suivante :

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \varepsilon_0\varepsilon_r' - j\varepsilon_0\varepsilon_r'' \quad (4.5)$$

Avec ε_0 la permittivité diélectrique de l'air ($8,85.10^{-12}$ F.m⁻¹), ε' et ε'' les parties réelles et imaginaires de la permittivité diélectrique complexe ; et ε_r' et ε_r'' les parties réelles et imaginaires de la permittivité diélectrique relative complexe. La partie réelle représente l'énergie électromagnétique stockée par le matériau, tandis que la partie imaginaire est liée aux phénomènes de pertes diélectriques et à la conductivité du matériau [71, 72]. Pour le bon fonctionnement d'un capteur hyperfréquence, il est nécessaire de minimiser la partie imaginaire de la permittivité diélectrique. Pour cela, il existe une deuxième constante appelée tangente de l'angle de pertes ($\text{tg}(\delta)$) qui doit être la plus faible possible pour ces applications visées :

$$tg(\delta) = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} \quad (4.6)$$

Ainsi, un capteur hyperfréquence de gaz suit l'évolution des caractéristiques diélectriques d'un matériau sensible soumis à une excitation électromagnétique en présence d'un gaz [71 – 75]. En effet, lors d'interactions entre le matériau sensible et le gaz, ses caractéristiques diélectriques vont être modifiées. Les ondes électromagnétiques transmises et réfléchies, en traversant le milieu transformé, pourront être atténuées ou même déphasées.

Lors de l'utilisation d'un transducteur hyperfréquence, les réponses du capteur attendues sont les coefficients de transmission (S_{21}) et de réflexion (S_{11}) comme présenté **Figure 4.9**.

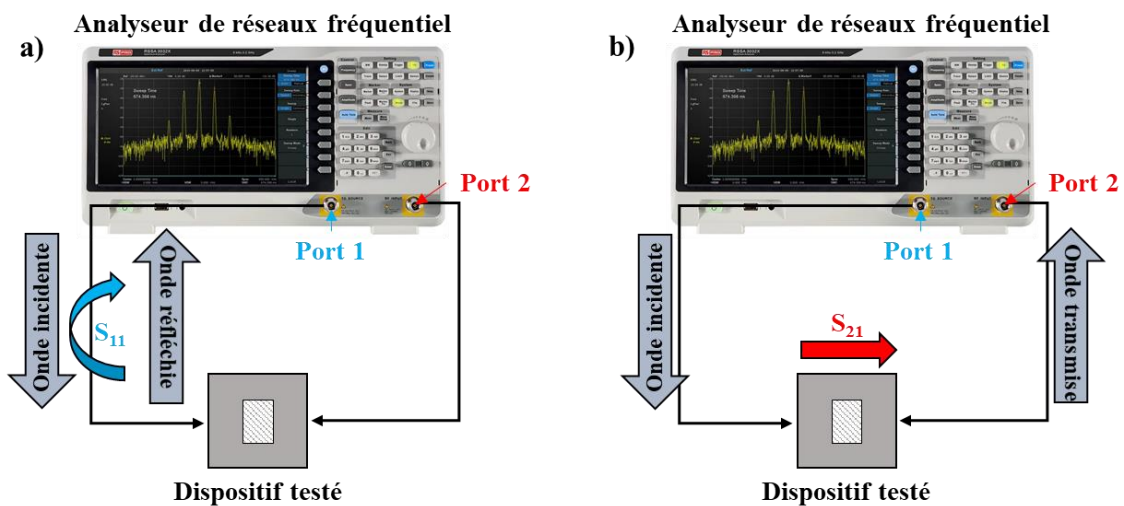


Figure 4.9. Dispositif de mesure hyperfréquence. a) Mesure du coefficient de réflexion S_{11} . b) Mesure du coefficient de transmission S_{21} [72].

II. Matériels et méthodes

Bien que préalablement présentés dans le chapitre 3, les méthodes de synthèse de ChCl/U (1:2) ainsi que les produits chimiques utilisés seront spécifiquement rappelés dans cette partie.

1. Matériels

a) Produits chimiques utilisés

Les produits chimiques utilisés pour la synthèse du DES, ainsi que leur pureté et leur fournisseur sont répertoriés dans le **Tableau 3**.

Tableau 4.3. Produits chimiques utilisés pour la synthèse du DES [Chlorure de Choline/Urée] (1:2).

Produit chimique	Formule brute	Etat	Pureté	Fournisseur
Chlorure de Choline (ChCl)	C ₅ H ₁₄ NO, Cl	Solide	≥ 98 %	Sigma Aldrich
Urée (U)	CH ₄ N ₂ O	Solide	99 %	Sigma Aldrich
Eau	H ₂ O	Liquide	Déionisée à 18,2 MΩ.cm ⁻¹	/

Les produits sont utilisés directement sans purification supplémentaire.

L'acide chlorhydrique (12 mole.L⁻¹ ou 12 M) utilisé est fourni également par Sigma Aldrich sous forme liquide avec une pureté de 37%. Il est directement dilué avec de l'eau distillée pour que sa concentration devienne égale à 1 M.

b) Dispositifs hyperfréquences développés

Les dispositifs hyperfréquences développés, afin de tester les performances de ChCl/U en tant que matériau sensible et de caractériser ses caractéristiques diélectriques sous différentes conditions, sont des dispositifs en cuivre (18 μm d'épaisseur) imprimés sur un substrat de polytétrafluoroéthylène (PTFE) Rogers 5880, d'une épaisseur de 0,5 mm et caractérisé par une permittivité diélectrique $\epsilon_r = 2,1$ et une tangente de l'angle de pertes $\text{tg}\delta = 10^{-3}$ à la fréquence de 10 GHz. Comme montré **Figure 4.10**, le système est composé d'une ligne de transmission de 50 Ω avec un gap en son centre et d'un résonateur à stub quart-d'onde ouvert avec un gap voisin de son centre, alimenté par une ligne de 50 Ω. Les gaps intégrés dans les deux systèmes

servent de zone de dépôt pour le DES. Le **Tableau 4.4** regroupe toutes les dimensions de ces dispositifs.

Les dispositifs ainsi développés permettront :

- De tester le fonctionnement de ChCl/U en tant que matériau sensible au chlorure d'hydrogène HCl.
- D'extraire les caractéristiques diélectriques (ϵ_r et $\text{tg}\delta$) de ChCl/U avant interaction avec les vapeurs de HCL, puis après cette exposition.

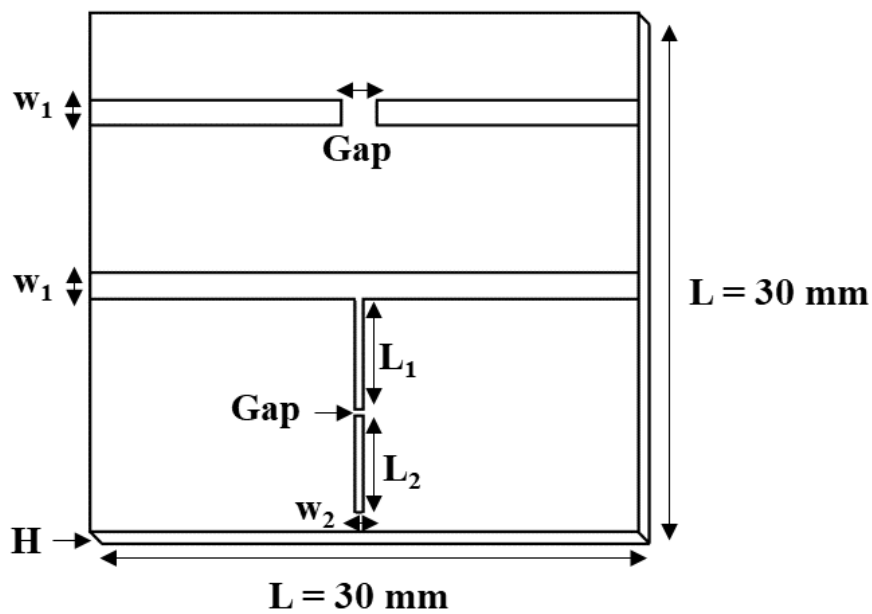


Figure 4.10. Dispositif hyperfréquence utilisé, constitué d'une ligne de transmission 50 Ω avec un gap en son centre et d'un résonateur à stub quart-d'onde avec un gap proche de son centre.

Tableau 4.4. Dimensions de la ligne de transmission de 50 Ω à gap et du résonateur à stub quart d'onde à gap.

	Ligne de transmission de 50 Ω à gap	Résonateur à stub quart d'onde à gap
H	0,5 mm	0,5 mm
w ₁	1,8 mm	1,8 mm
w ₂	/	0,3 mm
Gap	0,2 mm	0,1 mm
L ₁	/	5,7 mm
L ₂	/	4,2 mm

2. Méthodes

a) Synthèse du DES [Chlorure de Choline/Urée] (1:2)

Le DES [Chlorure de Choline/Urée] (1:2) est formé à partir d'un mélange de chlorure de choline (ChCl) en tant qu'accepteur de liaison hydrogène (HBA pour « hydrogen bond acceptor ») et d'urée (U) en tant que donneur de liaison hydrogène (HBD pour « hydrogen bond donor ») (**Figure 4.11**).

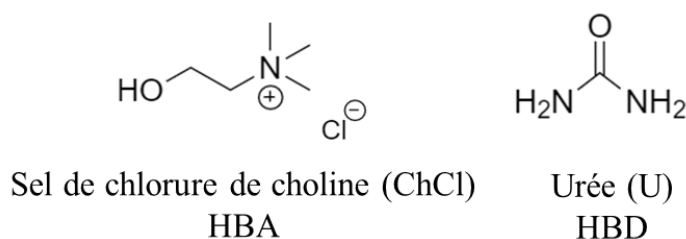


Figure 4.11. Structure chimique des composés de [ChCl/U] (1:2).

Il est synthétisé en mettant sous agitation, à une température de 65°C, un mélange de ChCl et de U dans un ratio molaire de (1:2). De l'eau, à un pourcentage massique de 5%, est introduite dans le milieu à l'aide d'une micropipette. La formation du DES prend généralement 4 heures. En fin de synthèse, le mélange doit former un liquide homogène, transparent et visqueux. Le DES ainsi formé est laissé à refroidir à température ambiante, puis est analysé par méthode Karl Fisher pour en extraire son pourcentage en eau (5,33 % dans le cas du DES utilisé pour ces expériences).

b) Protocole expérimental des mesures hyperfréquences

Comme présenté sur la **Figure 4.12. a)**, le dispositif micro-onde présenté en partie II.1.b est connecté à un analyseur de réseaux N5222A de Keysight grâce à une cellule de mesure V-Anritsu. Cette cellule de mesure permet de s'affranchir de l'utilisation de connecteur supplémentaire et contribue donc à l'affinement des mesures. Avant chaque mesure, une étape de calibration « Short-Open-Load-Through » (SOLT) est systématiquement effectuée afin d'éliminer les pertes induites par les accès des câbles et de la connectique dans les réponses du dispositif micro-ondes.

Avant le dépôt du DES sur le gap, les mesures des coefficients de transmission S_{21} du système avec le gap non chargé (air), puis recouvert de 15 μ L d'eau distillée, sont effectuées.

Ces résultats servent de référence. Un volume de 15 μL de ChCl/U est ensuite déposé sur le gap du résonateur à stub ou sur celui de la ligne de transmission à l'aide d'une micropipette à déplacement positif (spécialisée pour le prélèvement de liquide visqueux) et la mesure de son coefficient de transmission est réalisée. Pour finir, 15 μL de HCl de concentration molaire égale à 1 M sont déposés à proximité du matériau sensible comme présenté **Figure 4.12. b)**. Le temps total d'exposition aux vapeurs de HCl est de 15 minutes et deux mesures sont enregistrées : la première après un temps d'absorption de 4 minutes et la seconde à la fin de l'exposition. Ces deux temps sont choisis afin d'observer une variation de la réponse du dispositif suffisamment significative. Les expériences sont menées à température ambiante ($20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$) et à pression atmosphérique (10^5 Pa). Toutes les mesures sont réalisées dans une gamme de fréquence comprise entre 1 et 15 GHz.

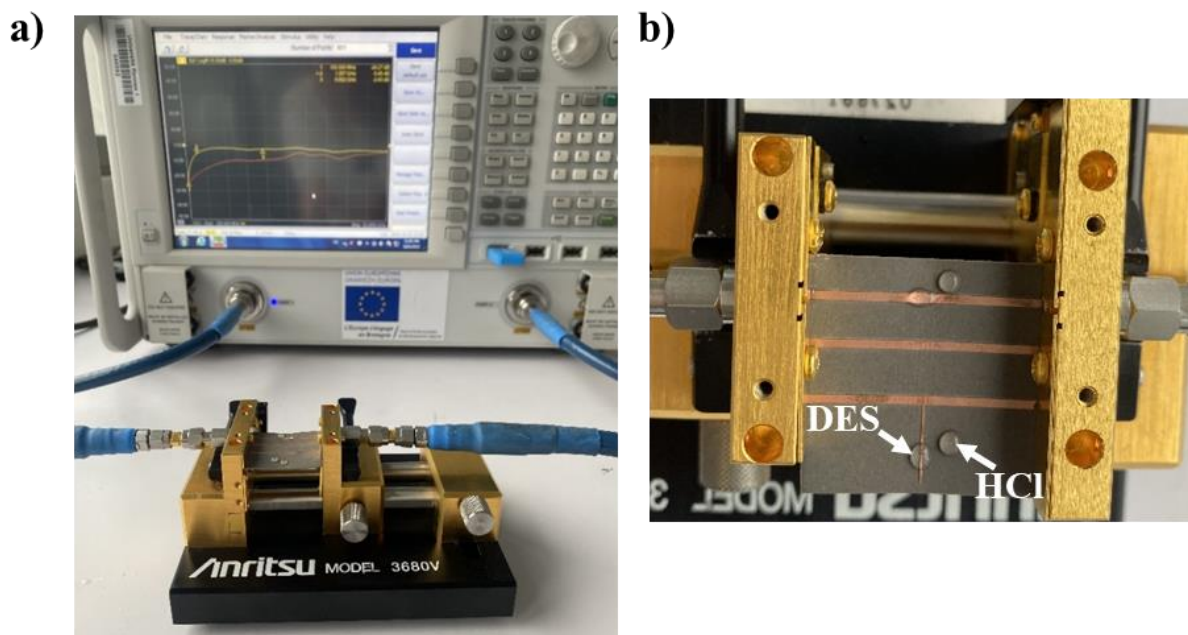


Figure 4.12. a) Installation expérimentale. b) Détail du protocole de dépôt de ChCl/U puis de HCl sur le dispositif micro-ondes.

Précisons que le choix d'utiliser une goutte d'acide chlorhydrique (c'est-à-dire un mélange de chlorure d'hydrogène et d'eau) est effectué dans le but de la mise en place d'un protocole de mesure simple et sans danger. En effet, le laboratoire n'est pas équipé d'une chaîne de mesure permettant la mise en place d'une atmosphère contrôlée et l'utilisation de gaz dangereux. C'est ainsi le chlorure d'hydrogène (abrégé en HCl), contenu dans la goutte d'acide chlorhydrique, qui par évaporation, va interagir avec le DES. Notons que cette goutte est déposée à proximité du dispositif de manière à ce que la seule interaction possible entre les deux liquides soit due à l'évaporation de HCl . Néanmoins, l'influence de l'humidité apportée

par l'eau contenue dans l'acide chlorhydrique sera étudiée. L'objectif principal de cette expérience est donc la mise en place d'un protocole d'exposition à un gaz suffisamment simple (chlorure d'hydrogène) afin de vérifier que les DES tels que ChCl/U puissent être un choix judicieux dans l'élaboration d'un nouveau type de couche sensible.

III. Analyse fréquentielle de ChCl/U à l'aide d'un résonateur à stub- $\frac{1}{4}$ d'onde à gap

Des calculs théoriques du coefficient de transmission du résonateur stub $\frac{1}{4}$ -d'onde à gap ont été réalisés grâce au logiciel CST Studio Suite [76]. L'objectif est d'appréhender, dans un premier temps, le fonctionnement du dispositif et de prédire son comportement en présence de ChCl/U. La **Figure 4.13** présente les simulations numériques du coefficient de transmission S_{21} obtenues pour le résonateur à stub non chargé et chargé avec de l'eau. Il est observé que la fréquence de résonance est de 9,24 GHz pour une amplitude de résonance de -30,0 dB quand le gap est initialement non chargé ($\epsilon_r = 1$ et $\text{tg}\delta = 0$, caractéristiques diélectriques de l'air). Lorsque qu'une goutte d'eau de 15 μL ($\epsilon_r = 85$ et $\text{tg}\delta = 0,8$) est déposée sur le gap, les simulations prédisent un décalage vers les basses fréquences ainsi qu'une diminution de l'amplitude de résonance du système. En effet, la nouvelle fréquence de résonance est égale à 4,32 GHz pour une amplitude de -20,0 dB. Ainsi, les fréquences et amplitudes de résonance dépendent des caractéristiques diélectriques de l'entité remplissant le gap. Il est par ailleurs possible de lier la tangente de l'angle de pertes d'un matériau à l'amplitude de résonance. En effet, plus la tangente de pertes est importante, plus l'amplitude de résonance diminuera.

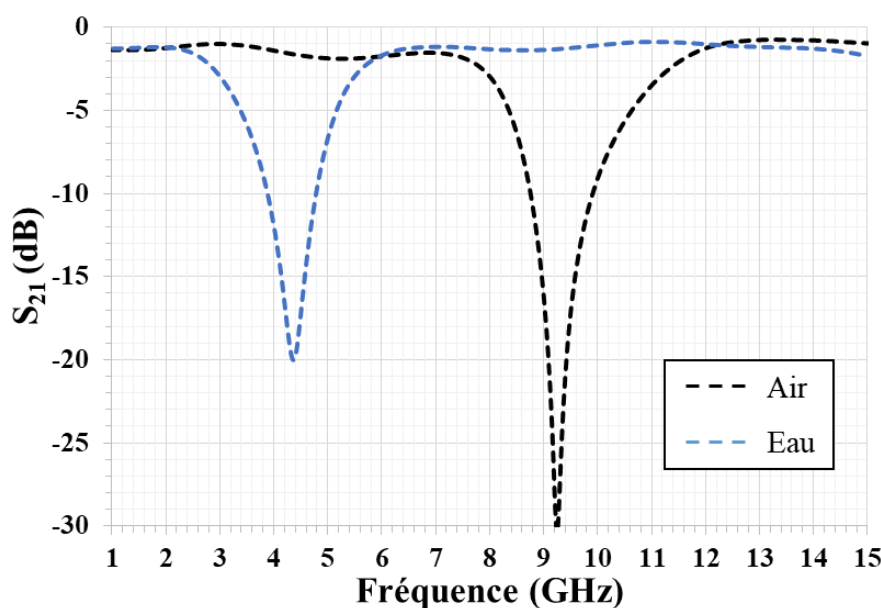


Figure 4.13. Valeurs théoriques de l'amplitude du coefficient de transmission S_{21} en fonction de la fréquence pour le résonateur à stub non chargé (air), puis dont le gap a été chargé avec de l'eau.

La **Figure 4.14** présente la variation de l'amplitude du coefficient de transmission S_{21} du résonateur stub mesurée sous cinq conditions différentes : avec son gap non chargé, chargé avec de l'eau, chargé avec ChCl/U, chargé avec ChCl/U après 4 et 15 minutes d'exposition. Le

premier point à noter est que lorsqu'une goutte d'eau est déposée sur le gap, la fréquence de résonance se décale de 9,20 GHz à 4,28 GHz pour une amplitude égale à -14,6 dB. Cette amplitude de résonance expérimentale est supérieure à celle obtenue avec les simulations. Cette différence s'explique par une sous-estimation de la valeur de la tangente de pertes de l'eau utilisée dans les simulations numériques.

Dans le cas de ChCl/U, la fréquence de résonance se décale immédiatement de 9,20 GHz à 6,68 GHz pour une amplitude de -8,6 dB après son dépôt. Pendant le temps d'exposition de 15 minutes aux vapeurs de HCl, le décalage de fréquence et la diminution de l'amplitude de résonance deviennent de plus en plus conséquents. Les phénomènes de diminution d'amplitude et d'élargissement du pic de résonance s'expliquent par une augmentation de la valeur de $\text{tg}\delta$ du matériau sensible lorsqu'il absorbe le chlorure d'hydrogène.

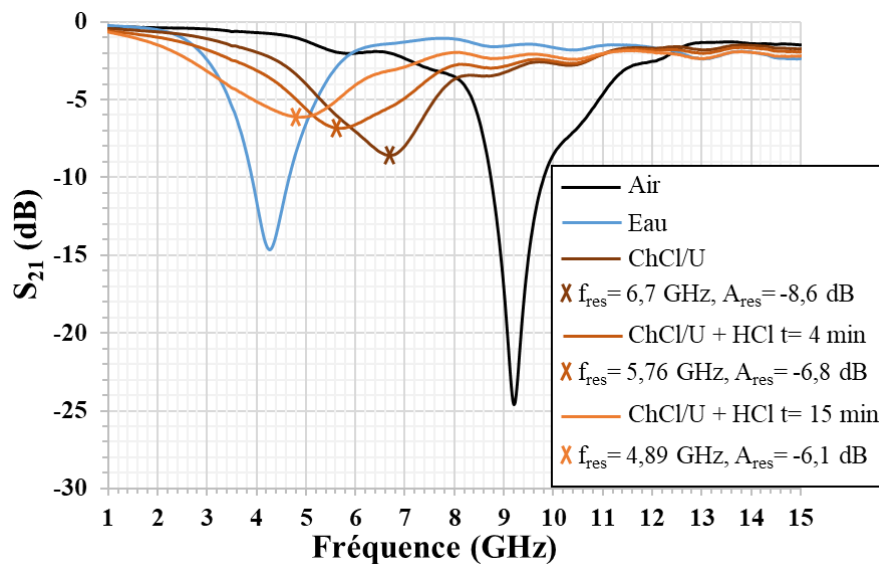


Figure 4.14. Mesures expérimentales de l'amplitude du coefficient de transmission S_{21} en fonction de la fréquence du résonateur à stub quart-d'onde non chargé (air), puis dont le gap a été chargé avec de l'eau, puis avec ChCl/U en l'absence et en présence de vapeurs de HCl à $t = 4$ min et $t = 15$ min.

Afin d'étudier la sensibilité de ChCl/U en tant que couche active, la variation du coefficient de transmission $\Delta|S_{21}|$ a été calculée à partir des mesures aux deux temps d'exposition à HCl : 4 minutes et 15 minutes. Cette différence a été calculée en prenant comme référence le signal de ChCl/U avant qu'il ne soit soumis aux vapeurs de HCl (**Figure 4.15**).

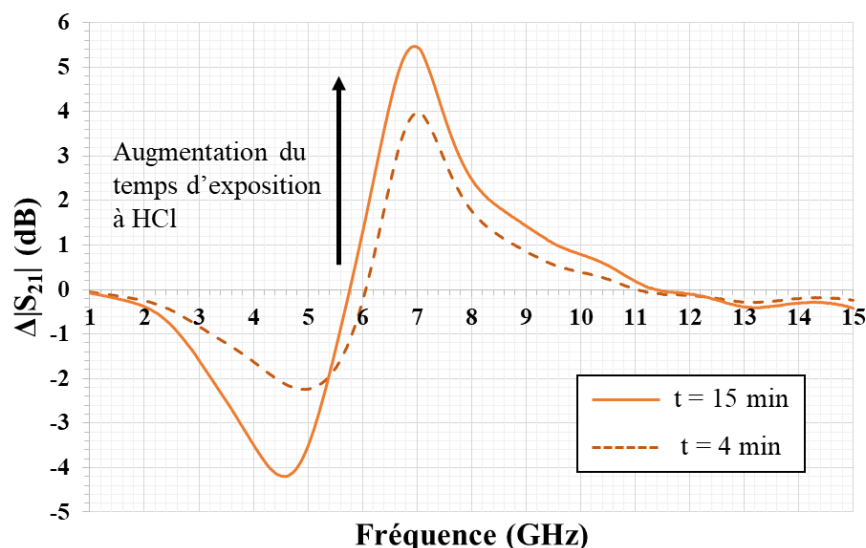


Figure 4.15. Evolution de la différence d’amplitude du coefficient de transmission $\Delta|S_{21}|$ en fonction de la fréquence aux deux temps d’exposition à HCl ($t= 4$ min et $t= 15$ min).

La présence d’un minimum et d’un maximum, visibles sur les deux courbes, s’explique par le décalage de fréquence mis en évidence **Figure 4.14**. Pour les temps d’exposition de 4 et 15 minutes, la variation maximale d’amplitude est respectivement égale à 3,99 dB à la fréquence de 7,03 GHz et à 5,46 dB à la fréquence de 6,98 GHz. Dans le cas de l’amplitude minimale, les résultats sont respectivement égaux à -2,24 dB à la fréquence de 4,89 GHz et -4,19 dB à la fréquence de 4,55 GHz. Notons que le même phénomène a déjà été mis en évidence dans des études pour le développement de capteurs d’ammoniac utilisant comme couche sensible l’oxyde métallique TiO_2 [73] ou un biomatériau composite à base de SnO_2 et de carbone poreux [75]. Pour le cas du TiO_2 , la réponse maximale en amplitude du capteur est limitée à 0,0007 dB. Dans le second cas, cette réponse maximale est égale à 2,5 dB. En comparaison à $ChCl/U$, l’amplitude maximale atteint 3,2 dB après 4 minutes, puis 5,5 dB après un temps d’exposition de 15 minutes. Ces résultats démontrent la sensibilité de ce DES vis-à-vis des vapeurs de HCl. Il est également possible d’améliorer encore cette variation d’amplitude en jouant sur la dimension des gaps dans les dispositifs.

Notons que comme mentionné dans la partie expérimentale, le gaz utilisé pour cette étude est issu d’acide chlorhydrique, c’est-à-dire un mélange de chlorure d’hydrogène et d’eau. Ainsi, une étude de l’effet de H_2O (et donc de l’humidité environnante) sur la sensibilité du dispositif est réalisée. Pour cela, une goutte de 15 μL d’eau déionisée est déposée sur le dispositif à proximité du DES afin que les seules interactions soient dues à l’évaporation de H_2O et à l’humidité qui en est issue (de la même manière que la goutte de HCl). Le coefficient

de transmission S_{21} est enregistré après 4 et 15 minutes d'exposition et la **Figure 4.16** présente une comparaison des différences d'amplitudes des coefficients de transmissions obtenues quand les cas où ChCl/U interagit avec HCl ou avec H_2O .

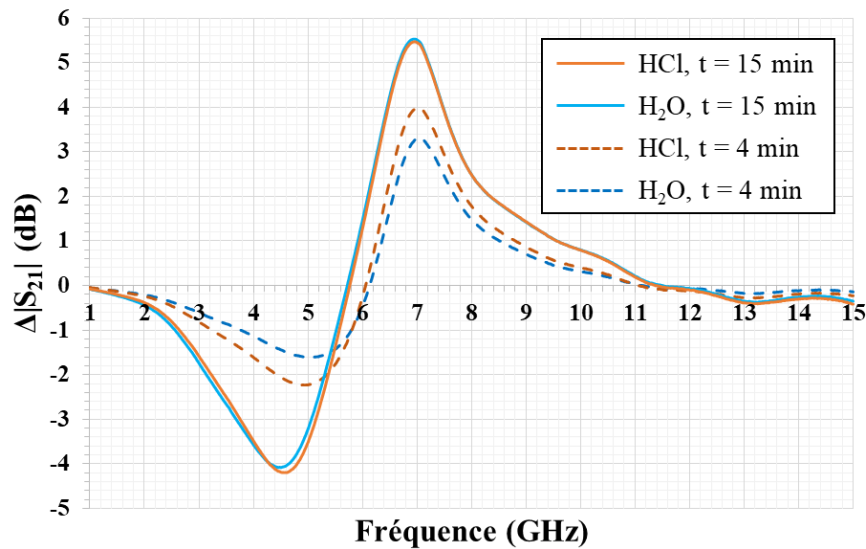


Figure 4.16. Comparaison des différences d'amplitudes des coefficients de transmission $\Delta|S_{21}|$ en fonction de la fréquence quand ChCl/U est exposé à des vapeurs de HCl ou à des vapeurs de H_2O pour des temps d'exposition de 4 et de 15 minutes.

En se focalisant sur les variations d'amplitudes maximales des courbes, les résultats mettent en avant que H_2O a un effet sur la réponse du dispositif. En effet, la variation maximale d'amplitude observée lorsque l'eau interagit avec ChCl/U à des temps d'exposition de 4 et de 15 minutes est respectivement égale à 3,32 dB à la fréquence de 7,06 GHz et à 5,52 dB à la fréquence de 6,95 GHz. Ce comportement était attendu car comme expliqué dans le chapitre 1, des études ont démontré que l'eau impacte la viscosité du DES en la faisant diminuer. Or plus la viscosité décroît, plus la conductivité du DES augmente [77, 78, 79]. Ainsi, H_2O en modifiant la conductivité du DES, affecte également le signal transmis au dispositif. Néanmoins, la variation de l'amplitude maximale obtenue dans le cas où ChCl/U est exposé pendant 4 minutes à HCl est supérieure par rapport à celle de H_2O pour le même temps d'exposition. Il y a une différence de 0,67 dB entre les deux valeurs alors que la quantité de chlorure d'hydrogène contenu dans l'eau est faible (1 mol.L^{-1}). Après 15 minutes d'exposition, les courbes issues de l'influence de HCl ou de H_2O se confondent. Ce phénomène s'explique probablement par le fait qu'à partir d'un certain point, la quantité de H_2O , en plus grande quantité par rapport à HCl, prend le pas sur l'influence de HCl et impacte de manière plus importante le signal du résonateur. Ces résultats mènent à plusieurs conclusions. La première est que malgré une faible

quantité de HCl interagissant avec le DES, la réponse observée reste très satisfaisante, notamment lors des premières minutes d'exposition. La seconde est la mise en évidence d'un effet de sensibilité du capteur en développement. En effet, sa réponse est différente en fonction de l'espèce qui interagit avec le DES. Finalement, une dernière conclusion est que l'humidité est un facteur à prendre en compte dans le futur pour le développement d'un capteur à base d'acide chlorhydrique. Néanmoins, pour la suite de toute l'étude, toujours dans un souci de simplicité et de sécurité, c'est à chaque fois une solution d'acide chlorhydrique d'une concentration à 1 M qui sera employée pour modéliser le gaz interagissant avec le DES. Il sera pris en compte que l'eau contenue dans le mélange influence également l'évolution de la réponse du dispositif. En effet, au vue de la réactivité de la petite quantité de chlorure d'hydrogène contenue dans la solution, il est possible de s'attendre à une plus grande variation du signal dans le cas où le dispositif était soumis à un atmosphère chargé en chlorure d'hydrogène.

IV. Estimation des caractéristiques diélectriques de ChCl/U par rétro-simulation

Afin de pouvoir envisager l'utilisation de ChCl/U comme matériau sensible dans un capteur hyperfréquence, il est nécessaire de connaître ses caractéristiques diélectriques (permittivité diélectrique ϵ_r et tangente de l'angle de pertes $\text{tg}\delta$) en l'absence et en présence des vapeurs de HCl. Ces caractéristiques sont évaluées au travers de rétro-simulations se basant sur les mesures obtenues avec le résonateur à stub quart-d'onde doté du gap (**Figure 4.17**). L'objectif est de faire correspondre les fréquences et les amplitudes de résonance obtenues par les simulations numériques aux mesures expérimentales. Le **Tableau 4.5** rassemble les valeurs présentant les meilleures concordances entre les résultats simulés et ceux expérimentaux.

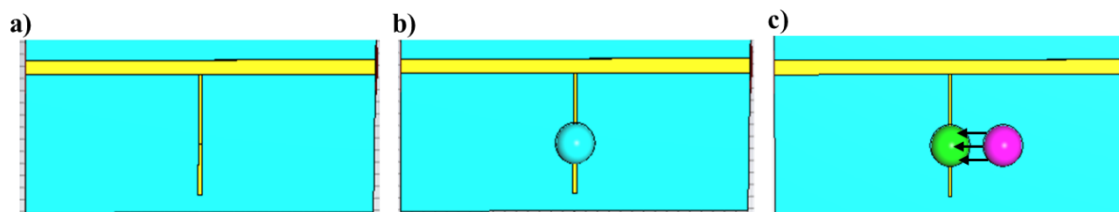


Figure 4.17. Modèle appliqué pour la simulation numérique permettant l'estimation des caractéristiques diélectriques (ϵ_r , $\text{tg}\delta$) de ChCl/U basée sur les mesures expérimentales du résonateur à stub quart-d'onde. a) Gap non chargé (air). b) gap chargé avec de l'eau (symbolisé par la demi-sphère bleue). c) Gap chargé avec ChCl/U (symbolisé par la demi-sphère verte) exposé à HCl (symbolisé par la demi-sphère rose).

Tableau 4.5. Comparaison des fréquences et amplitudes de résonance obtenues à partir des simulations numériques et des mesures.

Temps d'exposition de ChCl/U à HCl	Fréquence de résonance (GHz)		Amplitude de résonance (dB)	
	<i>Simu.</i>	<i>Exp.</i>	<i>Simu.</i>	<i>Exp.</i>
Avant exposition	6,60	6,68	-7,3	-8,6
4 minutes	5,49	5,67	-7,5	-6,8
15 minutes	4,71	4,89	-8,2	-6,1

En effet, dans le cas où le gap est chargé avec ChCl/U avant exposition à HCl, l'écart entre les mesures et les simulations est de 0,1 GHz pour les fréquences de résonance et de 1,3 dB pour l'amplitude de résonance. Dans le cas de ChCl/U, après 4 et 15 minutes d'absorption de HCl, les écarts sont respectivement de 0,18 GHz et 0,27 GHz pour les fréquences de résonance et de 0,7 dB et 2,1 dB pour les amplitudes de résonance. De la même manière que pour les simulations de l'eau et de l'air (**Figure 4.13 et 4.14**), les amplitudes de

résonance obtenues par simulation sont toutes inférieures aux valeurs expérimentales. Ce résultat s'explique une nouvelle fois par une légère sous-estimation des valeurs de tangente de pertes. La **Figure 4.18** présente l'allure des paramètres S_{21} simulés dans les cas où ChCl/U n'est pas soumis à une exposition aux vapeurs de HCl, puis exposé à HCl pendant 4 et 15 minutes. Ces courbes sont obtenues en utilisant les caractéristiques diélectriques retenues qui sont regroupées dans le **Tableau 4.6**. Précisons à nouveau que les paramètres S_{21} de l'eau et de l'air servent de référence.

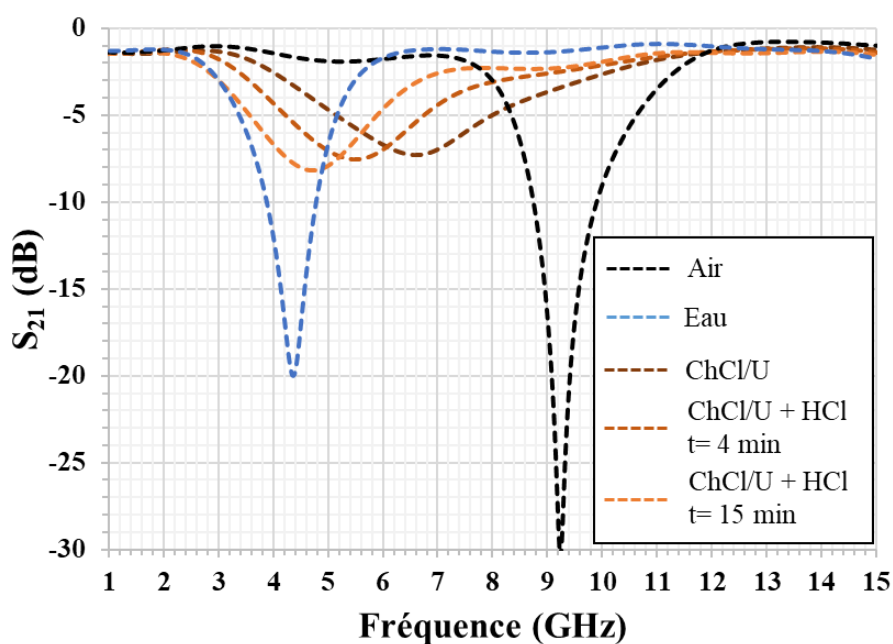


Figure 4.18. Amplitude simulée du coefficient de transmission S_{21} en fonction de la fréquence du résonateur à stub quart-d'onde non chargé (air), puis dont le gap a été chargé avec de l'eau, et finalement avec ChCl/U en l'absence et en présence de vapeurs de HCl à $t = 4$ min et $t = 15$ min.

Tableau 4.6. Caractéristiques diélectriques (ϵ_r et $\text{tg}\delta$) de ChCl/U en absence et en présence de HCl extraites par rétro-simulation.

Temps d'exposition de ChCl/U à HCl	Permittivité diélectrique (ϵ_r)	Tangente de pertes ($\text{tg}\delta$)
Avant exposition	$4,2 \pm 0,2$	$0,7 \pm 0,05$
4 minutes	$6,0 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,05$
15 minutes	$6,5 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,05$

Ainsi, la permittivité diélectrique de ChCl/U utilisé comme matériau sensible est $\epsilon_r = 4,0$. Cette valeur augmente lors de l'exposition aux vapeurs de HCl et devient égale à 6,0 pour $t = 4$ minutes et 6,5 pour $t = 15$ minutes. Cette augmentation observée était attendue. En effet, des études ont montré que la permittivité diélectrique d'un matériau augmentait avec sa densité [80, 81]. Or, la densité de ChCl/U croît lors de l'absorption de HCl [82]. En revanche, malgré un décalage fréquentielle nettement visible à $t = 4$ minutes et surtout à 15 minutes, la permittivité n'évolue que légèrement. Cela s'explique par les valeurs de tangente de pertes importantes ($\text{tg}\delta = 1,5$ à 15 minutes contre 0,7 pour le matériau brut) qui les affaiblissent.

V. Mise en application avec une ligne de transmission à 50 Ω

La confirmation de la justesse des caractéristiques diélectriques de ChCl/U extraites dans la partie précédente grâce aux mesures obtenues avec le résonateur à stub quart-d'onde, a été étudiée à partir du second dispositif hyperfréquence : la ligne de transmission à 50 Ω dotée du gap de 200 μm en son centre (**Figure 4.10**). Une première étape a été d'étudier numériquement l'évolution de sa réponse hyperfréquence à partir des caractéristiques diélectriques extraites, en utilisant une nouvelle fois le logiciel CST. Deux simulations ont été réalisées. Elles modélisent le dépôt du DES sur le gap sans interaction avec HCl puis après 15 minutes d'exposition aux vapeurs de chlorure d'hydrogène (**Figure 4.19**).

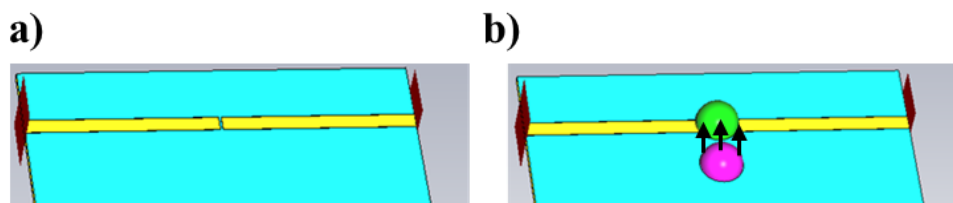


Figure 4.19. Modèle numérique de la ligne de transmission de 50 Ω avec son gap. a) Gap non chargé (air). b) Gap chargé avec ChCl/U (symbolisé par la demi-sphère verte) exposé à HCl (symbolisé par la demi-sphère rose).

Ces modélisations sont ensuite comparées aux résultats expérimentaux. Les évolutions numériques et expérimentales obtenues avec le dispositif sont représentées en **Figure 4.20**. La première chose notable est que cette ligne de transmission tronquée réagit comme un condensateur. En effet, en observant les courbes expérimentales et théoriques obtenues avec ChCl avant son interaction avec HCl, il est possible de remarquer qu'à basse fréquence, le signal n'est pas transmis (l'amplitude S_{21} reste inférieure à -20 dB). Aux plus hautes fréquences, ces mêmes courbes montrent que le comportement du dispositif se rapproche de celui d'un court-circuit (l'amplitude de S_{21} étant supérieure à -10 dB). Lorsque ChCl/U est exposé aux vapeurs de HCl pendant 15 minutes, les résultats montrent une augmentation du signal transmis à basse fréquence (l'amplitude de S_{21} atteint -10 dB à 1 GHz) et une meilleure transmission du signal est observée aux plus hautes fréquences (l'amplitude de S_{21} restant proche de -7 dB à 15 GHz). Cette évolution s'explique par l'accroissement de la valeur de la permittivité diélectrique de ChCl/U après son exposition aux vapeurs de HCl ($\epsilon_r = 6,5$ contre 4,0 pour le matériau brut).

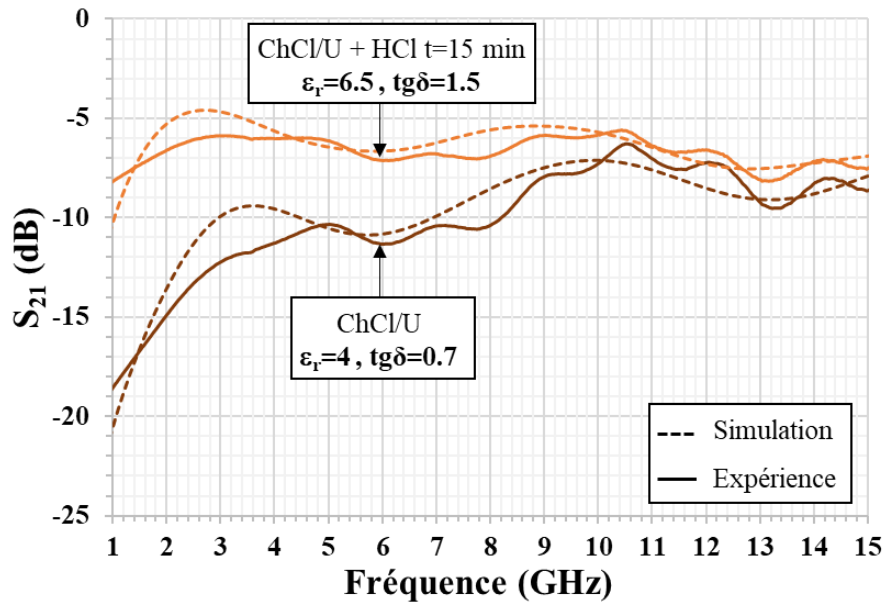


Figure 4.20. Evolution de l'amplitude expérimentale et théorique du coefficient S_{21} en fonction de la fréquence d'une ligne de transmission à 50Ω chargée en ChCl/U en l'absence et en présence de HCl (temps d'exposition de 15 minutes).

Dans les deux cas (ChCl/U brut et ChCl/U après 15 minutes d'exposition), les mesures hyperfréquences expérimentales confirment les résultats des simulations numériques et donc les caractéristiques diélectriques de ce DES (**Tableau 4.6**).

De plus, ces résultats ont également permis de démontrer qu'une ligne de 50Ω avec un gap en son centre, bien que simple à concevoir, est un transducteur intéressant à utiliser avec ChCl/U. En effet, il permet l'étude du comportement du DES sur une large bande de fréquence (de 1 à 15 GHz). Le **Tableau 4.7** réunit les calculs des différences d'amplitude du coefficient de transmission $\Delta|S_{21}|$ à différentes fréquences à partir des mesures expérimentales de ChCl/U exposé pendant 15 minutes à HCl et en référence aux mesures expérimentales de ChCl/U brut.

Tableau 4.7. Différences d'amplitude du coefficient de transmission $\Delta|S_{21}|$ de la ligne à 50 Ω avec gap à différentes fréquences (1, 2,45, 6, 10, 13 et 15 GHz) pour ChCl/U exposé aux vapeurs de HCl pendant 15 minutes.

Fréquence (GHz)	$\Delta S_{21} $ (dB)
1	10,43
2,45	7,36
6	4,23
10	1,47
13	1,19
15	1,17

Les différences d'amplitude des coefficients de transmission décroissent lorsque la fréquence augmente et se stabilisent autour de ~ 1 dB aux fréquences de travail supérieures à 10 GHz. Ainsi, à haute fréquence, quel que soit l'état du DES (exposé ou non aux vapeurs de HCl), le système se comporte comme un court-circuit et assure la transmission du signal. C'est pourquoi, l'utilisation de ce dispositif pour le développement d'un capteur hyperfréquence est envisageable mais en privilégiant les basses fréquences.

Conclusion

Ce chapitre a permis, après un état de l'art sur les capteurs chimiques, de comprendre le fonctionnement de ces technologies. Pour développer un capteur de gaz original, sensible, sélectif et réversible, la sélection de la couche sensible alliée à un transducteur efficace est primordiale. L'objectif premier de ce chapitre concernait la recherche de nouveaux précurseurs moléculaires possédant des caractéristiques diélectriques intéressantes afin de développer de nouveaux matériaux sensibles. Le choix s'est porté sur les DES, ayant été démontré dans les chapitres 1 et 3 que ces derniers étaient des candidats potentiels pour être utilisés comme matériaux sensibles dans les capteurs hyperfréquences.

Ainsi, cette étude s'est poursuivie par le développement d'une méthode simple, fiable et à faible coût afin de caractériser les couches sensibles « liquides » à base de DES lorsqu'elles sont exposées aux vapeurs de HCl. En effet, par l'utilisation d'un résonateur stub quart-d'onde dont le gap est recouvert d'une goutte de ChCl/U, il a été possible d'extraire les caractéristiques diélectriques de ce matériau avant et après exposition à HCl. Les valeurs obtenues : $((\epsilon_r ; \text{tg}\delta) = (4,2 ; 0,7)$ pour le matériau brut et $(\epsilon_r ; \text{tg}\delta) = (6,5 ; 1,5)$ après 15 minutes d'exposition aux vapeurs de HCl) ont été confirmées par les mesures hyperfréquences sur une ligne de transmission de 50Ω à gap. Notons que quel que soit le dispositif utilisé, ChCl/U présente une sensibilité élevée aux vapeurs de HCl. Il est alors possible d'envisager l'utilisation de ce matériau pour l'élaboration d'une couche sensible dans la conception de capteurs hyperfréquences de gaz.

Il convient également de noter que la présente étude est une preuve de concept mettant en évidence le choix judicieux de l'utilisation de certains DES (ici ChCl/U) pour l'élaboration de couches sensibles. Avant de proprement parler de capteurs de gaz, des études complémentaires doivent être menées afin de valider les systèmes développés, d'évaluer la réversibilité et de comprendre le comportement des DES en tant que matériau sensible. Ces points seront développés dans le chapitre 5 où les méthodes et les dispositifs micro-ondes présentés dans cette partie seront appliqués à deux autres DES, également constitués de ChCl en tant qu'accepteur de liaison hydrogène (HBA). La réactivité vis-à-vis de HCl des dispositifs développés sera également étudiée. De plus, les caractéristiques diélectriques obtenues permettent de considérer la mise en œuvre d'un tel matériau sensible dans le développement de systèmes plus complexes tels que des capteurs antennaires imprimés. Cette partie sera abordée par la suite au sein du chapitre 6.

Bibliographie

- [1] P. Grundler. Chemical sensors. *ChemText*, 3 (2017) 16.
- [2] A. Hulanicki, S. Glab, F. Ingman. Chemical sensors definition and classification. *Pure & Appl. Chem.*, 63 (1991) 1247-1250.
- [3] J. Huang, Q. Wan. Gas sensor based on semiconducting metal oxide one dimension nanostructure. *Sensors*, 9 (2009) 9903-9924.
- [4] G. Korotcenkov. Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? *Mater. Sci. Eng. B*, 139 (2007) 1-23.
- [5] X. Liu, S. Cheng, H. Liu, S. Hu, D. Zhang, H. Ning. A survey on gas sensing technology. *Sensors*, 12 (2012) 9635-9665.
- [6] P. Ivanov, E. Llobet, X. Vilanova, J. Brezmes, J. Hubalek, X. Correig. Development of high sensitivity ethanol gas sensors based on PT-doped SnO₂ surfaces. *Sens. Actuators B*, 99 (2004) 201-206.
- [7] X. Kong, Y. Li. High sensitivity of CuO modified SnO₂ nanoribbons to H₂S at room temperature. *Sens. Actuators B*, 105 (2005) 449-453.
- [8] S.J. Patil, A.V. Patil, C.G. Dighavkar, K.S. Thakare, R.Y. Borase, S.J. Nandre, N.G. Deshpande, R.R. Ahire. Semiconductor metal oxide compounds-based gas sensors: a literature review. *Front. Mater. Sci.*, 9 (2015) 14-37.
- [9] M. Fleischer, H. Meixner. Selectivity in high-temperature operated semiconductor gas-sensors. *Sens. Actuators B*, 52 (1998) 179-187.
- [10] S.R. Morrison. Selectivity on semiconductor gas sensors. *Sens. Actuators*, 12 (1987) 425-440.
- [11] G. Tournier, C. Pijolat, R. Lalauze, B. Patissier. Selective detection of CO and CH₄ with gas sensors using SnO₂ doped with palladium. *Sens. Actuators B*, 26-27 (1995) 24-28.
- [12] C.N. Wang, Y.L. Li, F.L. Gong, Y.H. Zhang, S.M. Fang, H.L. Zhang. Advances in doped ZnO Nanostructures for gas sensor. *Chem. Rec.*, 20 (2020) 1553-1567.
- [13] A. Katsuki, K. Fukui. H₂ selective gas sensor based on SnO₂. *Sens. Actuators B*, 52 (1998) 30-37.
- [14] G. Tournier, C. Pijolat, Selective filter for SnO₂ based gas sensor: application to hydrogen trace detection. *Sens. Actuators B*, 106 (2005) 553-562.
- [15] J. Brunet, L. Spinelle, A. Paule, M. Dubois, K. Guerin, M. Bouvet, C. Varenne, B. Lauron, A. Hamwi. All-organic device with integrated chemical filter dedicated to the selective measurement of NO₂ in air. *Org. Electronic*, 11 (2010) 1223-1229.
- [16] M. Othman, C. Théron, M. Bendahan, L. Caillat, C. Rivon, S. Bernardini, G. Le Chevalier, E. Chevalier, M.P. Som, K. Aguir, T.H. Tran-Thi. Efficiency of new ozone filters for NO₂ sensing and air depollution. *Sens. Actuators B*, 265 (2018) 591-599.
- [17] F. Ménil. Modélisation des temps de réponse des capteurs chimiques. *Chem.*, 4 (2001) 899-904.
- [18] F. Ménil, M. Susbielles, H. Debéda, C. Lucat, P. Tardy. Evidence of a correlation between the non-linearity of chemical sensors and the asymmetry of their response and recovery curves. *Sens. Actuators B*, 106 (2005) 407-423.
- [19] M. Fleischer, H. Meixner. Fast gas sensors based on metal oxides which are stable at high temperatures. *Sens. Actuators B*, 43 (1997) 1-10.
- [20] H.A. Gatea. The role of substrate temperature on the performance of humidity sensors manufactured from cerium oxide thin films. *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, 31 (2020) 22119-22130.
- [21] N. Izu, W. Shin, I. Matsubara, N. Murayama. The effects of the particle size and crystallite size on the response time for resistive oxygen gas sensor using cerium oxide thick film. *Sens. Actuators B*, 94 (2003) 222-227.

- [22] G. Korotcenkov, B.K. Cho. Instability of metal oxide-based conductometric gas sensors and approaches to stability improvement. *Sens. Actuators B*, 156 (2011) 527-538.
- [23] H. Nanto, T. Minami, S. Takata. Zinc-oxide thin-film ammonia gas sensors with high sensitivity and excellent selectivity. *J. Appl. Phys.*, 60 (1986) 4825.
- [24] G. Petot-Ervas, C. Petot. Surface segregation in ceramic materials during cooling or under a temperature gradient. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 6 (1990) 323-330.
- [25] G. Korotcenkov, I. Blinov, V. Brinzari, J.R. Stetter. Effect of air humidity on gas response of SnO₂ thin film ozone sensors. *Sens. Actuators B*, 122 (2007) 519-526.
- [26] M.H. Wang, K.A. Hu, B.Y. Zhao, N.F. Zhang. Degradation phenomena due to humidity in low voltage ZnO varistors. *Ceram. International*, 33 (2007) 151-154.
- [27] H. Meixner, U. Lampe. Metal oxide sensors. *Sens. Actuators B*, 33 (1996) 198-202.
- [28] S.R. Morrison. Semiconductor gas sensors. *Sens. Actuators B*, 2 (1982) 329-341.
- [29] N. Barsan, C. Simion, T. Heine, S. Pokhrel, U. Weimar. Modeling of sensing and transduction for p-type metal oxide based gas sensors. *J. Electroceram.*, 25 (2010) 11-19.
- [30] G. Eranna, B.C. Joshi, D.P. Runthala, R.P. Gupta. Oxide materials for development of integrated gas sensors – a comprehensive review. *Crit. Rev. Sol. State. Mat. Sci.*, 29 (2004) 111-188.
- [31] K. Grossmann, U. Weimar, N. Barsan. Chapter Eight – Semiconducting metal oxides based gas sensors. *Semicond. Semimet.*, 88 (2013) 261-282.
- [32] P.T. Moseley. Progress in the development of semiconducting metal oxide gas sensors: a review. *Meas. Sci. Technol.*, 28 (2017) 082001.
- [33] G.K. Mani, J.B.B. Rayappan. A highly selective and wide range ammonia sensor – nanostructured ZnO:Co thin film. *Mat. Sci. Eng. B*, 191 (2015) 41-50.
- [34] A. Dey. Semiconductor metal oxide gas sensors: a review. *Mater. Sci. Eng. B*, 229 (2018) 206-217.
- [35] A.J. Attias. Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques. *Tech. Ing., Ref: E1862 V1* (2002).
- [36] H. Bai, G. Shi. Gas sensors based on conducting polymers. *Sens.*, 7 (2007) 267-307.
- [37] C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.*, 39 (1977) 1098-1101.
- [38] M. Defranceschi. Polymères organiques conducteurs, influence de la chimie, de la formulation et de la structuration. *Tech. Ing., Ref: K719 V1* (2013).
- [39] T.K. Das, S. Prusty. Review on conducting polymers and their applications. *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 51 (2012) 1487-1500.
- [40] A.G. MacDiarmid. “Synthetic metals”: A novel role for organic polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40 (2001) 2581-2590.
- [41] A.Z. Sadek, W. Wlodarski, K. Shi, R.B. Kaner, K. Kalantar-zadeh. A layered surface acoustic wave gas sensor based on a Polyaniline/In₂O₃ nanofibre composite. *Nanotechnol.*, 17 (2006) 4488-4492.
- [42] S. Virji, J.D. Fowler, C.O. Baker, J. Huang, R.B. Kaner, B.H. Weiller. Polyaniline nanofiber composites with metal salts: chemical sensors for hydrogen sulfide. *Small*, 6 (2005) 624-627.
- [43] K. Domansky, Y. Leng, C.C. Williams, J. Janata, D. Petelenz. Mapping of mobile charges on insulator surfaces with the electrostatic force microscope. *Appl. Phys. Lett.*, 63 (1993) 1513-1515.
- [44] J. Janata, M. Josowicz. Conducting polymers in electronic chemical sensors. *Nat. Mater.*, 2 (2003) 19-24.
- [45] S. Capone, A. Forleo, L. Francioso, R. Rella, P. Siciliano, J. Spadavecchia, D.S. Presicce, A.M. Taurino. Solid state gas sensors: State of the art and future activities. *J. Optoelectron. Adv. Mat.*, 5 (2003) 1335-1338.

- [46] E. Bakker, M. Teltng-Diaz. Electrochemical sensors. *Anal. Chem.*, 74 (2002) 2781-2800.
- [47] J. Bobacka, A. Ivaska, A. Lewenstam. Potentiometric ion sensors. *Chem. Rev.*, 108 (2008) 329-351.
- [48] J.R. Stetter. Amperometric gas sensors – a review. *Chem. Rev.* 108 (2008) 352-366.
- [49] M. Debliquy. Capteurs chimiques. *Tech. Ing., Ref.: R420 V2* (2010).
- [50] A.P. Lee, B.J. Reedy. Temperature modulation in semiconductor gas sensing. *Sens. Actuators B*, 60 (1999) 35-42.
- [51] I. Heberle, A. Liebminger, U. Weimar, W. Gapel. Optimised sensors arrays with chromatic preseparation characterisation of alcoholic beverage. *Sens. Actuators B*, 68 (2000) 53-57.
- [52] C.O. Park, S.A. Akbar, J. Hwang. Selective gas detection with catalytic filter. *Mat. Chem. Phys.*, 75 (2002) 56-60.
- [53] R. Bogue. Detecting gases with light: a review of optical gas sensor technologies. *Sens. Rev.*, 35 (2015) 133-140.
- [54] J. Hodgkinson, R.P. Tatam. Optical gas sensing: a review. *Meas. Sci. Technol.*, 24 (2013) 012004.
- [55] C. Caucheteur. Introduction aux capteurs à fibre optique. *Tech. Ing., Ref: R2390 V1* (2012).
- [56] A. Leung, P.M. Shankar, R. Mutharasan. A review of fiber-optic biosensors. *Sens. Actuators B*, 125 (2007) 688-703.
- [57] J. Lu, Z. Chen, F. Pang, T. Wang. Theoretical analysis of fiber optic evanescent wave sensors. *Proceedings of 2008 China-Japan Joint Microwave Conference (CJMW 2008)*.
- [58] J.G. Firth, A. Jones, T.A. Jones. The principles of the detection of flammable atmospheres by catalytic devices. *Combust. Flame*, 21 (1973) 303-311.
- [59] I.I. Ivanov, A.M. Baranov, D.N. Spirjakin, S. Akbari, S.M. Mironov, H. Karami, G.B. Gharehpetian. Expanding catalytic sensor capabilities to combustible gas mixtures monitoring. *Meas.*, 194 (2022) 111103.
- [60] A. Somov, A. Kerelin, A. Baranov, S. Mironov. Estimation of a gas mixture explosion risk by measuring the oxidation heat within a catalytic sensor. *IEEE Transac.*, 64 (2017) 9691-9698.
- [61] S.J. Gentry, T.A. Jones. The role of catalysis in solid-state gas sensors. *Sens. Actuators*, 10 (1986) 141-163.
- [62] Y. Parmantier, F. Kratz. Capteurs – Principes de constitution. *Tech. Inge., Ref: R401 V1* (2009).
- [63] C.S. Brown, R.C. Kell, L.A. Thomas. Piezoelectric materials, a review of progress. *IRE Trans. Compon. Parts*, 9 (1962) 193-211.
- [64] T. Pauporté, D. Lincot. Microbalance à cristal de quartz. *Tech. Ing., Ref: P2220 V1* (2006).
- [65] J. Auge, P. Hauptmann, F. Eichebaum, S. Rosler. Quartz crystal microbalance sensor in liquids. *Sens. Actuators B*, 18-19 (1994) 518-522.
- [66] W.H. King. Piezoelectric sorption detector. *Anal. Chem.*, 36 (1964) 1735-1739.
- [67] S.K. Vashist, P. Vashist. Recent advances in quartz crystal microbalance-based sensors. *J. Sens.*, (2011) 571405.
- [68] C. Caliendo, P. Verardi, E. Verona, A. D'Amico, C. Di Natale, G. Saggio, M. Serafini, R. Paolesse, S.E. Huq. Advances in SAW-based gas sensors. *Smart Mater. Struct.*, 6 (1997) 689-699.
- [69] J. Devkota, P.R. Ohodnicki, D.W. Greve. SAW sensors for chemical vapors and gases. *Sens.*, 17 (2017) 801.
- [70] H. Wohltjen. Mechanism of operation and design considerations for surface acoustic wave device vapour sensors. *Sens. Actuators*, 5 (1984) 307-325.
- [71] B. de Fonseca, J. Rossignol, D. Stuerga, P. Pribetich. Microwave signature for gas sensing: 2005 to present. *Urban Clim.*, 14 (2015) 502-515.

- [72] F. Li, Y. Zheng, C. Hua, J. Jian. Gas sensing by microwave transduction: Review of progress and challenges. *Front. Mat.*, 6:101 (2019).
- [73] G. Bailly, A. Harrabi, J. Rossignol, D. Stuerger, P. Pribetich. Microwave gas sensing with a microstrip interdigital capacitor: Detection of NH₃ with TiO₂ nanoparticles. *Sens. Actuators B*, 236 (2016) 554-564.
- [74] J. Jouhannaud, J. Rossignol, D. Stuerger. Développement d'un nouveau capteur de gaz basé sur la détection à large bande micro-onde. *C. R. Phys.*, 8 (2007) 456-461.
- [75] N. Wang, N. Zhang, T. Wang, F. Liu, X. Wang, X. Yan, C. Wang, X. Liu, P. Sun, G. Lu. Microwave gas sensor for detection of ammonia at room temperature. *Sens. Actuators B*, 305 (2022) 130854.
- [76] CST, "Computer Simulation Technology", www.cst.com.
- [77] Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer, F. Jérôme. Deep eutectic solvents : syntheses, properties and applications. *Chem. Soc. Rev.*, 41 (2012) 7108-7146.
- [78] C. Du, B. Zhao, X.B. Chen, N. Birbilis, H. Yang. Effect of water presence on choline chloride-2urea ionic liquid and coating platings from the hydrated ionic liquid. *Sci. Rep.*, 6 (2016) 29225.
- [79] D. Lapeña, L. Lomba, M. Artal, C. Lafuente, B. Giner. The NADES glyceline as a potential Green Solvent: A comprehensive study of its thermophysical properties and effect of water inclusion. *J. Chem. Thermodyn.*, 128 (2019) 164-172.
- [80] E. F. Knott, Dielectric Constant of plastic Foams, *IEEE Trans. Antennas Propag.*, 41 (1993) 1167-1171.
- [81] M. A. Plunos, Theoretical investigation of scattering from plastic foam., *IEEE Trans. Antennas Propag.*, 13 (1965) 88-94.
- [82] J. Zhu, H. Shao, L. Feng, Y. Lu, H. Meng, C. Li, Absorptive separation of HCl gas by choline chloride-based deep eutectic solvents, *J. Mol. Liq.*, 341 (2021) 116928.

Chapitre 5 : Caractérisation des solvants eutectiques profonds avec un dispositif capteur à circuit hyperfréquence et étude de leur réactivité vis-à-vis du chlorure d'hydrogène HCl.

Introduction

Il a été montré qu'un solvant eutectique profond tel que ([Chlorure de choline/Urée] (1:2)) possédait des propriétés satisfaisantes pour être utilisé comme couche sensible d'un capteur. En effet, après l'extraction de ses caractéristiques diélectriques (permittivité et tangente de l'angle de pertes) par une méthode simple, rapide et fiable (s'appuyant sur un dispositif hyperfréquence constitué d'un résonateur à stub quart-d'onde), il a été utilisé en tant que matériau sensible réactif au chlorure d'hydrogène HCl et a montré sa bonne efficacité.

Ce chapitre a pour objectif principal de compléter l'étude préliminaire présentée au Chapitre 4. Il débutera par une partie « matériels et méthodes » permettant le rappel des différents DES étudiés, ainsi que les dispositifs hyperfréquences sélectionnés et le protocole expérimental mis en place. En effet, bien que toutes les expériences et les dispositifs hyperfréquences utilisés dans ce chapitre soient semblables à ceux présentés au Chapitre 4, quelques subtilités seront décrites.

L'étude expérimentale et les discussions issues des résultats se décomposeront en trois parties. La première partie aura pour objectif principal de valider la méthode de caractérisation hyperfréquences des caractéristiques diélectriques des DES mises en avant dans le chapitre précédent par son application aux deux autres DES de structure similaire à la réline puisqu'ils sont également composés de chlorure de choline. La seconde partie étudiera précisément le comportement de ces matériaux sensibles lors de leurs expositions aux vapeurs de HCl au travers d'une étude cinétique permettant un suivi de l'évolution du signal hyperfréquence en fonction du temps d'exposition au chlorure d'hydrogène. Finalement, des tests réalisés afin de vérifier la possibilité de réversibilité de ces capteurs à circuit hyperfréquence seront mis en œuvre et discutés.

I. Matériels et méthodes

Notons que les méthodes de synthèse des DES [Chlorure de choline/Urée] (1:2), [Chlorure de choline/ThioUrée] (1:1) et [Chlorure de choline/Glycérol] (1:1) sont explicitées au sein des Chapitres 3 et 4 (pour le cas de [Chlorure de choline/Urée] (1:2)). Dans cette partie, il sera uniquement rappelé la provenance de tous les produits chimiques utilisés, ainsi que les structures chimiques de chaque composé constituant les DES.

1. Produits chimiques utilisés

Les produits chimiques utilisés pour la synthèse des DES et pour leur étude en hyperfréquences sont listés dans le **Tableau 5.1**.

Tableau 5.1. Produits chimiques utilisés pour cette étude. Les produits encadrés en rouge sont ceux utilisés pour la synthèse de [ChCl/U] (1:2), [ChCl/ThU] (1:1) et [ChCl/Gly] (1:1)

Produit Chimique	Formule brute	Etat	Pureté	Fournisseur
Chlorure de Choline (ChCl)	C ₅ H ₁₄ ClNO	Solide	≥ 98 %	Sigma Aldrich
Urée (U)	CH ₄ N ₂ O	Solide	99 %	Sigma Aldrich
ThioUrée (ThU)	CH ₄ N ₂ S	Solide	99 %	Sigma Aldrich
Glycérol (Gly)	C ₃ H ₈ O ₃	Liquide	99 %	Sigma Aldrich
Eau	H ₂ O	Liquide	Désionisée à 18,2 MΩ.cm ⁻¹	/
Acide chlorhydrique	HCl	Liquide	37 % (12 M)	Sigma Aldrich

Tous les produits chimiques sont directement utilisés sans purification supplémentaire. L'acide chlorhydrique fourni est quant à lui dilué dans de l'eau distillée pour que sa concentration atteigne la valeur de 1 mole.L⁻¹ ou 1 M.

Précisons que, comme présenté **Figure 5.1**, les trois DES sont formés à partir d'un mélange de Chlorure de Choline, (jouant le rôle d'accepteur de liaison hydrogène) avec respectivement l'urée, la thiourée ou le glycérol (étant chacun des donneurs de liaison hydrogène).

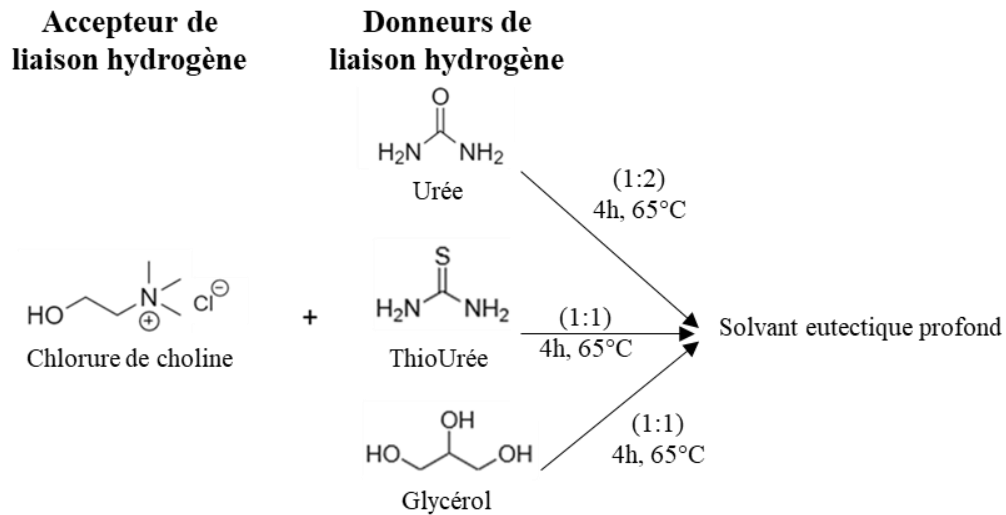


Figure 5.1. Structures chimiques des différents composants constitutifs des DES [ChCl/U] (1:2), [ChCl/ThU] (1:1) et [ChCl/Gly] (1:1).

2. Dispositifs hyperfréquences utilisés

Dans ce chapitre, deux dispositifs hyperfréquences quasiment similaires à ceux présentés dans le Chapitre 4 sont utilisés. Ce sont à nouveau des dispositifs en cuivre (18 μm d'épaisseur) imprimés sur substrat de PTFE Rogers 5880 ($\epsilon_r = 2,1$ et $\text{tg}\delta = 10^{-3}$ à la fréquence de 10 GHz), dont l'épaisseur est de 0,5 mm. La **Figure 5.2** ainsi que le **Tableau 5.2** (déjà présentées dans le Chapitre 4) permettent de rappeler la géométrie, ainsi que les dimensions de ces dispositifs hyperfréquences.

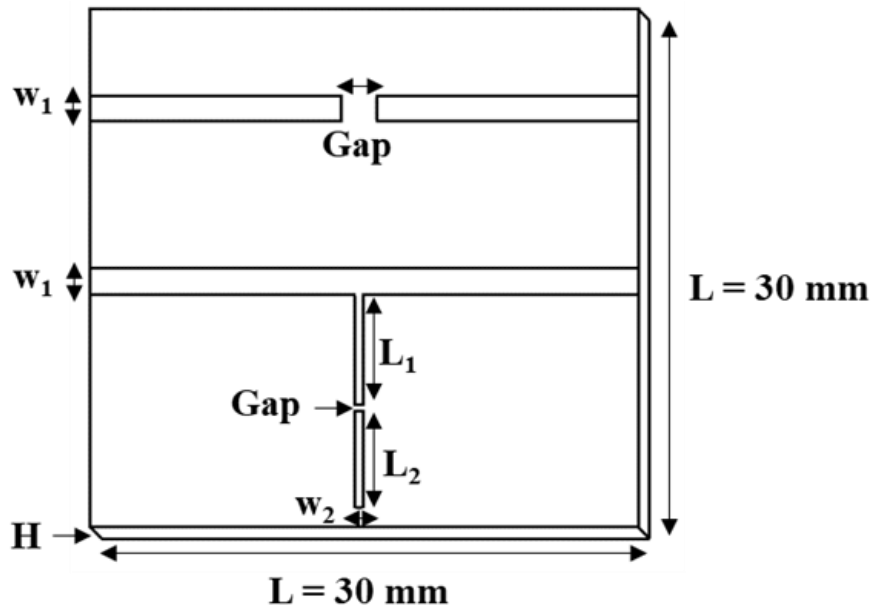


Figure 5.2. Représentation schématique des dispositifs hyperfréquences utilisés, constitués d'une ligne de transmission de 50Ω avec un gap en son centre et d'un résonateur à stub quart-d'onde avec un gap proche de son centre.

Tableau 5.2. Dimensions de la ligne de transmission de 50Ω avec son gap et d'un résonateur à stub quart-d'onde avec son gap.

	Ligne de transmission de 50Ω avec son gap	Résonateur à stub quart-d'onde avec son gap
H	0,5 mm	0,5 mm
w₁	1,8 mm	1,8 mm
w₂	/	0,3 mm
Gap	1 mm	0,1 mm
L₁	/	5,7 mm
L₂	/	4,2 mm

Le premier dispositif est le même résonateur stub-quart d'onde ouvert que celui présenté dans le Chapitre 4. Ce dispositif est utilisé dans le but de valider la méthode de caractérisation des constantes diélectriques des DES (avec ou sans interaction avec HCl) telle que décrite pour ChCl/U dans le chapitre précédent.

Le second circuit hyperfréquences est développé afin d'être utilisé pour l'étude détaillée du comportement des DES en tant que couche sensible lors de leur absorption de HCl. Il s'agit

d'un dispositif composé d'une ligne de transmission de 50Ω semblable à celle utilisée dans le Chapitre 4. L'unique différence de cette ligne, avec celle précédemment utilisée, est la largeur de son gap qui est de 1 mm (contre 0,2 mm précédemment). Le gap a été élargi afin de pouvoir travailler à des fréquences plus élevées comme 2,45 GHz par exemple (fréquence WiFi). La **Figure 5.3** présente l'évolution de la différence du coefficient de transmission $\Delta|S_{21}|$ d'une ligne dotée d'un gap d'une largeur de 0,2 mm et de celle d'une ligne dotée d'un gap de 1 mm, justifiant l'intérêt de cet élargissement. Rappelons que $\Delta|S_{21}|$ est calculé comme la différence du signal S_{21} lorsque ChCl/U est déposé sur le gap et après qu'il soit exposé 15 minutes aux vapeurs de HCl. Ainsi, $\Delta|S_{21}|$ est, à la fréquence de travail de 2,45 GHz, respectivement égale à 9,50 dB dans le cas d'un gap de 1 mm et à 7,36 dB dans le cas d'un gap de 0,2 mm. Cette différence de valeur est suffisamment significative pour privilégier l'utilisation d'un gap plus large.

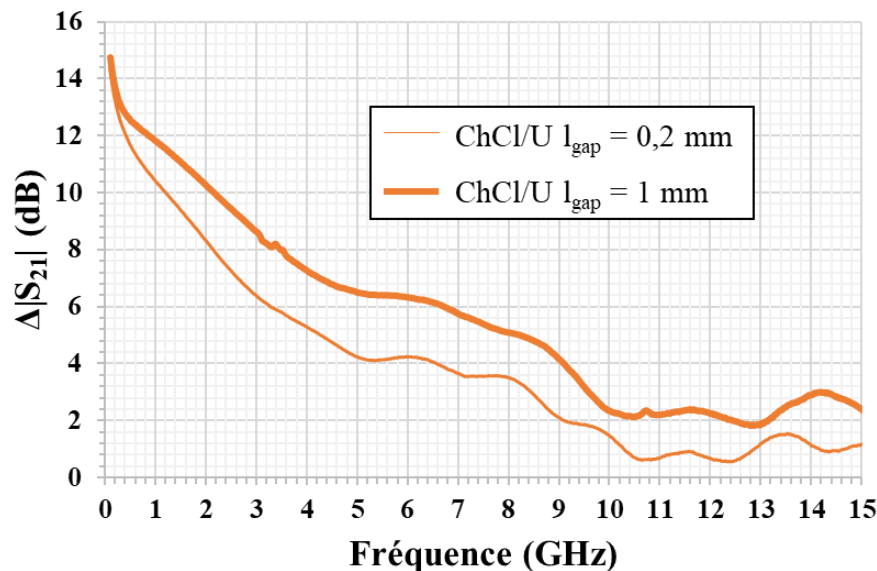


Figure 5.3. Evolution de la différence de coefficient de transmission $\Delta|S_{21}|$ en fonction de la fréquence dans le cas d'une ligne de transmission de 50Ω avec un gap d'une largeur de 0,2 mm ou de celle avec une largeur de 1 mm.

3. Protocole expérimental des mesures hyperfréquences

De la même manière que dans le Chapitre 4, un analyseur de réseaux N5222A de Keysight, préalablement calibré (par la méthode SOLT) afin de s'affranchir des contributions dues aux câbles et connecteurs, est utilisé pour la mesure des coefficients de transmission S_{21}

du résonateur à stub quart-d'onde et de la ligne de transmission. Une cellule de mesure V-Anritsu a été systématiquement utilisée pour réaliser les mesures expérimentales.

Avant le dépôt des DES dans les gaps des dispositifs, des mesures de référence des coefficients S_{21} ont été réalisées avec des gaps non chargés (air) puis après dépôt de 15 μL d'eau distillée dans ces gaps. Trois expériences différentes sont par la suite réalisées.

Dans un premier temps, dans le cadre de la caractérisation diélectrique de ChCl/ThU et ChCl/Gly, le protocole expérimental mis en place est le même que celui présenté au Chapitre 4. Ainsi, un volume de 15 μL de ChCl/ThU ou de 15 μL de ChCl/Gly est déposé avec une micropipette à déplacement positif dans le gap du résonateur stub quart-d'onde, afin d'enregistrer la variation du coefficient S_{21} . La goutte du DES étudié est ensuite soumise à une exposition aux vapeurs de HCl via un dépôt de 15 μL de HCl de concentration molaire 1 M à proximité du matériau sensible. Le temps d'exposition total est de 15 minutes et des mesures sont réalisées à 4 minutes et à 15 minutes.

Par la suite, afin d'étudier le comportement de ChCl/U, de ChCl/ThU ou de ChCl/Gly en tant que matériau sensible lors de leur exposition à HCl, une étude cinétique de l'absorption de ce gaz est réalisée. Le mode opératoire développé est le suivant. Les DES, après avoir été déposés dans le gap du dispositif, sont mis en interaction avec les vapeurs de HCl de la même manière que durant le protocole précédent. Cette fois ci, les matériaux sensibles seront exposés pendant 25 minutes à HCl et le coefficient de transmission S_{21} du dispositif est enregistré à des intervalles de temps réguliers.

Finalement, lors d'une dernière expérience, des tests de réversibilité du dispositif sont effectués. Dans ce cas, les mesures sont réalisées de la manière suivante : (1) Les DES sont soumis à une première étape d'absorption de HCl de 15 minutes ; (2) La gouttelette de HCl est retirée et un chauffage de 200 °C d'une durée de 30 minutes est appliqué par la face inférieure du dispositif via un pistolet à chaleur thermostaté. Ce chauffage permet d'enclencher la phase de désorption de HCl ; (3) Le dispositif est laissé à refroidir à température ambiante pendant 20 minutes avant un nouveau dépôt de 15 μL de HCl à 1 M à proximité de la couche sensible. La température du chauffage a été sélectionnée de manière à ne pas déstabiliser la structure des DES [1, 2].

Notons que toutes les expériences sont une nouvelle fois réalisées à température ambiante (20 °C \pm 1 °C) et la pression atmosphérique (10⁵ Pa). La gamme de fréquences d'étude est comprise entre 0,1 et 15 GHz.

II. Validation de la méthode d'extraction des caractéristiques diélectriques des DES via un dispositif hyperfréquence résonant

Le comportement des DES en tant que couche sensible, pour l'application dans le domaine des capteurs hyperfréquences de gaz et en particulier pour des capteurs sensibles au chlorure d'hydrogène HCl, est étudié et mène à la détermination de leurs caractéristiques diélectriques. Celles d'un premier DES (ChCl/U) ont déjà été obtenues et la procédure ainsi que les résultats ont été présentés au Chapitre 4.III.1 et 2. Les valeurs obtenues ont été reportées pour ce chapitre dans le **Tableau 5.3** et le **Tableau 5.4**. Pour les deux autres DES étudiés (ChCl/ThU et ChCl/Gly), la même méthode d'extraction de ces grandeurs physiques que celle précédemment utilisée pour ChCl/U a été appliquée et les résultats sont présentés en **Figure 5.4**. La **Figure 5.4.a)** et la **Figure 5.4.b)** représentent respectivement les coefficients de transmission S_{21} mesurés avec le résonateur à stub quart-d'onde lorsque son gap est chargé en ChCl/ThU ou en ChCl/Gly avant et après exposition aux vapeurs de HCl durant 4 minutes puis 15 minutes. La première remarque est que des décalages fréquentiels de 9,20 GHz à 6,92 GHz pour ChCl/ThU et de 9,20 GHz à 7,37 GHz pour ChCl/Gly apparaissent instantanément lorsque que les DES sont déposés dans le gap. Chaque décalage de fréquence s'accompagne d'une diminution de l'amplitude de résonance. En effet, elle passe de -26,2 dB à -10,5 dB pour ChCl/ThU et de -26,2 dB à -8,9 dB pour ChCl/Gly. Après l'exposition des DES à HCl, le phénomène observé diffère en fonction du DES étudié. Dans le cas de ChCl/ThU, l'effet est quasi-instantané et le décalage fréquentiel ainsi que la diminution de l'amplitude de résonance devient de plus en plus important lorsque le temps d'exposition augmente. En effet, après une exposition de 4 minutes, la fréquence et l'amplitude de résonance sont de 6,11 GHz et de -8,0 dB et après 15 minutes, les valeurs observées sont de 5,11 GHz et de -7,3 dB. Pour ChCl/Gly, l'effet dû à l'absorption de HCl n'est pas immédiat. Après 4 minutes d'exposition, aucun décalage de fréquence n'est clairement visible. L'effet est plus significatif après 15 minutes d'exposition où les valeurs de la fréquence et d'amplitude de résonance atteignent respectivement 6,29 GHz et -5,5 dB.

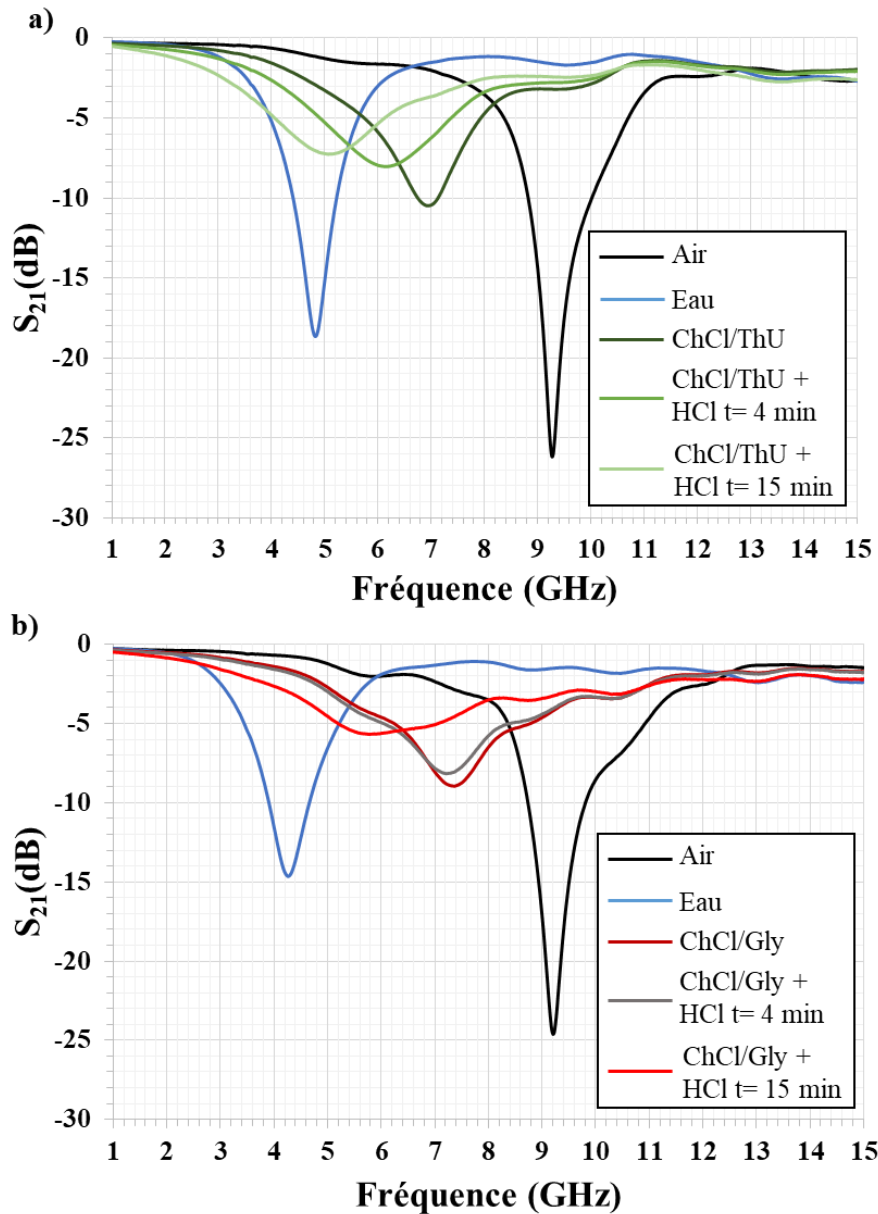


Figure 5.4. Amplitude mesurée du coefficient de transmission S_{21} en fonction de la fréquence du résonateur à stub quart-d'onde non chargé (air), puis dont le gap a été chargé avec de l'eau, puis avec (a) ChCl/ThU ou (b) ChCl/Gly en absence puis en présence de vapeurs de HCl à $t=4$ min et $t=15$ min.

De la même manière que dans le cas de ChCl/U, les mesures expérimentales obtenues pour chaque DES sont comparées aux simulations numériques, effectuées une nouvelle fois à partir du logiciel CST Studio Suite [3]. Ainsi, des expériences de rétro-simulation visent à trouver les meilleures correspondances entre les résultats expérimentaux et les simulations en termes de fréquence et d'amplitude de résonance. Ceci est accompli en estimant le meilleur couple de valeurs (ϵ_r , $\text{tg}\delta$) qui permet d'obtenir le plus grand nombre de similarités entre les résultats théoriques et expérimentaux. Le **Tableau 5.3** compare les valeurs de fréquence et

d'amplitude de résonance expérimentales et théoriques obtenues pour les paires (ϵ_r , $\text{tg}\delta$) les plus satisfaisantes. Des écarts relatifs calculés dans le cas des résultats obtenus pour les fréquences de résonance, permettent de confirmer la validité des résultats. En revanche, aucun calcul d'écart relatif n'est effectué pour les amplitudes de résonance car il s'agit d'une grandeur physique non linéaire.

Tableau 5.3. Comparaison des fréquences et amplitudes de résonance obtenues à partir des simulations numériques et des mesures pour ChCl/U, ChCl/ThU et ChCl/Gly à différents temps d'exposition à HCl.

DES étudié	Temps d'exposition du DES à HCl	Fréquence de résonance (GHz)			Amplitude de résonance (dB)	
		Simu.	Exp.	Ecart relatif (%)	Simu.	Exp.
ChCl/U	Avant exposition	6,60	6,68	1,21	-7,3	-8,6
	4 minutes	5,49	5,67	3,27	-7,5	-6,8
	15 minutes	4,71	4,89	3,82	-8,2	-6,1
ChCl/ThU	Avant exposition	7,08	6,92	2,26	-8,8	-10,5
	4 minutes	6,00	6,16	2,67	-8,4	-8,0
	15 minutes	4,92	5,11	3,86	-8,7	-7,3
ChCl/Gly	Avant exposition	7,38	7,37	0,14	-7,6	-8,9
	4 minutes	7,26	7,21	0,69	-6,8	-8,2
	15 minutes	5,70	5,80	1,75	-6,4	-5,5

Les permittivités et tangentes de l'angle de pertes obtenues pour chaque DES permettent de les caractériser et de les distinguer diélectriquement. En effet, comme illustré dans le **Tableau 5.4** qui répertorie les valeurs de permittivité et de tangente de pertes extraites pour chaque DES en fonction du temps d'exposition à HCl, chaque DES possède un couple (ϵ_r , $\text{tg}\delta$) distinct. Les valeurs obtenues sont égales à (4,2 ; 0,7) pour ChCl/U, (3,9 ; 0,5) pour ChCl/ThU et (2,9 ; 0,7) pour ChCl/Gly avant absorption de HCl. Lorsque le temps d'exposition augmente et notamment après 15 minutes, la permittivité varie et atteint des valeurs de 6,5 pour ChCl/U, 9,0 pour ChCl/ThU et 3,6 pour ChCl/Gly. Ainsi, il est possible de poser la même conclusion que celle émise pour ChCl/U dans le Chapitre 4. Dans un premier temps, cette modification de la permittivité vers de plus hautes valeurs s'explique par l'augmentation de la densité des matériaux sensibles due à leur absorption de HCl [4, 5, 6]. De plus, les valeurs de permittivité sont moins importantes que les valeurs attendues car elles sont encore affaiblies par des valeurs

de tangente de l'angle de pertes élevées : 1,5 pour ChCl/U, 1,0 pour ChCl/ThU et 1,2 pour ChCl/Gly.

Tableau 5.4. Caractéristiques diélectriques (ϵ_r et $\text{tg}\delta$) extraites par rétro-simulation de ChCl/U, ChCl/ThU et ChCl/Gly, en absence et en présence de HCl.

DES étudié	Temps d'exposition du DES à HCl	Permittivité diélectrique (ϵ_r)	Tangente de perte ($\text{tg}\delta$)
ChCl/U	Avant exposition	$4,2 \pm 0,2$	$0,7 \pm 0,05$
	4 minutes	$6,0 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,05$
	15 minutes	$6,5 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,05$
ChCl/ThU	Avant exposition	$3,9 \pm 0,2$	$0,5 \pm 0,05$
	4 minutes	$6,5 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,05$
	15 minutes	$9,0 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,05$
ChCl/Gly	Avant exposition	$2,9 \pm 0,2$	$0,7 \pm 0,05$
	4 minutes	$2,95 \pm 0,2$	$0,7 \pm 0,05$
	15 minutes	$3,6 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,05$

Finalelement, afin d'évaluer et de comparer la sensibilité de ces DES en tant que couche sensible vis-à-vis du chlorure d'hydrogène, des variations de l'amplitude du coefficient de transmission $\Delta|S_{21}|$ sont calculées pour chaque DES (**Figure 5.5**). $\Delta|S_{21}|$ se définit ici comme la différence entre le signal obtenu lorsque le DES n'est pas exposé à HCl et les signaux après une exposition de 4 et de 15 minutes. La **Figure 5.5.a)** présente la différence d'amplitude $\Delta|S_{21}|$ après un temps d'exposition à HCl pendant 4 minutes dans le cas de ChCl/U, ChCl/ThU et ChCl/Gly. La **Figure 5.5.b)** correspond aux résultats obtenus après un temps d'exposition à HCl pendant 15 minutes.

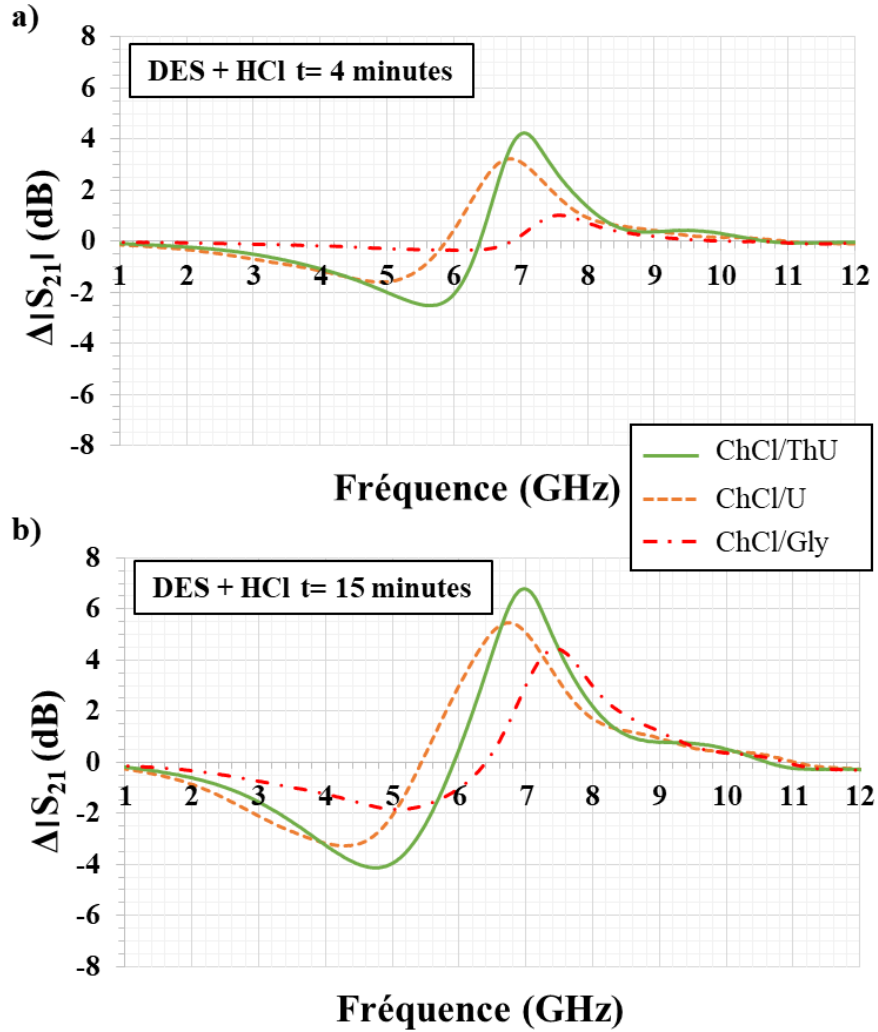


Figure 5.5. Comparaison des différences d’amplitude des coefficients de transmission $\Delta|S_{21}|$ en fonction de la fréquence pour ChCl/U, ChCl/ThU et ChCl/Gly après un temps d’exposition à HCl de (a) 4 minutes et de (b) 15 minutes.

Le premier point à noter est que, quel que soit le DES ou le temps d’exposition étudié, la forme des courbes observées reste similaire. En effet, la présence d’un maximum et d’un minimum est toujours à noter et s’explique par les décalages fréquentiels observés sur les courbes des **Figures 5.4.a)** et **5.4.b)**.

Ainsi, dans le cas d’un temps d’exposition de 4 minutes les amplitudes maximales pour ChCl/U, ChCl/ThU et ChCl/Gly sont respectivement de 3,15 dB, 4,22 dB et 0,93 dB et les amplitudes minimales sont de -1,5 dB, -2,5 dB et -0,3 dB. Dans le cas du temps d’exposition de 15 minutes, les amplitudes maximales de ChCl/U, ChCl/ThU et ChCl/Gly sont respectivement de 5,5 dB, 6,8 dB et 4,4 dB et les amplitudes minimales sont de -3,8 dB, -4,1 dB et -1,8 dB.

Ces valeurs numériques observées conduisent à deux conclusions. Premièrement, ChCl/ThU présente la meilleure sensibilité vis-à-vis de HCl par rapport aux deux autres DES. En effet, il possède les amplitudes maximales et minimales les plus élevées aux 2 temps d'exposition. Cela peut s'expliquer par la variation plus importante de ses caractéristiques diélectriques suite à son exposition à HCl. Néanmoins, ces derniers, malgré des amplitudes maximales et minimales plus faibles (notamment ChCl/Gly après un temps d'exposition relativement court) possèdent des réactivités vis-à-vis de HCl tout à fait acceptables notamment lors de l'augmentation du temps d'exposition.

III. Etude de la cinétique d'absorption de HCl par des DES à l'aide d'une ligne 50 Ω avec gap

Une étude cinétique de la variation du signal transmis lors de l'absorption de HCl par ChCl/U, ChCl/ThU et ChCl/Gly est réalisée à partir de l'utilisation d'une ligne de transmission de 50 Ω avec un gap. Les résultats obtenus avec ChCl/U sont regroupés **Figure 5.6**. La **Figure 5.6.a)** présente l'évolution du coefficient de transmission S_{21} du dispositif en fonction de la fréquence et du temps. La courbe en trait noir épais correspond au signal transmis obtenu lorsqu'une goutte de ChCl/U est placée sur le gap en l'absence de HCl (ou équivalent à un temps d'exposition aux vapeurs de HCl de 0 minute). Toutes les autres courbes ont été enregistrées en fonction du temps d'exposition au chlorure d'hydrogène (acquisition toutes les 30 secondes, puis toutes les minutes, à partir de la 6^{ème} minute, et finalement toutes les 2 minutes, à partir de la 15^{ème} minute, et cela durant 25 minutes). Le point commun de toutes ces courbes est qu'à basse fréquence, le signal n'est pas transmis, alors qu'à haute fréquence, le signal est similaire à celui d'un court-circuit. Comme expliqué dans le Chapitre 4, ce dispositif a le même comportement qu'un condensateur. De plus, au fur et à mesure que le temps d'exposition à HCl croît, la transmission du signal radiofréquence à basse et à haute fréquence est améliorée en raison d'une augmentation de la permittivité diélectrique du DES (**Tableau 5.4**). La **Figure 5.6.b)** est obtenue en calculant la variation $\Delta|S_{21}|$ à chaque temps d'exposition, toujours en référence au signal transmis lorsque ChCl/U n'a pas commencé à absorber HCl. Comme attendu à partir des observations réalisées **Figure 5.6.a)**, les différences deviennent de plus en plus notables lorsque le temps d'exposition à HCl croît. En effet, à titre d'exemple, à une fréquence de 1 GHz, $\Delta|S_{21}|$ est respectivement égale à 1,9 dB après 30 secondes d'exposition, à 11,4 dB après 15 minutes et à 12,8 dB après 25 minutes d'exposition. La **Figure 5.6.c)** représente l'évolution de la différence d'amplitude en fonction du temps aux trois fréquences choisies arbitrairement : 0,1 GHz (fréquence radio), 1 GHz (fréquence intermédiaire) et 2,45 GHz (fréquence WiFi). Notons que la variation de l'amplitude du coefficient de transmission est d'autant plus importante que la fréquence est basse. En effet, plus la fréquence devient importante plus le signal tend vers le comportement d'un court-circuit. Aussi les différences entre les deux signaux sont amorties. De plus, le temps de saturation de l'absorption de HCl par ChCl/U est atteint à 25 minutes.

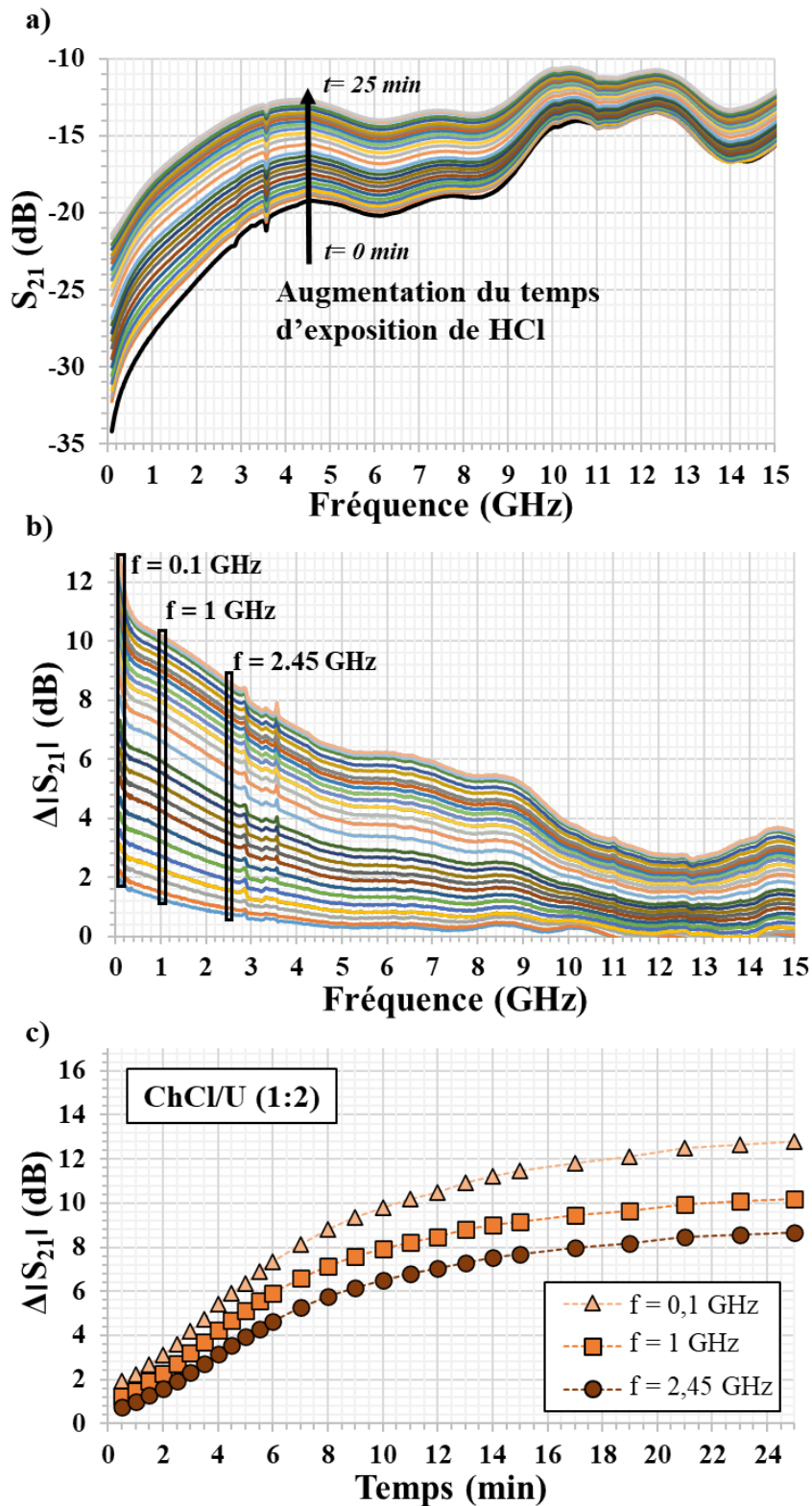


Figure 5.6. Etude cinétique de la variation du signal transmis lors de l'absorption de HCl par ChCl/U. a) Evolution de l'amplitude expérimentale du coefficient S_{21} en fonction de la fréquence d'une ligne de 50Ω avec son gap chargé en ChCl/U pendant 25 minutes d'exposition à HCl. b) $\Delta|S_{21}|$ en fonction de la fréquence pendant 25 minutes d'exposition à HCl. c) $\Delta|S_{21}|$ en fonction du temps à trois fréquences : 0,1 GHz, 1 GHz et 2,45 GHz.

Le même traitement de données est réalisé pour ChCl/ThU et ChCl/Gly et les courbes obtenues sont en **Annexe 3**. L'évolution de la différence d'amplitude en fonction du temps aux fréquences de 0,1 GHz, 1 GHz et 2,45 GHz sont présentées **Figure 5.7.a)** (pour ChCl/ThU) et **Figure 5.7.b)** (pour ChCl/Gly).

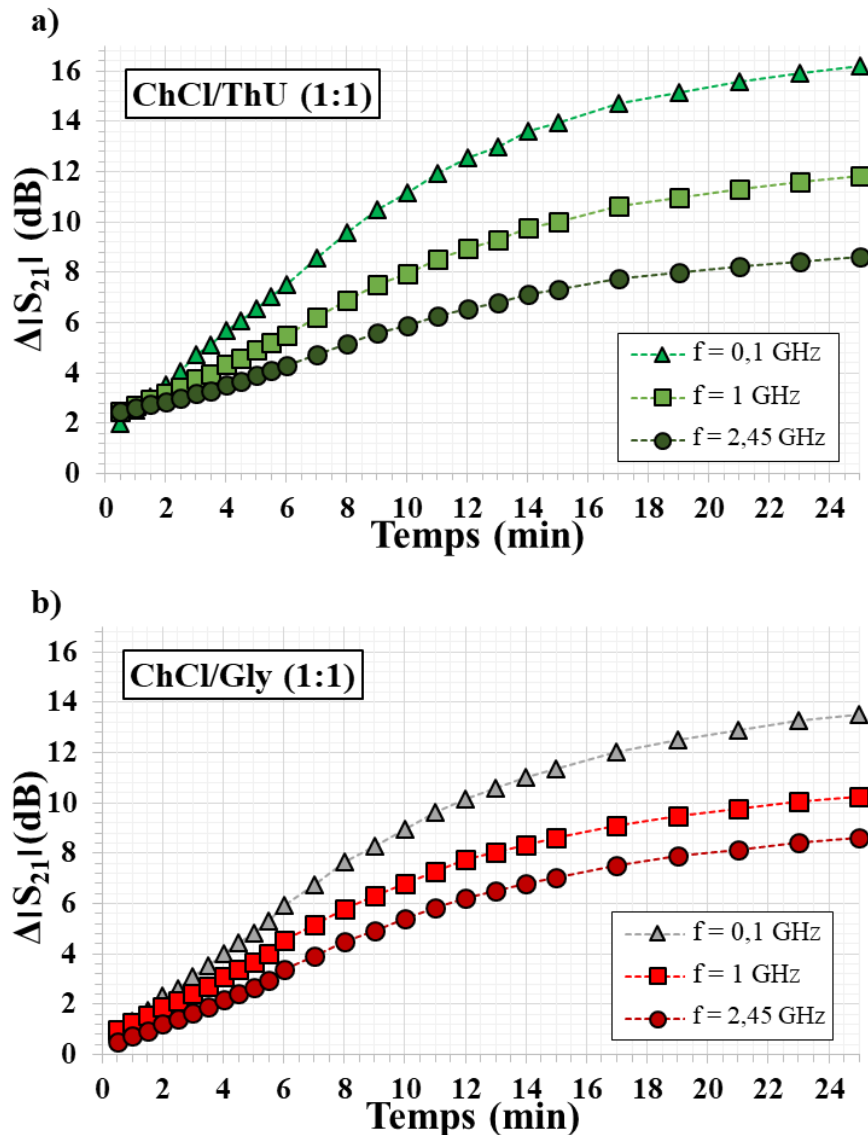


Figure 5.7. $\Delta|S_{21}|$ en fonction du temps aux trois fréquences : 0,1 GHz, 1 GHz et 2,45 GHz dans le cas de (a) ChCl/ThU et (b) ChCl/Gly.

Les allures des courbes sont similaires à celle obtenue pour ChCl/U. Les temps de saturation observés sont également voisins de 25 minutes. Plus la fréquence d'étude est basse, plus $\Delta|S_{21}|$ augmente. Cela permet de conclure que les mécanismes d'absorption des trois DES envers HCl restent analogues. Ces résultats corroborent les travaux portant sur l'étude de l'absorption du chlorure d'hydrogène par des DES composés de ChCl en tant qu'accepteur de

liaison hydrogène (**Figure 5.8**) [6, 7]. En effet, ces études présentent des cinétiques d'absorption qui suivent des lois de vitesse du premier ordre. L'allure de ces courbes est similaire à celles de cette étude et les résultats sont très proches avec notamment des temps de saturation compris entre 15 et 30 minutes suivant le DES utilisé.

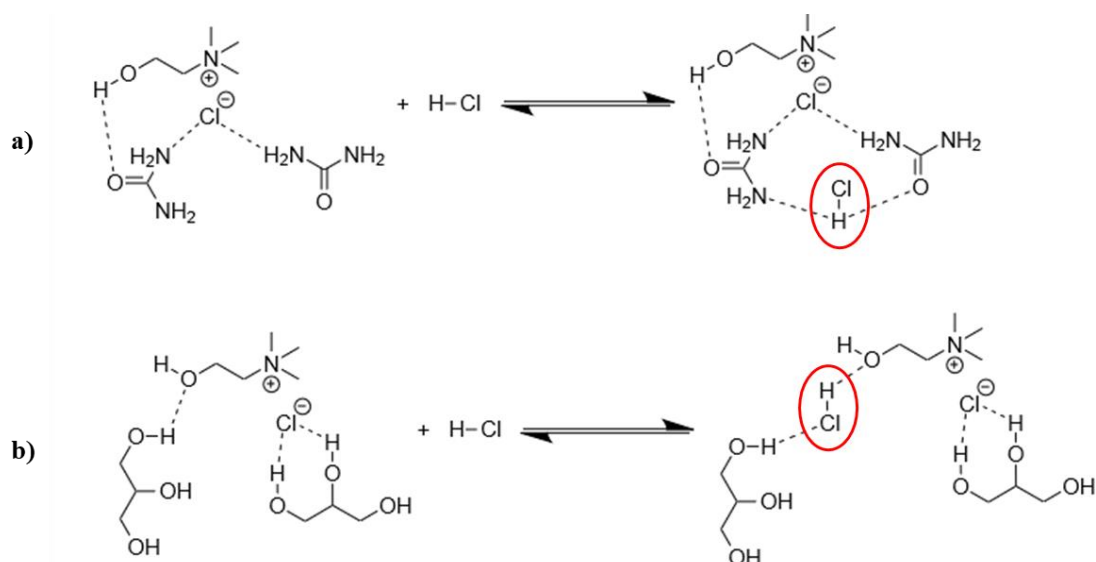


Figure 5.8. Mécanismes d'absorption de HCl dans le cas de (a) ChCl/U et de (b) ChCl/Gly [6].

Les cinétiques d'absorption de ChCl/U, ChCl/ThU et ChCl/Gly ont été étudiées conjointement pour mettre en évidence lequel de ces composés serait le plus approprié comme couch sensible à HCl. Deux fréquences spécifiques ont été choisies pour cette comparaison. Il s'agit des fréquences de 0,1 GHz (la plus faible fréquence étudiée) et de 2,45 GHz (la fréquence de la bande WiFi). La **Figure 5.9** présente les différences d'amplitude en fonction du temps obtenues avec chaque DES à la fréquence de 0,1 GHz (**Figure 5.9.a**) et à la fréquence de 2,45 GHz (**Figure 5.9.b**). Ces différences d'amplitude sont aussi comparées plus spécifiquement suivant les trois temps d'exposition à HCl (**Tableau 5.5**) : 1 minute (temps correspondant au début du suivi cinétique), 10 minutes (temps intermédiaire) et 25 minutes (temps correspondant à la fin du suivi cinétique).

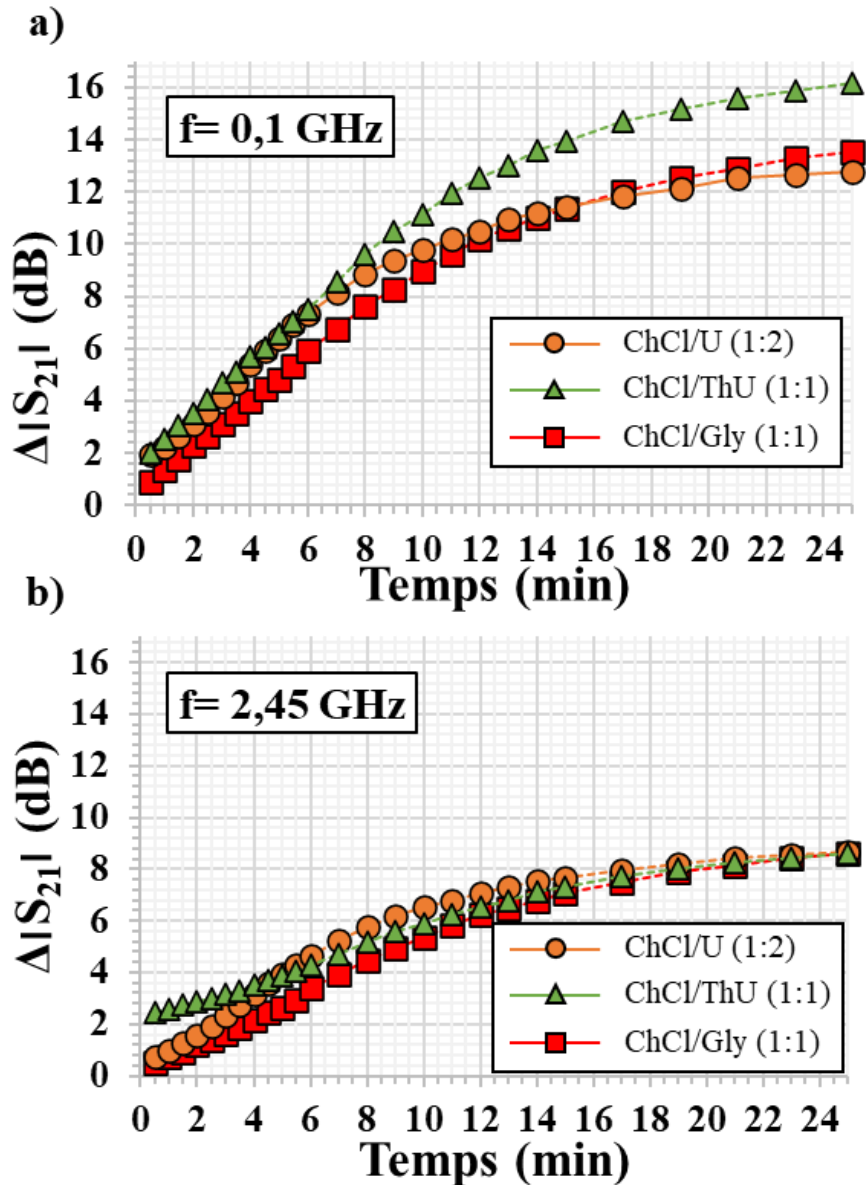


Figure 5.9. Comparaison des différences d’amplitude en fonction du temps obtenues pour ChCl/U, ChCl/ThU et ChCl/Gly aux fréquences de travail de (a) 0,1 GHz et (b) 45 GHz.

Comme précédemment exposé au sein des **Figures 5.6** et **5.7**, les différences d’amplitude sont plus importantes dans le cas des basses fréquences. En effet, à 0,1 GHz et après un temps d’exposition de 25 minutes, $\Delta|S_{21}|$ est respectivement égal à 12,8 dB pour ChCl/U, de 16,2 dB pour ChCl/ThU et de 13,5 dB pour ChCl/Gly. Et lorsque la fréquence de travail est égale à 2,45 GHz après le même temps d’exposition de 25 minutes, $\Delta|S_{21}|$ est respectivement égal à 8,7 dB pour ChCl/U, de 8,6 dB pour ChCl/ThU et de 8,6 dB pour ChCl/Gly. Même si les valeurs de différences d’amplitude mesurées à 2,45 GHz restent extrêmement voisines, elles restent satisfaisantes à partir de 10 minutes d’exposition où elles dépassent l’amplitude de 5 dB pour chacun des DES étudiés. Rappelons aussi l’utilisation d’une

ligne de transmission de 50 Ω avec un gap plus large (1 mm) comparativement à celle utilisée pour les mesures présentées au sein du Chapitre 4.

A la fréquence de 0,1 GHz où les différences d'amplitude sont plus significatives, ChCl/ThU apparaît une nouvelle fois comme le DES présentant la sensibilité la plus élevée par rapport à HCl. A la fréquence de 2,45 GHz, peu de différences sont observables entre les courbes caractéristiques de chaque DES en raison du comportement similaire à un court-circuit du dispositif utilisé.

Tableau 5.5. Comparatif des différences d'amplitude mesurées aux trois temps d'exposition : 1 minute, 10 minutes et 25 minutes aux deux fréquences de travail : 0,1 GHz et 2,45 GHz pour ChCl/U, ChCl/ThU et ChCl/Gly.

Fréquences de travail (GHz)	Temps d'exposition à HCl (min)	$\Delta S_{21} $ pour ChCl/U (dB)	$\Delta S_{21} $ pour ChCl/ThU (dB)	$\Delta S_{21} $ pour ChCl/Gly (dB)
f= 0,1 GHz	1	2,2	2,5	1,3
	10	9,8	11,2	8,9
	25	12,8	16,2	13,5
f= 2,45 GHz	1	1,0	2,6	0,7
	10	6,5	5,9	5,4
	25	8,7	8,6	8,6

IV. Etude de la réversibilité du dispositif constitué d'une ligne de 50 Ω avec son gap

Afin de compléter l'étude de la cinétique d'absorption de HCl par ChCl/U, ChCl/ThU et ChCl/Gly, la réversibilité du dispositif développé a été évaluée. La **Figure 5.10** présente les résultats obtenus lors du test de réversibilité réalisé avec ChCl/U. La fréquence d'étude dans le cas présent est 1 GHz. Pendant les 20 premières minutes de l'expérience, ChCl/U est exposé aux vapeurs de HCl et les résultats observés sont analogues à ceux présentés dans la partie précédente (**Figure 5.6** et **Figure 5.9**). En effet, l'évolution de la courbe est la même avec l'apparition d'un plateau à la vingtième minute. Pendant les 55 minutes suivantes (après avoir retiré la goutte de HCl), la désorption de ChCl/U est provoquée. Dans un premier temps, et afin d'accélérer la désorption de HCl, le DES est chauffé à la température de 200 °C pendant 30 minutes. Le chauffage est ensuite stoppé et le dispositif est laissé à température ambiante pendant 25 minutes afin qu'il se refroidisse et se stabilise.

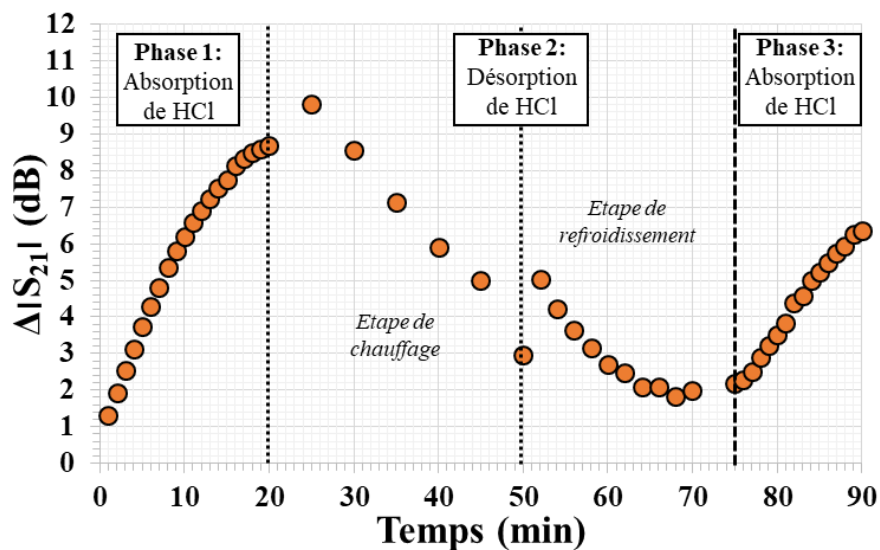


Figure 5.10. Etude de l'absorption et de la désorption de HCl par ChCl/U via un suivi de la différence d'amplitude en fonction du temps à la fréquence de travail de 0,1 GHz.

Certains comportements sont observés lors de cette étape de désorption. Premièrement, l'augmentation de $\Delta|S_{21}|$ aux 25^{ème} et 52^{ème} minutes est provoquée par la température qui induit des modifications de la structure interne du DES. En effet, comme évoqué dans le Chapitre 1, la température impacte la viscosité, qui est liée à la conductivité, des DES. Lorsque la viscosité diminue, la conductivité augmente expliquant ainsi ces augmentations [7, 8]. De plus, on remarque qu'en fin de phase de désorption (à la 75^{ème} minute), $\Delta|S_{21}|$ est égale à 2,2 dB contre 1,3 dB à une minute. Ainsi, la désorption n'est pas totale et les interactions entre HCl et ChCl/U

sont à la fois des interactions physiques (physisorption) mais aussi chimiques (chimisorption) avec la réaction possible entre HCl et le groupement basique $-NH_2$ [6, 9].

Les mêmes expériences et traitements de données ont été réalisés pour ChCl/ThU et ChCl/Gly, et aux mêmes fréquences de travail. La **Figure 5.11** réunit les cinétiques d'absorption et de désorption de ChCl/U, ChCl/ThU et de ChCl/Gly à 0,1 GHz, 1 GHz et 2,45 GHz. Notons que les trois DES sont tous capables d'absorber puis de désorber ce gaz. En revanche, l'efficacité à laquelle ce phénomène a lieu diffère en fonction du DES étudié. En effet, comme attendu au regard des résultats déjà présentés dans les **Figure 5.5** et **Figure 5.9**, ChCl/ThU apparaît comme le matériau le plus sensible et le plus efficace, en particulier aux basses fréquences. Par exemple, à la fréquence de 0,1 GHz et après un temps d'exposition de 20 minutes, la différence d'amplitude $\Delta|S_{21}|$ est égale à 14,7 dB pour ChCl/ThU contre 10,7 dB pour ChCl/U et 12,5 dB pour ChCl/Gly. De plus, toutes les courbes obtenues à chaque fréquence (0,1 GHz, 1 GHz, et 2,45 GHz) conduisent à la même conclusion (voir **Figure 5.9** et **Tableau 5.5**) : la différence d'amplitude (et donc l'efficacité du capteur) diminue avec la fréquence de travail. De la même manière que dans le cas de ChCl/U, la désorption de HCl par ChCl/Gly est incomplète. En effet, à 0,1 GHz, $\Delta|S_{21}|$ est égale à 1,9 dB après un temps d'exposition de 1 minute contre 4,5 dB en fin de phase de désorption (75 minutes). Ainsi, les interactions entre ChCl/Gly et HCl sont également à la fois physique, mais aussi chimique. En revanche, dans le cas de ChCl/ThU, la désorption de HCl est complète. En effet, à la fréquence de 0,1 GHz, $\Delta|S_{21}|$ est égale à 1,8 dB après un temps d'exposition de 1 minute contre 1,9 dB en fin de phase de désorption (75 minutes). Aussi, les interactions entre ChCl/ThU et HCl semblent être purement physiques.

Enfin, toutes les courbes obtenues ont été modélisées par une fonction sinusoïdale amortie d'équation :

$$f(t) = Ae^{-\alpha t} \sin\left(\frac{2\pi t}{T}\right) \quad (5.1)$$

Avec A l'amplitude, α la constante d'amortissement qui s'exprime en min^{-1} et T la période imposée au cours de l'expérience (95 min^{-1}). Chaque courbe obtenue (avec un DES et une fonction différente) conduit à un couple (A, α) distinct. Ainsi, ces constantes obtenues par modélisation permettent d'identifier et de caractériser le DES en fonction de la fréquence d'étude.

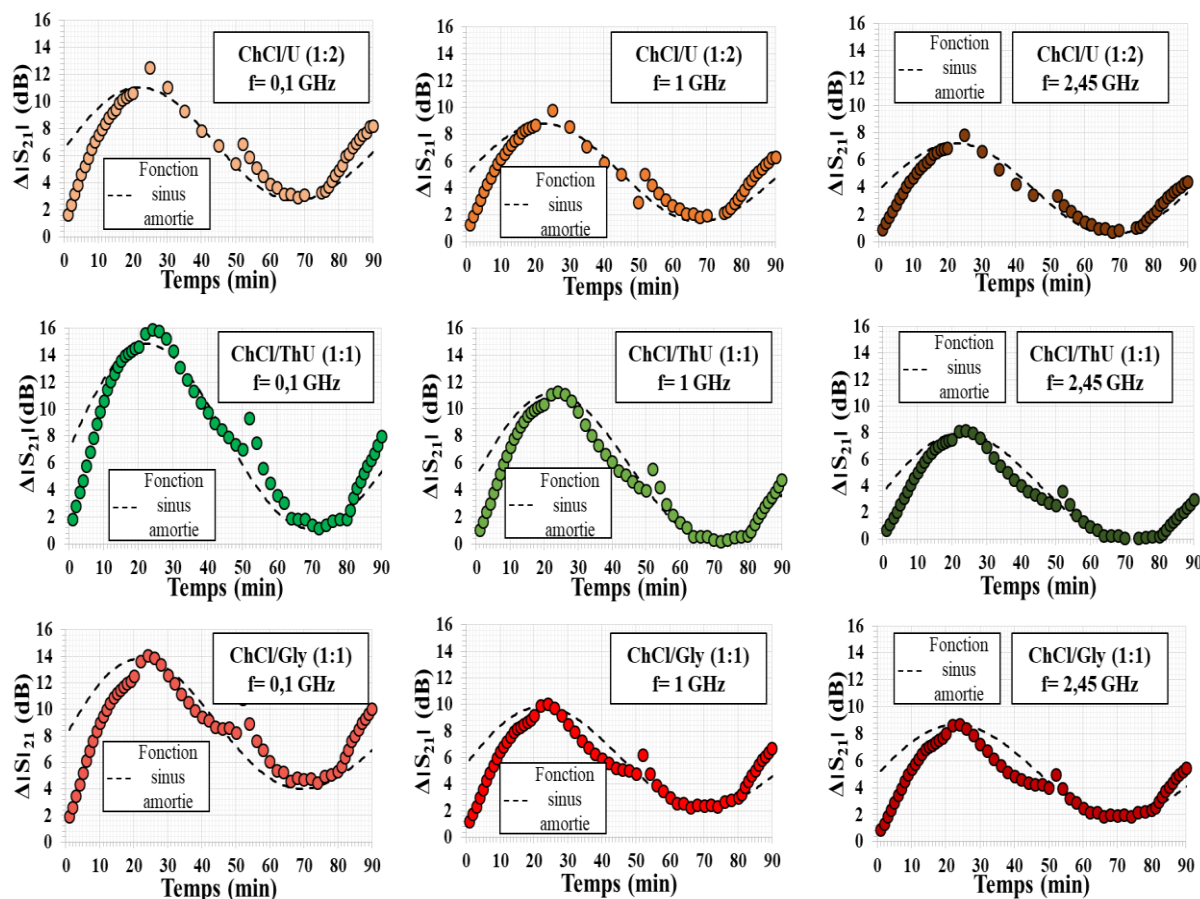


Figure 5.11. Etude de l'absorption et de la désorption de HCl par ChCl/U, ChCl/ThU et ChCl/Gly via un suivi des différences d'amplitude en fonction du temps aux fréquences de travail de 0,1 GHz, 1 GHz et 2,45 GHz. Modélisation par la fonction sinusoïdale amortie.

Les évolutions de l'amplitude et de la constante d'amortissement en fonction des fréquences de travail : 0,1 GHz, 0,5 GHz, 1 GHz, 2 GHz et 2,45 GHz (les études de réversibilité ainsi que les modélisations aux fréquences de 0,5 GHz et de 2 GHz sont présentées en **Annexe 4**) sont étudiées pour ChCl/U, ChCl/ThU et ChCl/Gly et présentées **Figure 5.12**. La **Figure 5.12.a** traite l'amplitudes A associée à chaque DES en fonction de la fréquence. La **Figure 5.12.b** présente l'évolution de la constante d'amortissement en fonction de la fréquence pour les trois DES.

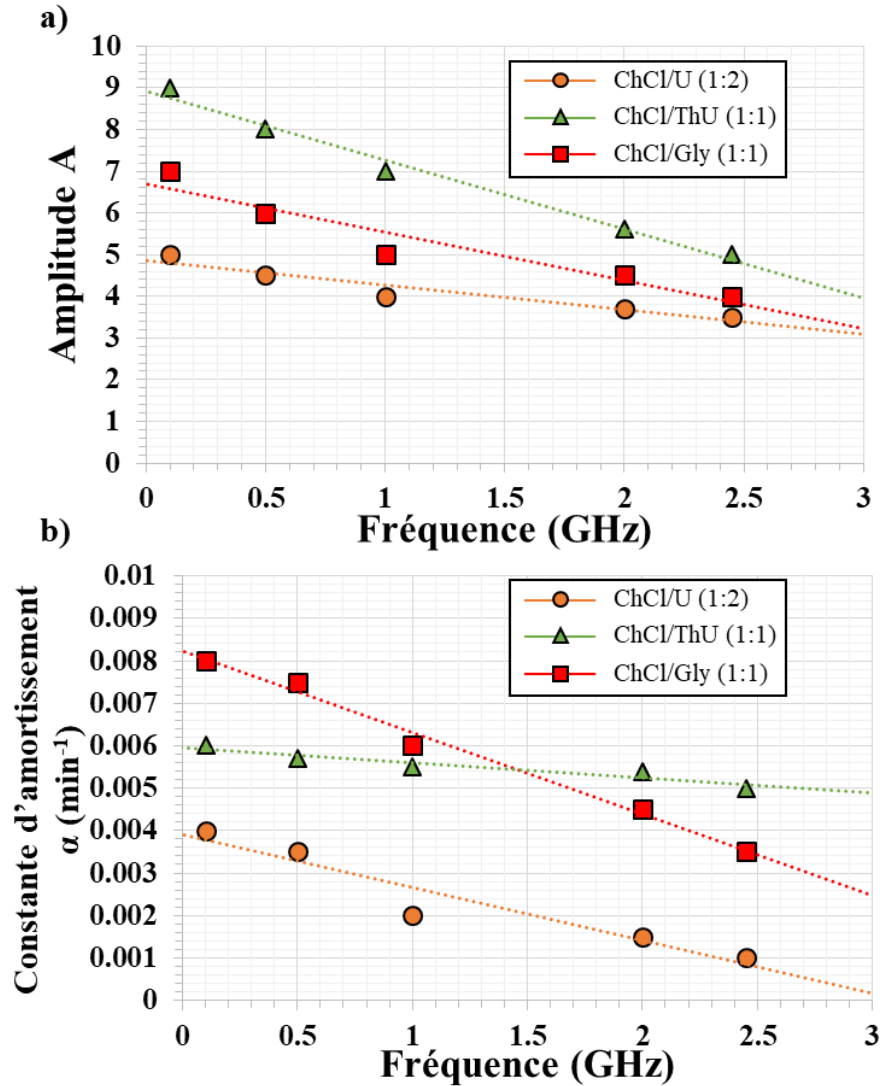


Figure 5.12. Constantes modélisées en fonction de la fréquence imposée pour ChCl/U, ChCl/ThU et ChCl/Gly. a) Amplitude A. b) Constante d'amortissement α .

Les valeurs obtenues dans le cas des amplitudes A des fonctions sinusoïdales (**Figure 12.a**)) montrent une concordance avec les résultats présentés **Figure 5.9** et **Figure 5.11**. En effet, une nouvelle fois, l'amplitude A diminue linéairement avec l'augmentation de la fréquence. Ce phénomène démontre la diminution de l'efficacité des DES en tant que matériaux sensibles aux hautes fréquences. De plus, la valeur de A dans le cas de ChCl/ThU est encore une fois la plus élevée quelle que soit la fréquence de travail. En effet, à la fréquence de 0,1 GHz, A est égale à 9 pour ChCl/ThU contre 5 et 7 pour ChCl/U et ChCl/Gly respectivement. Cette observation est identique à la fréquence de 2,45 GHz, même si les différences deviennent nettement plus faibles. Ainsi, ChCl/ThU est bien le DES présentant les meilleures caractéristiques pour être utilisé en tant que couche sensible dans un capteur hyperfréquence. Il est à noter que la constante d'amortissement (**Figure 12.b**)) diminue avec l'augmentation de la

fréquence pour ChCl/U et ChCl/Gly. En revanche, elle reste stable pour ChCl/ThU. Néanmoins, les valeurs obtenues restent très faibles et voisines. Ces valeurs modélisées n'ont pas nécessairement d'interprétation physique et/ou chimique, mais permettent un nouveau moyen d'indentification de ces trois DES.

V. Conclusion

Ce chapitre a permis d'étudier et de confirmer que la méthode de caractérisation diélectrique préliminairement mise en œuvre avec le DES ChCl/U pouvait également être transposée à d'autres DES tels que ChCl/ThU et ChCl/Gly. Cette méthode simple, basée sur l'utilisation d'un résonateur stub quart-d'onde avec un gap localisé à proximité de son centre, assure l'extraction des caractéristiques diélectriques du DES étudié avant et pendant une exposition aux vapeurs de HCl. Les valeurs numériques obtenues avant exposition à HCl sont respectivement, $(\epsilon_r, \text{tg}\delta) = (4,2 ; 0,7)$ pour ChCl/U, $(\epsilon_r, \text{tg}\delta) = (3,9 ; 0,5)$ pour ChCl/ThU et $(\epsilon_r, \text{tg}\delta) = (2,9 ; 0,7)$ pour ChCl/Gly. L'absorption de HCl ayant pour effet de modifier la structure des DES, leurs caractéristiques diélectriques se voient également altérées. Après 15 minutes d'exposition à HCl, leur permittivité diélectrique et leur tangente de pertes augmentent jusqu'à atteindre respectivement les valeurs de : $(\epsilon_r, \text{tg}\delta) = (6,5 ; 1,5)$ pour ChCl/U, $(\epsilon_r, \text{tg}\delta) = (9,0 ; 1,0)$ pour ChCl/ThU et $(\epsilon_r, \text{tg}\delta) = (3,6 ; 1,2)$ pour ChCl/Gly. Notons qu'une corrélation entre l'évolution de la permittivité du DES et son efficacité de détection à HCl a été mise en évidence. En effet, ChCl/ThU est le DES le plus réactif vis-à-vis de HCl parmi les trois testés, et également celui dont l'amplitude d'évolution de sa permittivité est la plus importante après 15 minutes d'exposition à HCl.

Les cinétiques d'absorption de HCl par ChCl/U, ChCl/ThU et ChCl/Gly en tant que matériau sensible ainsi que les études de réversibilité réalisées à différentes fréquences de travail ont conduit à plusieurs conclusions. Premièrement, ces résultats ont une nouvelle fois confirmé que ChCl/ThU s'avère être le DES présentant les meilleures aptitudes à être utilisé en tant que matériau sensible à HCl au sein d'un capteur. Ce DES présente la meilleure réactivité au cours du temps vis-à-vis de HCl, notamment lors des premières minutes d'exposition. Le système ainsi développé a également démontré une certaine efficacité de fonctionnement aux plus basses fréquences (à partir de 0,1 GHz). Et jusqu'à la fréquence maximale de 2,45 GHz, les résultats restent satisfaisants. Enfin, il est également possible de concevoir un capteur sensible à HCl qui serait réversible sous l'action de la température (désorption à 200°C).

Précisons, en revanche, que ces travaux, avant d'être considérés comme achevés, nécessitent encore quelques approfondissements. En effet, les études de l'influence de la composition de l'air environnant ainsi, que l'influence de la concentration de HCl sont encore à réaliser. La mise en place d'un protocole d'exposition aux vapeurs de HCl plus rigoureux est également à mettre en place. Néanmoins, il a été préféré pour la suite de ce projet de vérifier en

premier lieu si la possibilité d'adapter ces systèmes à des dispositifs plus complexes est envisageable (dispositif rayonnant tel qu'une antenne par exemple). C'est pourquoi le chapitre suivant va se traiter exclusivement de l'application de ces travaux à des antennes-capteurs.

Bibliographie

- [1] W. Chen, Z. Xue, J. Wang, J. Jiang, X. Zhao, T. Mu. Investigation on the thermal stability of Deep Eutectic Solvents. *Acta Phys. –Chim. Sin.*, 34 (2018) 904-911.
- [2] L.K. Savi, D. Carpiné, N. Waszczynskyj, R. H. Ribani, C.W.I. Haminiuk. Influence of temperature, water and type of organic acid on the formation, stability and properties of functional natural deep eutectic solvents. *Fluid Ph. Equilib.*, 488 (2019) 40-47.
- [3] CST, “Computer Simulation Technology”, www.cst.com.
- [4] E. F. Knott, Dielectric Constant of plastic Foams, *IEEE Trans. Antennas Propag.*, 41 (1993) 1167-1171.
- [5] M. A. Plunos, Theoretical investigation of scattering from plastic foam. *IEEE Trans. Antennas Propag.*, 13 (1965) 88-94.
- [6] J. Zhu, H. Shao, L. Feng, Y. Lu, H. Meng, C. Li, Absorptive separation of HCl gas by choline chloride-based deep eutectic solvents, *J. Mol. Liq.*, 341 (2021) 116928.
- [7] F.S. Mjalli, H. Mousa. Viscosity of aqueous ionic liquids analogues as a function of water content and temperature. *Chin. J. Chem. Eng.*, 25 (2017) 1877-1883.
- [8] D. Lapeña, L. Lomba, M. Artal, C. Lafuente, B. Giner. The NADES glyceline as a potential Green Solvent: A comprehensive study of its thermophysical properties and effect of water inclusion. *J. Chem. Thermodyn.*, 128 (2019) 164-172.
- [9] L. Feng, H. Meng, Y. Lu, C. Li. Efficient and reversible absorption of HCl gas by ChCl-based deep eutectic solvents-insights into the absorption behavior and mechanism. *Sep. Purif. Technol.*, 281 (2022) 1-11.

Chapitre 6 : Mise en application au sein de dispositifs antennaires.

Introduction

Les études précédentes, avec deux dispositifs hyperfréquences « simples » (un résonateur à stub quart-d'onde avec son gap et une ligne de transmission de 50Ω à gap), ont permis de mieux comprendre et d'appréhender le comportement des solvants eutectiques profonds (ou DES) composés de chlorure de choline utilisés comme matériau sensible au sein de capteurs. Ils sont alors capables d'absorber et de désorber du chlorure d'hydrogène (HCl). Aussi, cela permet de considérer la réversibilité d'un capteur à base de DES. De plus, grâce à l'extraction des caractéristiques diélectriques des DES [Chlorure de Choline/Urée] (1:2), [Chlorure de choline/Thiourée] (1:1) et [Chlorure de choline/Glycérol] (1:1) réalisée au sein du Chapitre 5, il est maintenant possible de mettre en œuvre ces matériaux sensibles au sein de dispositifs hyperfréquences plus complexes. Ce chapitre va ainsi se concentrer sur le développement d'un système antennaire, utilisant ChCl/ThU comme matériau sensible, et développé pour la détection de HCl. ChCl/ThU a été sélectionné pour cette étude puisqu'il s'agit du DES présentant la meilleure sensibilité et réactivité vis-à-vis de HCl.

Ce chapitre débutera par un rapide état de l'art sur les antennes-capteurs dans le but d'appréhender leur principe de fonctionnement et de présenter également quelques principes de base associés aux antennes. Il sera suivi par la présentation du dispositif antennaire développé, ainsi que le protocole expérimental mis en place pour cette étude. Des études théoriques et expérimentales seront finalement réalisées afin d'évaluer les performances de l'antenne sélectionnée lorsque ChCl/ThU est utilisé comme matériau sensible. Des tests de réversibilité seront également réalisés en s'inspirant de la méthode développée dans le chapitre précédent.

I. Etat de l'art sur les antennes-capteurs

1. Généralités sur les antennes

Une antenne est un dispositif permettant la conversion d'une onde électromagnétique guidée en une onde électromagnétique rayonnée et réciproquement. Toutes les antennes sont constituées d'un élément rayonnant connecté par le biais d'une ligne d'alimentation à un émetteur et/ou à un récepteur d'ondes électromagnétiques. Il existe ainsi différents types d'antennes pouvant être classées en antennes d'émission (qui transmettent les ondes électromagnétiques), en antennes de réception (qui reçoivent les ondes électromagnétiques) ou en antennes couplées, c'est-à-dire fonctionnant en mode d'émission ou de réception [1] (**Figure 6.1**).

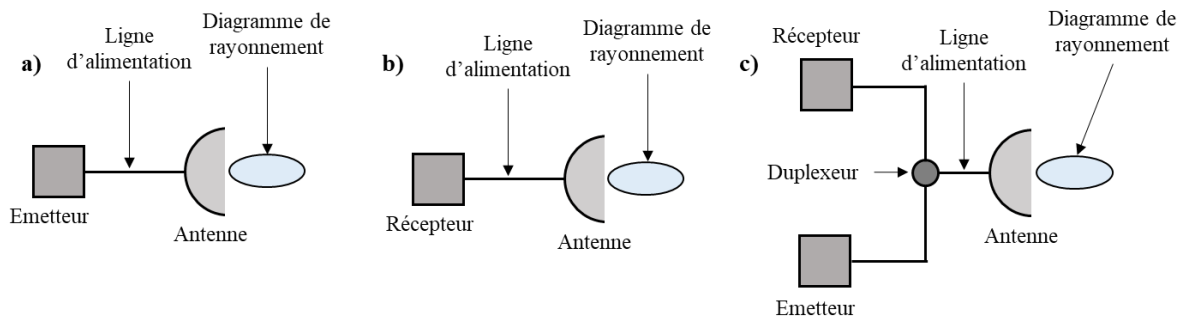


Figure 6.1. Représentation schématique (a) d'une antenne d'émission seule, (b) d'une antenne de réception seule et (c) d'une antenne couplée émission et réception [1].

Toutes les antennes, quel que soit leur mode de fonctionnement, peuvent être définies et caractérisées grâce à leurs diagrammes de rayonnement et leurs gains [2, 3].

Ainsi, le diagramme de rayonnement correspond à la représentation graphique du champ électromagnétique rayonné d'une antenne suivant les différentes répartitions dans l'espace et les angles d'étude. De plus, comme présenté **Figure 6.2**, il est possible, sur un tel diagramme, de distinguer plusieurs lobes distincts. Le plus important est le lobe principal dont la largeur angulaire à -3 dB correspond à l'espace où se focalise la plus grande partie du signal. Des lobes secondaires (ou lobes latéraux), caractéristiques de faibles pics de rayonnement, peuvent également être observés en dehors du lobe principal. Finalement, il existe un dernier lobe, nommé lobe arrière qui se définit comme l'intensité de champ rayonné dans la direction opposée au lobe principal.

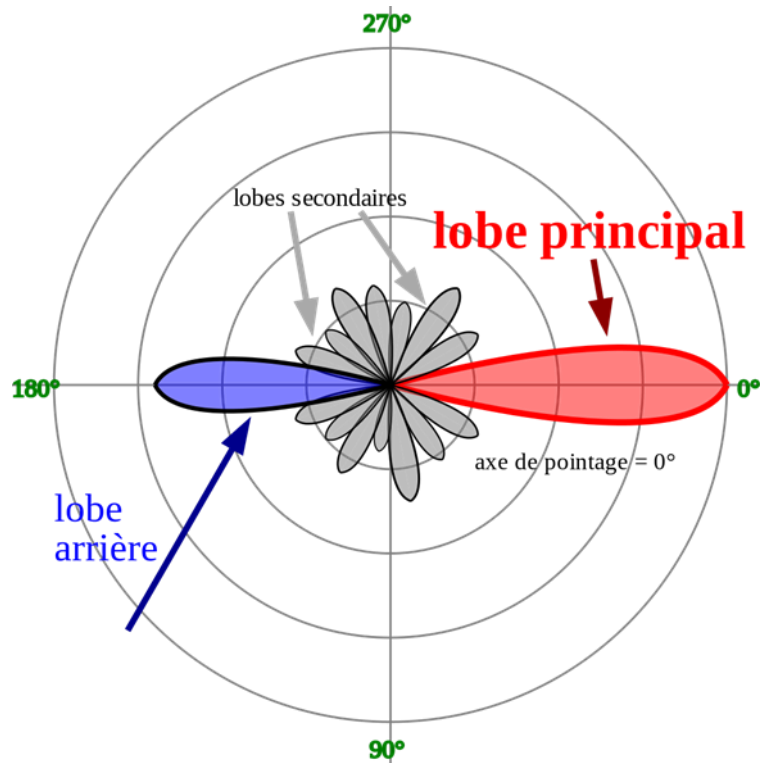


Figure 6.2. Diagramme de rayonnement polaire présentant les différents lobes possibles [4].

Afin d'expliquer la notion de gain, il convient de définir une antenne de référence, appelée antenne isotrope. Il s'agit d'une antenne théorique dont la densité de puissance rayonnée est la même quelle que soit la direction de l'espace. Autrement dit, elle rayonne uniformément dans toutes les directions. Son diagramme de rayonnement a une géométrie sphérique et par convention, son gain est égal à 1.

Ainsi, la directivité D_0 dans une direction u donnée, est le rapport entre la densité de puissance rayonnée par l'antenne et la densité de puissance qui serait rayonnée si l'antenne était isotrope. C'est pourquoi, la directivité d'une antenne s'exprime toujours en décibel par rapport à l'antenne isotrope (dBi). Le gain G est déduit de la directivité de l'antenne D_0 par l'efficacité de rayonnement e_{ray} telle que :

$$G = e_{ray}D_0 \quad (6.1)$$

Ainsi, e_{ray} correspond au rapport entre la puissance rayonnée et la puissance délivrée à l'antenne. Dans le cas où l'antenne est sans perte, la directivité est égale au gain. Les pertes d'une antenne peuvent être de différentes natures : par désadaptation, pertes diélectriques, pertes métalliques et pertes par ondes de surface.

Toutes ces notions sont des principes de bases valables pour chaque dispositif et système antennaire existant sur le marché. Ils ont été appliqués au développement de systèmes d'antennes-capteurs et la suite de cet état de l'art a pour objectif de présenter certains de ces dispositifs spécifiques.

2. Les systèmes radiofréquences à identification

Les systèmes d'identification par radiofréquences (ou RFID pour « Radio Frequency Identification ») sont des techniques de communication sans fil utilisées dans de nombreux domaines. En effet, on les retrouve, entre autres, dans les domaines de l'industrie agroalimentaire [5], de la santé [6, 7], du suivi de la santé [8] ...

a) Principe de fonctionnement et généralités

C'est une technologie très simple, peu encombrante et à faible coût de fabrication. En effet, les systèmes RFID comprennent peu de composants principaux [9, 10]. Comme schématisé **Figure 6.3**, ils se composent d'un « interrogateur » ou « lecteur » RFID (« reader » en anglais) qui transmet une onde électromagnétique à une puce RFID. Cette puce RFID, aussi appelée transpondeur ou tag, est constituée d'une antenne et d'un circuit intégré qui stocke des informations. L'antenne a, quant à elle, pour fonction d'apporter à la fois une source d'énergie à la puce et de retransmettre les informations contenues dans le circuit intégré par réflexion de l'onde électromagnétique. On distingue trois types différents de puce RFID. Il y a les puces RFID passives qui sont seulement alimentées au travers du signal électromagnétique du lecteur, les puces RFID actives qui sont alimentées par une source externe (batterie, piles...) et les puces RFID semi-passives également alimentées par une source d'énergie externe mais pas continuellement. Finalement, un logiciel de traitement de données disposé en amont du lecteur permet de convertir les grandeurs électromagnétiques en données exploitables.

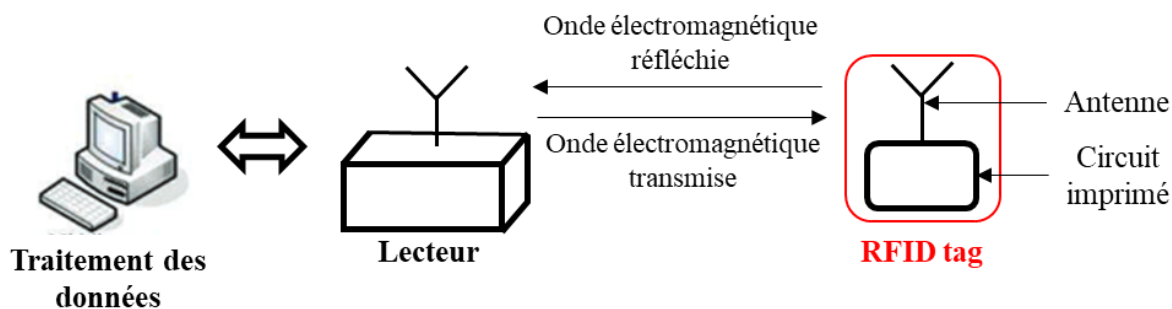


Figure 6.3. Principe de fonctionnement d'un système RFID [adapté de 9].

Les puces RFID existant sur le marché suivent certaines réglementations et fonctionnent à des plages ou des fréquences spécifiques en fonction de leur application. Toutes ces données sont résumées dans le **Tableau 6.1**.

Tableau 6.1. Fréquences, domaines d'application et normes des dispositifs RFID actifs et passifs [tiré de 11].

Gamme de fréquence	Type de tag	Applications	Normes
< 135 kHz (basse fréquence)	Passifs	Contrôle d'accès, marquage d'animaux, carte à puce ...	ISO 11784/ 11785
13,56 MHz (haute fréquence)	Passifs	Chaîne d'approvisionnement, contrôle d'accès, étiquetage des articles, bibliothèques, antivol ...	ISO 18000-3, ISO 15693, ISO 14443
860 – 960 MHz (très haute fréquence)	Passifs et actifs	Étiquetage des palettes et des boîtes de la chaîne d'approvisionnement, péages électroniques, gestion de gros articles...	ISO 18000-6, EPC C0 C1
2,45 GHz (hyperfréquences)	Passifs, actifs et semi-passifs	Identification des véhicules de transport (péage routier), gestion de gros articles, surveillance de l'environnement...	ISO 18000-4

Du fait de leur simplicité d'utilisation, les systèmes RFID sont grandement utilisés en tant que transducteurs couplés à un matériau sensible, et mènent à la fabrication d'un capteur de gaz [12, 13, 14].

b) Application des antennes RFID dans le domaine des capteurs de gaz

Un exemple d'un capteur de gaz basé sur la technologie RFID est maintenant présenté plus en détail. Il s'agit d'un capteur d'hydrogène utilisant un transducteur RFID et des couches sensibles à base d'oxyde de graphène (GO pour « graphene oxide ») [15]. Comme présenté **Figure 6.4**, le tag RFID utilisé consiste en une antenne dipôle plaquée sur un support en polymère et dont une puce à circuit intégré est positionnée au centre de l'antenne. Ce tag est recouvert d'un film plastique à l'exception d'une zone de rayonnement de quelques millimètres. Trois couches sensibles différentes sont quant à elles formées à partir de GO mélangé à des concentrations variables de chlorure de platine (0,1 ; 1 et 10 mmol.L⁻¹) puis réduites par l'action de NaBH₄. Cela conduit à la formation d'une couche de GO dopée en platine (Pt-Go). Le dépôt des matériaux sensibles est réalisé par centrifugation afin de permettre la formation de couches uniformes.

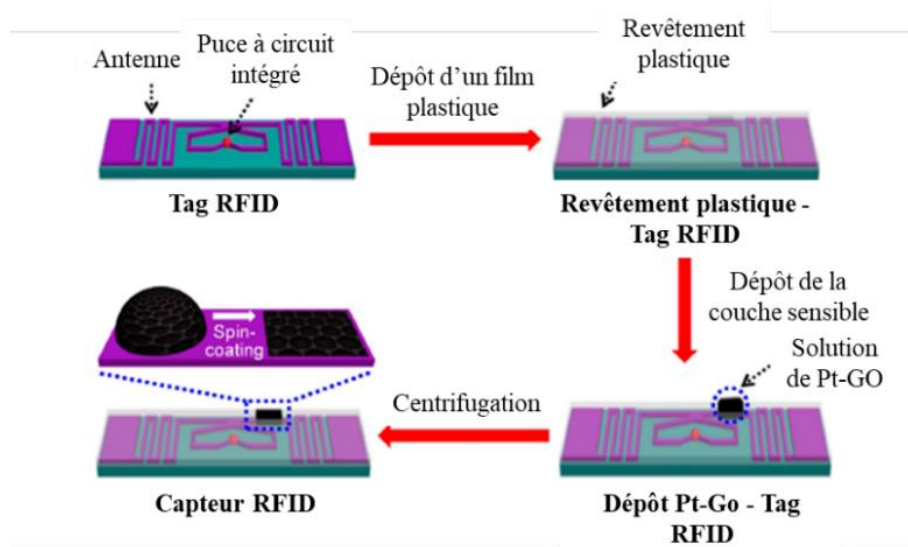


Figure 6.4. Etape de réalisation du capteur RFID [adaptée de 15].

Le capteur RFID ainsi formé est placé dans une chambre à vide et est exposé à des concentrations contrôlées de dihydrogène allant de 1 à 50 ppm. Les réponses du système antennaire en termes de coefficients de réflexion sont ainsi étudiées et présentées **Figure 6.5** dans le cas où la couche sensible est dopée avec 10 mmol.L⁻¹ de platine et après 2 minutes d'exposition. Précisons que dans le cas présent, le capteur RFID est positionné à une distance de 10 cm du lecteur RFID.

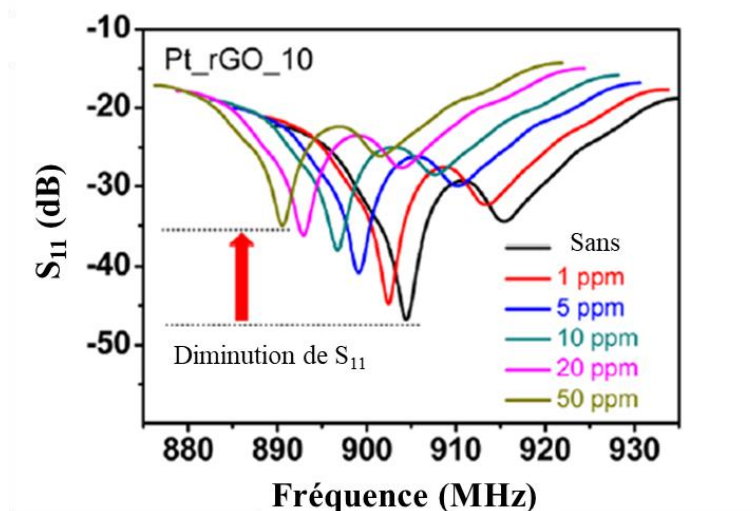


Figure 6.5. Etude de l'évolution de coefficient de réflexion S_{11} en fonction de la fréquence pour des concentrations de dihydrogène croissante dans le cas où GO est dopé avec 10 mmol.L^{-1} de platine [adapté de 15].

Un décalage fréquentiel est observable lors de l'exposition du capteur RFID au dihydrogène. Il devient de plus en plus important avec l'augmentation de la concentration en dihydrogène. En effet, la fréquence varie de 904 MHz à 888 MHz lors d'une exposition à 50 ppm. Cela mène à la conclusion que cette étude a permis la réalisation d'un capteur RFID sensible jusqu'à 1 ppm de dihydrogène.

3. Les capteurs à base d'antennes imprimées

a) Principe de fonctionnement et généralités

Les antennes imprimées sont des dispositifs largement employés dans le domaine micro-onde. La **Figure 6.6** schématise la structure classique d'une antenne imprimée. En effet, un tel dispositif se compose basiquement d'un substrat diélectrique dont la face inférieure peut correspondre au plan de masse (structure microruban). Ce dernier a pour rôle de renvoyer l'énergie au travers du substrat vers sa face supérieure. Cette face supérieure possède quant à elle un patch gravé (généralement en cuivre) correspondant à l'élément rayonnant de l'antenne [16, 17]. Le substrat se caractérise par son épaisseur H et sa permittivité diélectrique généralement comprise entre 2 et 12. Notons que ce sont les matériaux dotés des plus faibles

permittivités diélectriques qui sont privilégiés. En effet, ils permettent l'obtention d'une puissance rayonnée plus importante [16].

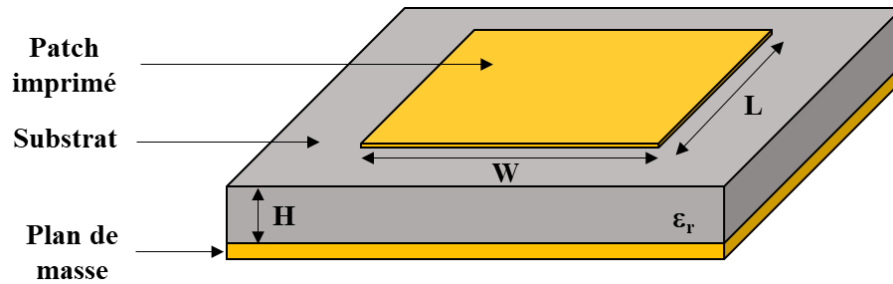


Figure 6.6. Configuration de base d'une antenne imprimée [adaptée de 17].

Ainsi, ces constituants forment à eux trois un résonateur électromagnétique qui rayonne à certains modes de rayonnement fondamentaux dépendant de la géométrie de l'antenne. Il existe des géométries rectangulaires ou carrées, circulaires, triangulaires [16, 17, 18] ... Dans le cas d'une antenne à géométrie rectangulaire ou carrée (les géométries les plus utilisées), les deux modes de rayonnement sont les modes TM_{10} et TM_{01} . Le mode TM_{10} correspond au cas où le courant électrique est orienté le long de la longueur L du patch. Le mode TM_{01} correspond quant à lui au cas où le courant électrique est orienté le long de la largeur W du patch.

Chaque antenne se caractérise également par sa fréquence de résonance f_r qui se définit comme la fréquence à laquelle le coefficient de réflexion S_{11} est minimal. Elle se calcule à partir de la formule suivante :

$$f_r = \frac{c}{2\sqrt{\epsilon_{eff}}} \times \frac{1}{L_P + 2\Delta L_P} \quad (6.2)$$

Avec la vitesse de la lumière c , la longueur du patch L_P , la permittivité diélectrique effective ϵ_{eff} et ΔL_P l'extension de la longueur L_P qui permet de prendre en compte le débordement du champ électrique à l'extrémité du patch. Les paramètres ϵ_{eff} et ΔL_P sont fonction de la valeur de la permittivité diélectrique du substrat.

b) Application des antennes imprimées dans le domaine des capteurs de gaz

Le premier exemple provient d'une étude ayant développé un dispositif constitué d'une antenne patch, dont le substrat est en verre téflon, le patch rayonnant en argent et la couche sensible à base d'oxyde de graphène réduit (rGO) avec de l'encre d'argent [19]. Le système a été conçu pour être sensible à l'ammoniac (NH_3 à l'état gazeux). La **Figure 6.7** illustre l'antenne

imprimée proposée où un gap a été ajouté pour permettre le couplage avec la couche sensible rGO.

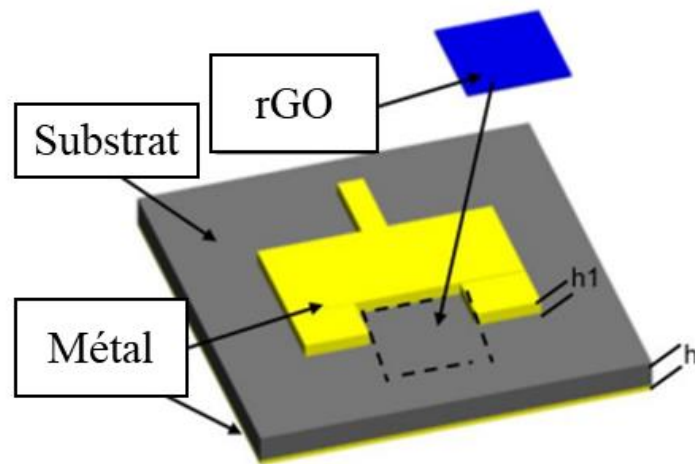


Figure 6.7. Vue 3D de l'antenne patch capteur sensible à l'ammoniac [adaptée de 19].

Le capteur de gaz ainsi formé est positionné dans un banc de mesure, puis exposé à des concentrations croissantes en ammoniac (100, 150 et 200 ppm). Comme présenté **Figure 6.8**, l'antenne est adaptée à la fréquence de résonance de 5,8 GHz et des décalages fréquentiels de 2 MHz, 5 MHz et 10 MHz sont observés respectivement pour les concentrations de 100, 150 et 200 ppm. Ainsi, la sensibilité du capteur dans le cas d'une exposition à l'ammoniac concentré à 200 ppm est décalée de 0,17 %.

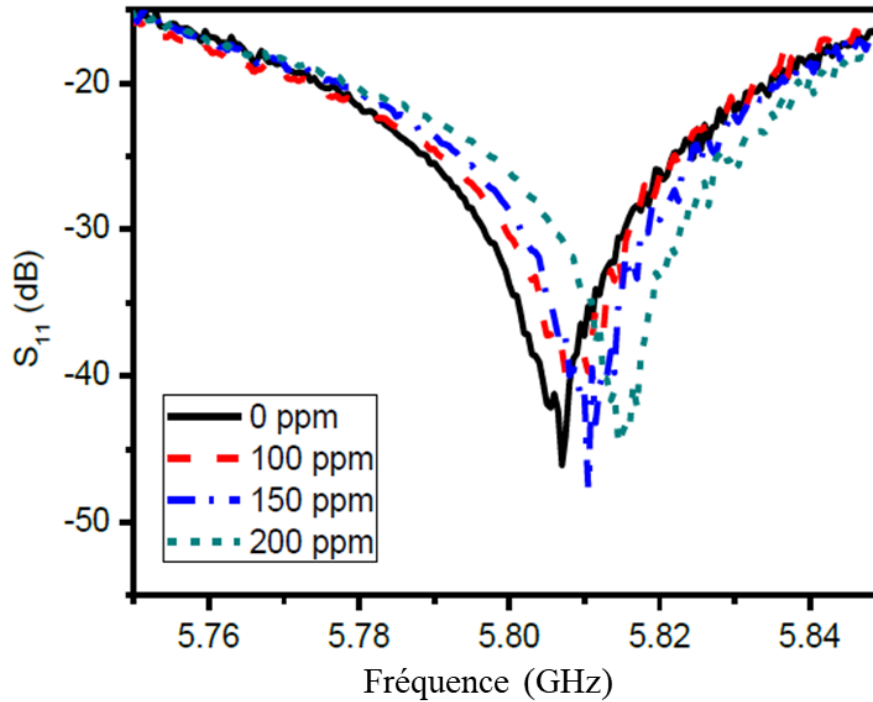


Figure 6.8. Mesure du coefficient de réflexion S_{11} du dispositif en fonction de la fréquence à des concentrations variables d’ammoniac (0, 100, 150 et 200 ppm) [19].

Un second exemple présente un dispositif d’antenne-capteur sensible une nouvelle fois à l’ammoniac. Il se compose d’une antenne patch associée à un circuit électronique positionné en amont [20]. Le circuit est un stub en court-circuit qui, lorsque la couche sensible sera positionnée, modifiera l’impédance d’entrée de l’antenne (**Figure 6.9**). La couche sensible choisie est un mélange d’acide poly(m-amino)benzènesulfonique et de nanotubes de carbone monofeuillet (dont le nom est simplifié par CNT pour « carbon nanotube »). Le substrat est quant à lui un papier d’épaisseur 0,254 mm et de permittivité $\epsilon_r = 2,8-3,2$. Dans le cas présent, le patch de l’antenne et le stub sont imprimés à partir d’une encre à base d’argent.

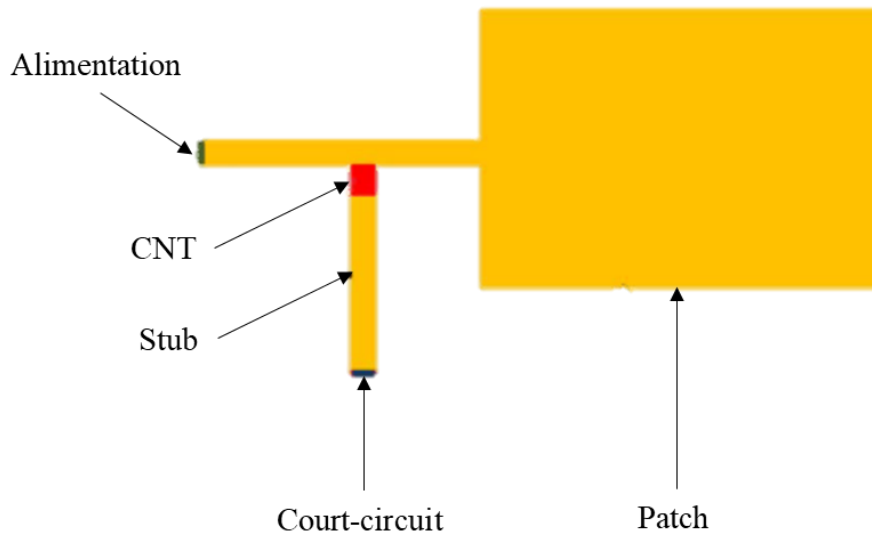


Figure 6.9. Représentation schématique de l'antenne [20].

L'évolution du coefficient de réflexion S_{11} de l'antenne est ensuite étudiée avant et pendant une exposition à l'ammoniac. Il a ainsi été montré que l'antenne était adaptée à une fréquence de résonance proche de 4,6 GHz et qu'après exposition à l'ammoniac, un décalage de 120 MHz est observé (**Figure 6.10**).

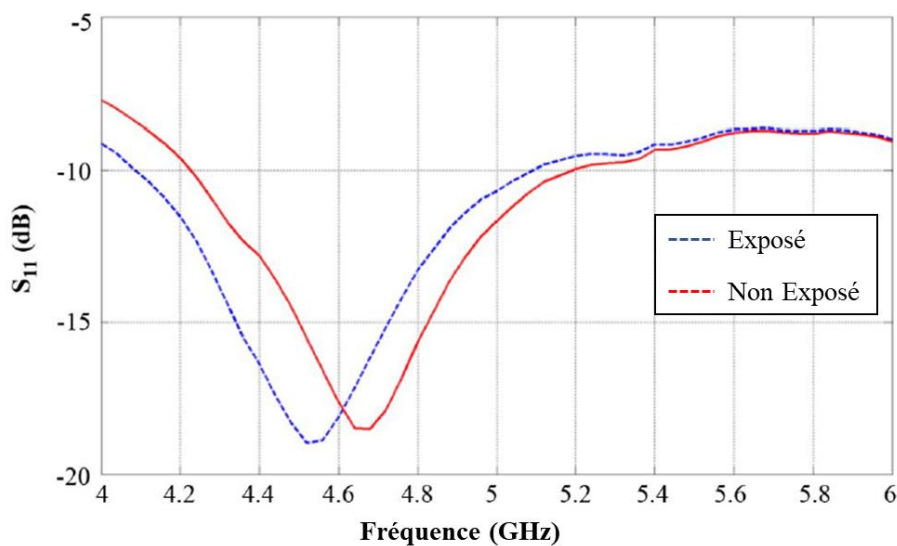


Figure 6.10. Evolution du coefficient de réflexion S_{11} de l'antenne en fonction de la fréquence avec et sans exposition à l'ammoniac [20].

II. Présentation du dispositif d'antenne-capteur sensible à HCI

L'objectif de cette partie concerne la présentation du premier dispositif antennaire développé basé sur l'utilisation des DES comme matériau sensible liquide.

1. Transducteur communicant sélectionné

Dans le cadre de la sélection du transducteur communicant, l'idée a été de se concentrer sur la technologie imprimée d'antennes-capteurs du fait de la simplicité de leur fabrication. Ainsi, trois systèmes de capteur communicant ont été envisagés et sont représentés **Figure 6.11**.

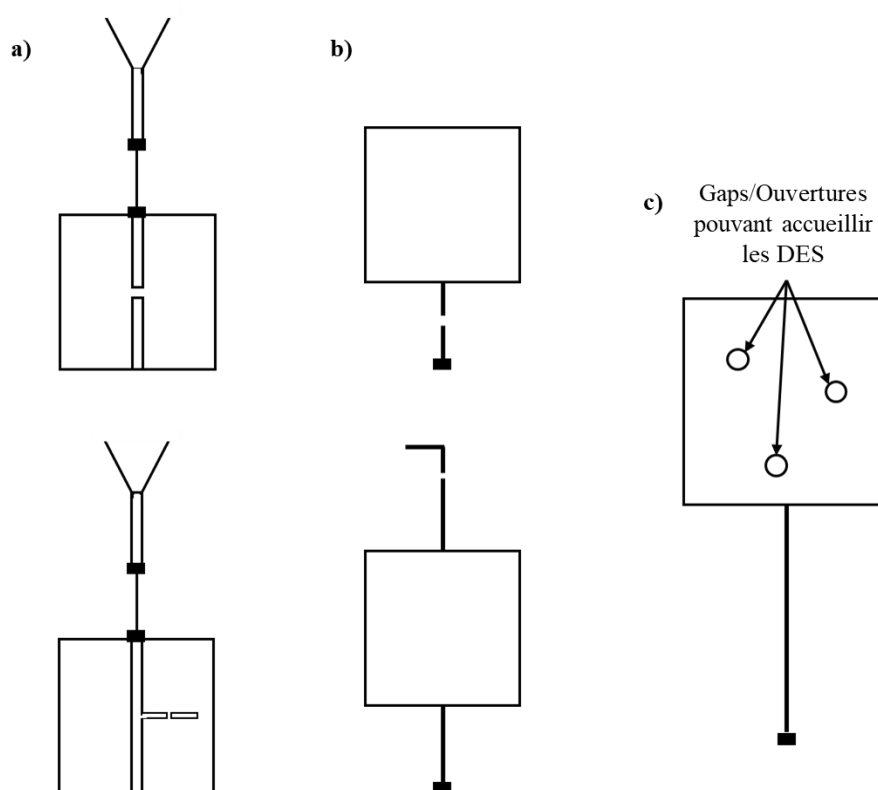


Figure 6.11. Systèmes-capteurs communicants envisagés. a) Antennes de type cornet directement alimentées par une ligne de transmission à 50Ω avec son gap ou via un résonateur à stub quart-d'onde doté de son gap. b) Antennes imprimées de type patch alimentées par une ligne de transmission à 50Ω avec son gap ou via un résonateur à stub quart-d'onde doté de son gap. c) Antenne imprimée incluant des gaps ou des ouvertures où sont localisées le ou les DES.

Une première technologie possible est présentée **Figure 6.11.a)**. C'est un système de capteur communicant basé sur une antenne cornet alimentée par un des deux dispositifs hyperfréquence présentés dans les chapitres 4 et 5. Il peut s'agir : soit d'une ligne de transmission de 50Ω avec un gap en son centre, soit d'un résonateur stub-quart d'onde doté

également d'un gap. La **Figure 6.11.b)** présente, quant à elle, une seconde technologie basée sur des antennes imprimées de type patch qui est : soit alimentées par une ligne de transmission de 50Ω avec son gap, soit couplées dans leur partie supérieure à un résonateur à stub quart-d'onde doté d'un gap. Finalement une dernière solution est illustrée **Figure 6.11.c)** avec une antenne imprimée de type patch où des gaps sont directement inclus dans l'élément rayonnant afin d'y accueillir les DES. Ces gaps devront être localisés dans les zones où les densités de courant seront maximales afin que la modification des caractéristiques diélectriques du ou des DES impacte au maximum le signal hyperfréquence généré par le système-capteur communicant. Précisons une nouvelle fois que les gaps présents dans chacun des systèmes envisagés servent en tant que zone de dépôt du matériau sensible.

Dans ce chapitre, une des technologies présentées **Figure 6.11.b)** a été sélectionnée et étudiée. Il s'agit de l'antenne imprimée de type patch carré couplée à un résonateur à stub quart-d'onde avec son gap. La **Figure 6.12.a)** représente la configuration géométrique de ce transducteur tel qu'il a été modélisé avec le logiciel de simulation CST Studio Suite [21]. Toutes les dimensions indiquées sont répertoriées dans le **Tableau 6.3**. La **Figure 6.12.b)** est une photographie de l'antenne imprimée sur le même substrat que celui utilisé pour les dispositifs hyperfréquences présentés aux Chapitres 4 et 5. Pour rappel, le substrat est du PTFE Rogers 5880 caractérisé par une permittivité diélectrique de 2,1 et une tangente de l'angle de pertes de 10^{-3} . Son épaisseur est de 0,5 mm. Le matériau à partir duquel sont imprimés le patch et le stub est du cuivre. Son épaisseur est égale à $18 \mu\text{m}$.

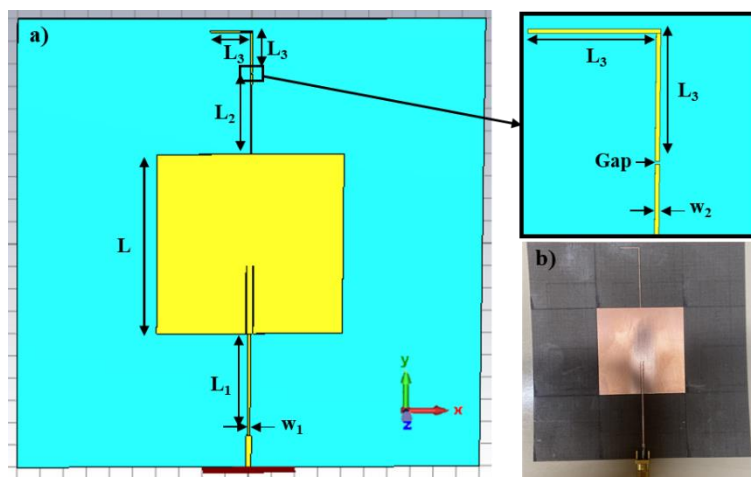


Figure 6.12. Antenne patch couplée à un résonateur stub quart-d'onde avec son gap. a) Configuration géométrique modélisée avec le logiciel de simulation CST Studio Suite. b) Photographie de l'antenne imprimée fabriquée.

Tableau 6.2. Dimensions des paramètres de l'antenne étudiée.

Paramètres	Dimensions (mm)
L	40
L ₁	23
L ₂	18
L ₃	9
w ₁	0,59
w ₂	0,3
Gap	0,2

Suite aux résultats présentés au sein du Chapitre 5 et tel qu'évoqué dans l'introduction, le DES ChCl/ThU a été sélectionné comme matériau sensible du capteur communicant. En effet, les résultats des Chapitres 3 et 5 ont démontré la meilleure réactivité et sensibilité de ChCl/ThU vis-à-vis du chlorure d'hydrogène HCl. De plus, suite à l'extraction des constantes diélectriques avant et après exposition à HCl, il a été facile de modéliser le comportement de l'antenne avec l'outil CST. Rappelons que le couple (ϵ_r , $\text{tg}\delta$) est respectivement égal à (3,9 ; 0,5) avant exposition et (9,0 ; 1,0) après 15 minutes d'exposition à HCl.

La **Figure 6.13** rappelle les structures chimiques des deux constituants de ce DES où ChCl est l'accepteur de liaison hydrogène et ThU le donneur de liaison hydrogène.

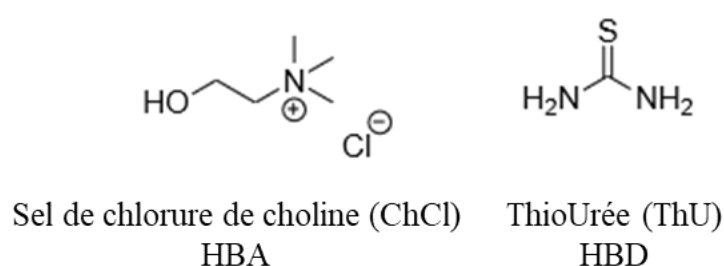


Figure 6.13. Structure chimique des composés de [ChCl/ThU] (1:1).

III. Protocole expérimental des mesures hyperfréquences

Les études expérimentales réalisées avec cette antenne-capteur ont pour objectif de suivre l'évolution de trois paramètres expérimentaux : le coefficient de réflexion S_{11} , le gain et l'efficacité. Dans le cas du paramètre S_{11} , les mesures expérimentales sont réalisées avec le même analyseur de réseaux que celui utilisé dans les Chapitres 4 et 5. Il s'agit de l'analyseur de réseaux N5222A de Keysight préalablement calibré au travers d'une calibration SOLT, afin de s'affranchir des contributions des câbles et de la connectique. Les gains et efficacités ont quant à eux été mesurés dans une chambre anéchoïque.

Dans un premier temps, avant que le gap ne soit chargé par le DES, des mesures du coefficient S_{11} et du gain ont été réalisées. Les valeurs enregistrées serviront de référence et permettront de caractériser l'antenne avant qu'elle ne soit modifiée par l'ajout du matériau sensible. Une goutte d'un volume de 15 μL de ChCl/ThU est ensuite déposée dans le gap du résonateur quart-d'onde de l'antenne avec une micropipette à déplacement positif. Le paramètre S_{11} ainsi que son gain seront modifiés et relevés. Finalement, une goutte de 15 μL de HCl de concentration molaire 1 M est déposée avec une micropipette à proximité du matériau sensible. Le dépôt est réalisé de manière à ce que la seule interaction entre les deux composés soit due à l'évaporation de HCl . Le temps d'exposition total est de 15 minutes et le signal de l'antenne est enregistré toutes les 5 minutes. A la fin des 15 minutes, la goutte de HCl est retirée avec une micropipette et l'antenne est chauffée à la température de 200 °C pendant 15 minutes. Le chauffage est réalisé avec un pistolet à chaleur thermostaté positionné sous l'antenne. Notons ici que le temps de chauffage est moins important que celui effectué dans le cadre des mesures présentées dans le Chapitre 5 car il n'était pas possible de chauffer trop longtemps dans la chambre anéchoïque pour des raisons de sécurité. A la fin du chauffage, après un rapide refroidissement de 5 minutes, une nouvelle goutte de 15 μL de HCl de concentration molaire de 1 M est à nouveau déposée dans le but de tester la réversibilité du système.

Précisons que toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante (20 °C \pm 1°C) et à la pression atmosphérique (10⁵ Pa). De plus, l'antenne étant adaptée à la fréquence de résonance de 2,35 GHz, les mesures ont été effectuées dans une gamme de fréquences comprise entre 2,1 et 2,6 GHz pour le paramètre S_{11} et entre 2,2 et 2,5 GHz pour le gain.

IV. Etude théoriques des performances de l'antenne-capteur étudiée

Afin d'optimiser les performances de l'antenne présentée dans la partie II.1.b de ce chapitre, des simulations ont été réalisées pour évaluer son gain et son coefficient de réflexion S_{11} . La **Figure 6.14** présente l'évolution du coefficient de réflexion (**Figure 6.14.a**) et le gain (**Figure 6.14.b**) de l'antenne en fonction de la fréquence sous différentes conditions. Dans un premier temps, quand ChCl/ThU n'est pas déposé sur le gap du résonateur quart-d'onde de l'antenne, son coefficient de réflexion et son gain sont respectivement égaux à -29,3 dB et 2,4 dBi pour une fréquence de résonance de 2,32 GHz. A l'instant où ChCl/ThU est déposé sur le gap, le coefficient de réflexion de l'antenne va instantanément augmenter jusqu'à atteindre la valeur de -10,4 dB. Le gain va quant à lui diminuer jusqu'à la valeur de 0,2 dBi. Ces phénomènes ont lieu à la fréquence de résonance de 2,35 GHz. Ces valeurs continuent de croître (dans le cas de S_{11}) et de diminuer (dans le cas du gain) jusqu'à atteindre -3,0 dB et -7,3 dBi après une exposition aux vapeurs de HCl de 15 minutes. Ainsi, ces résultats numériques permettent de conclure que le dépôt de ChCl/ThU sur le gap du résonateur de l'antenne, et plus particulièrement les interactions physiques entre ChCl/ThU et HCl gazeux conduisent à la désadaptation de l'antenne et à une réduction de son gain. Cette observation est différente des phénomènes observés dans les exemples présentés en partie I.3.b [19, 20], où une variation de la fréquence de résonance était mise en avant lorsque les couches sensibles étaient exposées à l'ammoniac. Notons également la différence de gain de 6 dB entre la présence de ChCl/ThU déposé dans le gap et après qu'il soit exposé à HCl pendant 15 minutes. Cette valeur est intéressante, car lors d'un bilan de liaison entre deux antennes de même puissance (dont l'une est émettrice et l'autre réceptrice), une perte de signal de 6 dB est identique au doublement de la distance de travail entre ces deux antennes. Ce résultat est agrémenté par le **Tableau 6.4** qui présente des exemples de l'évolution de l'atténuation du signal transmis pour deux fréquences du signal radio différentes en fonction de la distance entre l'émetteur et le récepteur. L'atténuation du signal transmis A_{dB} est calculée à partir de la formule des pertes en espace libre qui est fonction de la fréquence f de l'onde radio, c la vitesse de la lumière et d la distance liant les deux antennes, telle que :

$$A_{dB} = 10 \log_{10} \left(\frac{4\pi f d}{c} \right)^2 \quad (6.4)$$

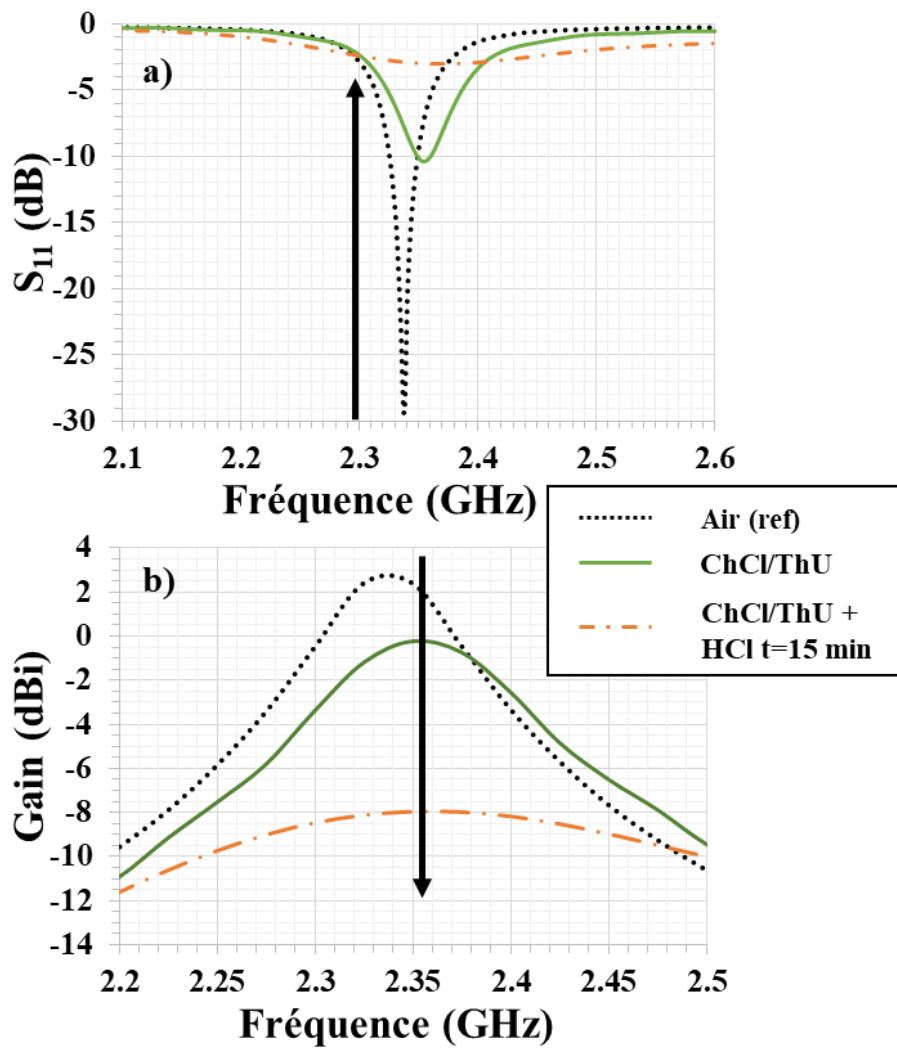


Figure 6.14. Simulation numérique du (a) coefficient de réflexion S_{11} et (b) du gain en fonction de la fréquence de l'antenne lorsqu'elle est non chargée (air), puis chargée avec ChCl/ThU sans exposition à HCl puis après 15 minutes d'exposition.

Tableau 6.3. Exemples d'atténuation en espace libre en fonction de la fréquence pour deux fréquences d'ondes radio différentes.

Distance (km)	Atténuation (dB)	
	1 GHz	2,45 GHz
1	92,4	100,2
2	98,4	106,2
4	104,4	112,3

Afin de valider ces premières conclusions, deux paramètres additionnels ont été étudiés. Le premier, présenté **Figure 6.15**, correspond au diagramme de rayonnement 3D obtenu à la fréquence de fonctionnement de 2,35 GHz lorsque le gap n'est pas chargé. Cette figure met en évidence un unique lobe présentant un maximum suivant l'axe z avec un gain égal à 2,4 dBi. Aucune variation de la géométrie des diagrammes 3D obtenus dans les cas où ChCl/ThU est déposé dans le gap puis exposé à HCl pendant 15 minutes n'a été observée. La seule différence concerne les gains qui ont diminué. Ils ne sont donc pas représentés dans cette partie.

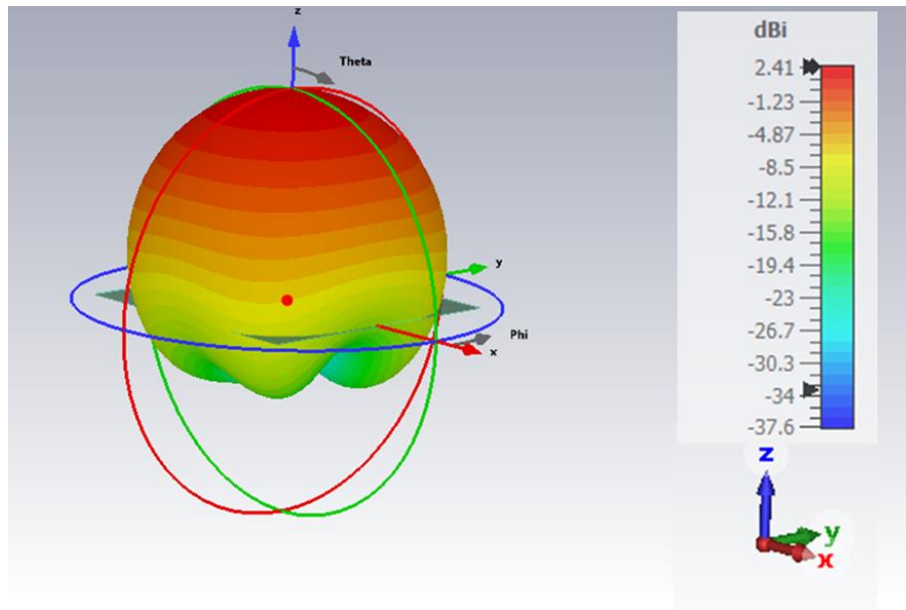


Figure 6.15. Diagramme de rayonnement théorique de l'antenne étudiée à la fréquence de fonctionnement de 2,35 GHz dans le cas où l'antenne n'est pas chargée par le DES.

Des diagrammes de rayonnement théoriques de l'antenne dans le plan H sont présentés **Figure 6.16** dans les cas où : le gap est non chargé, puis chargé avec ChCl/ThU avant et après 15 minutes d'exposition à HCl. Notons que quel que soit « l'état » de l'antenne (gap vide, gap chargé avec ChCl/ThU ou gap chargé avec ChCl/ThU et exposé à HCl pendant 15 minutes), le lobe principal reste dirigé vers ϕ égal à 0° . La largeur angulaire à -3 dB et le niveau du lobe arrière sont respectivement égaux à 75° et à -21,9 dB. La seule variation visible est une diminution de la valeur du gain maximum. En effet, il passe de 2,4 dBi (pour le gap non chargé) à -0,2 dBi (lorsque le gap est chargé en ChCl/ThU) puis à -8,0 dBi (lorsque le gap est chargé en ChCl/ThU et exposé à HCl pendant 15 minutes). Ces résultats sont cohérents avec ceux présentés **Figure 6.14.a)** et **6.14.b)** : plus le temps d'exposition à HCl devient important, plus faible est le rayonnement de l'antenne.

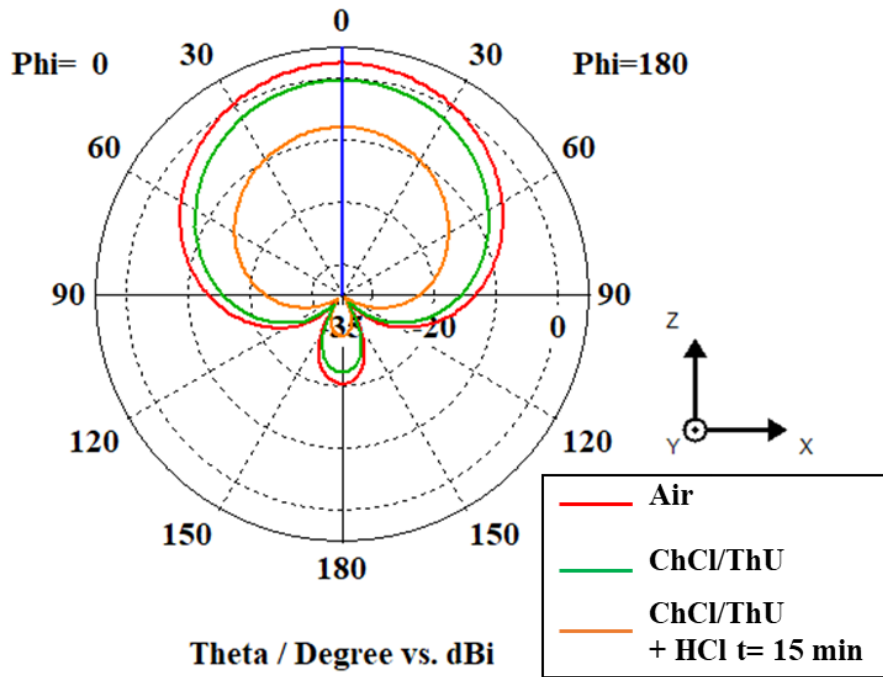


Figure 6.16. Diagrammes de rayonnement théoriques de l'antenne dans le plan H à la fréquence de résonance de 2,35 GHz lorsque son gap est non chargé (air), chargé avec ChCl/ThU (avant exposition puis après 15 minutes d'exposition à HCl). Largeur angulaire (- 3 dB) = 75°, niveau du lobe arrière = - 21,9 dB).

V. Etude expérimentale des performances de l'antenne-capteur étudiée

Les coefficients de transmission et les gains du démonstrateur fabriqué sont maintenant expérimentalement mesurés sous les différentes conditions : le gap de l'antenne est non chargé, chargé avec ChCl/ThU puis exposé à HCl. Notons qu'au cours de cette expérimentation, des mesures ont été enregistrées toutes les 5 minutes. La **Figure 6.17** présente les diagrammes de rayonnement expérimentaux de l'antenne dans le plan H dans le cas où le gap du résonateur à stub de l'antenne est chargé avec ChCl/ThU, puis exposé aux vapeurs de HCl pendant 15 minutes, l'ensemble comparativement au diagramme en présence d'air. La **Figure 6.18** permet également la comparaison des résultats expérimentaux à ceux simulés, avec **Figure 6.18.a**) : les paramètres S_{11} et **Figure 6.18.b**) : les valeurs de gain.

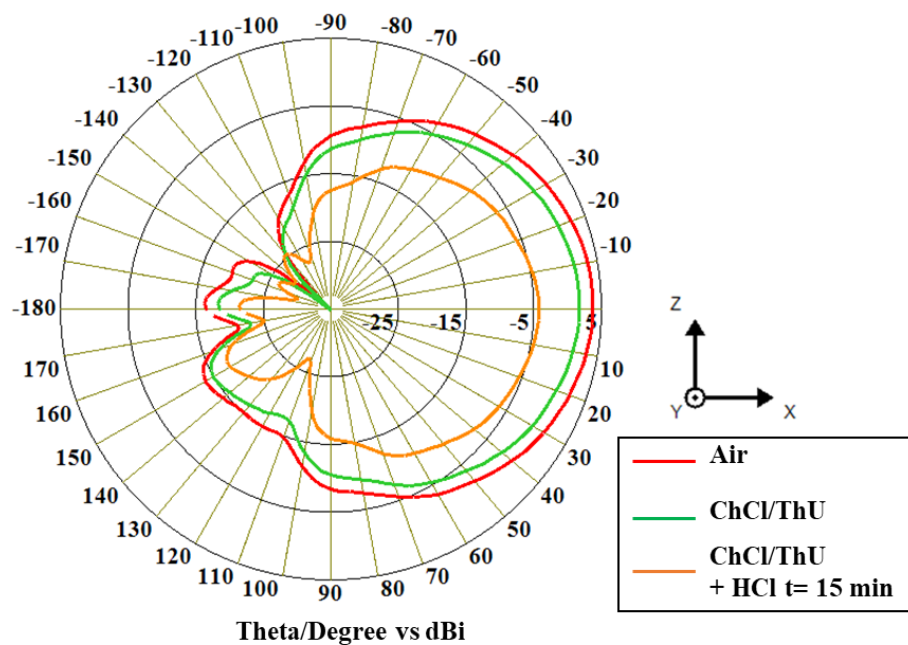


Figure 6.17. Diagrammes de rayonnement expérimentaux de l'antenne dans le plan H à la fréquence de résonance de 2,35 GHz lorsque son gap est non chargé (air), chargé avec ChCl/ThU (avant exposition, puis après 15 minutes d'exposition à HCl). Largeur angulaire (-3 dB) = 73°, niveau du lobe arrière = -17 dB).

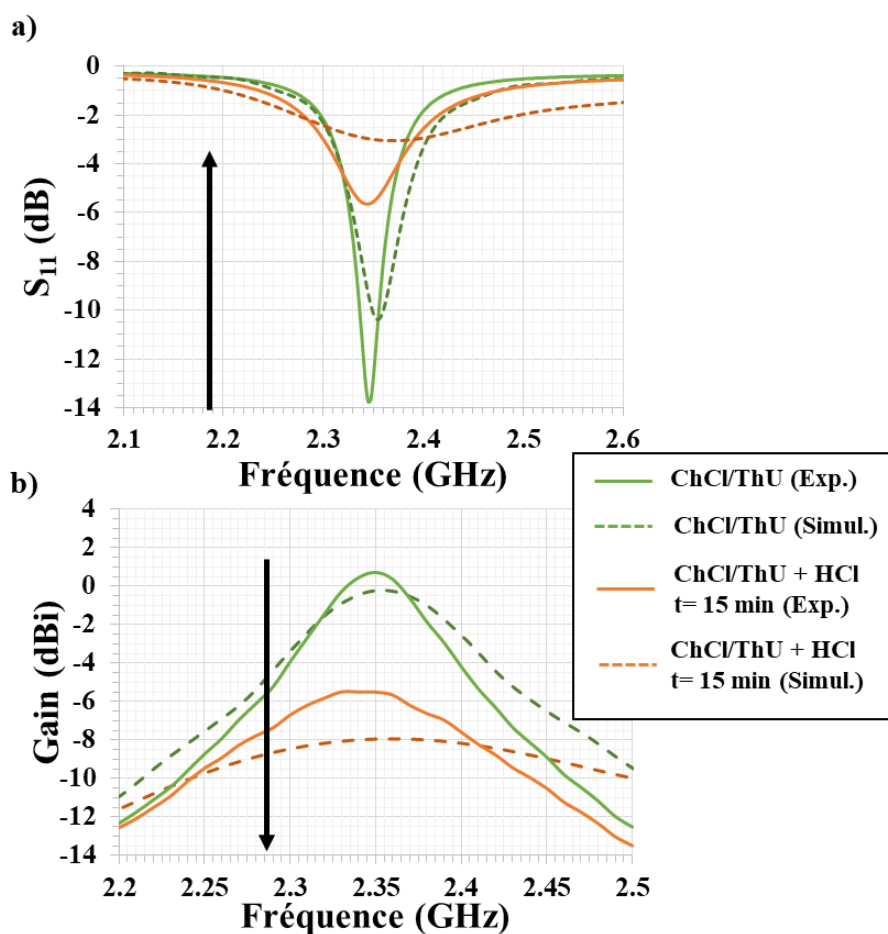


Figure 6.18. Simulations numériques et résultats expérimentaux du coefficient de transmission S_{11} (a) et du gain (b) en fonction de la fréquence de l'antenne lorsqu'elle est non chargée (air), puis chargée avec ChCl/ThU sans exposition à HCl puis après 15 minutes d'exposition.

Expérimentalement, le comportement de l'antenne est équivalent à celui issu de l'étude théorique. En effet, le diagramme de rayonnement de la **Figure 6.17** est similaire à celui présenté **Figure 6.16** et montre que l'antenne rayonne bien suivant l'axe z. De plus, l'antenne est bien adaptée à la fréquence de 2,35 GHz et son rayonnement est amoindri après exposition à HCl. Cela est également observable *via* l'augmentation du coefficient de réflexion (**Figure 6.18.a**) et la diminution du gain (**Figure 6.18.b**), qui indiquent une très forte atténuation du signal hyperfréquence. Cependant, des différences entre les valeurs théoriques et celles mesurées sont remarquées **Tableau 6.4** (pour les coefficients de réflexion) et **Tableau 6.5** (pour les gains). Dans le cas du paramètre S_{11} , on observe une différence entre simulation et expérience de 3,4 dB lorsque le gap est chargé avec le DES et de 2,6 dB après exposition du dispositif à HCl pendant 15 minutes. Dans le cas du gain, les différences sont respectivement de 0,5 dBi et de 2,5 dBi lorsque le gap de l'antenne est chargé en ChCl/ThU avant et après exposition pendant 15 minutes à HCl. Ces variations peuvent être dues à une surestimation de

la valeur des tangentes de l'angle de pertes ($\text{tg}\delta = 0,5$ pour ChCl/ThU brut et $1,0$ pour ChCl/ThU après 15 minutes d'exposition à HCl). Néanmoins, l'écart d'au moins 6 dB attendu entre le cas avant exposition à HCl et après 15 minutes d'exposition à HCl est atteint malgré ces différences.

Tableau 6.4. Comparaison des paramètres S_{11} théoriques et expérimentaux de l'antenne lorsque son gap est chargé avec ChCl/ThU (avant exposition et après 15 minutes d'exposition à HCl) à la fréquence de résonance de 2,35 GHz.

Temps d'exposition de ChCl/ThU à HCl	Simulation (dB)	Expérience (dB)	Différence (dB)
Avant exposition	-10,4	-13,8	3,4
15 minutes	-3,0	-5,6	2,6

Tableau 6.5. Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales des gains de l'antenne lorsque son gap est chargé avec ChCl/ThU (avant exposition et après 15 minutes d'exposition à HCl) à la fréquence de résonance de 2,35 GHz.

Temps d'exposition de ChCl/ThU à HCl	Simulations (dBi)	Expériences (dBi)	Différence (dBi)
Avant exposition	-0,2	-0,7	0,5
15 minutes	-8,0	-5,5	2,5

L'étude de la réversibilité de l'antenne-captur est maintenant étudiée et présentée en **Figure 6.19**.

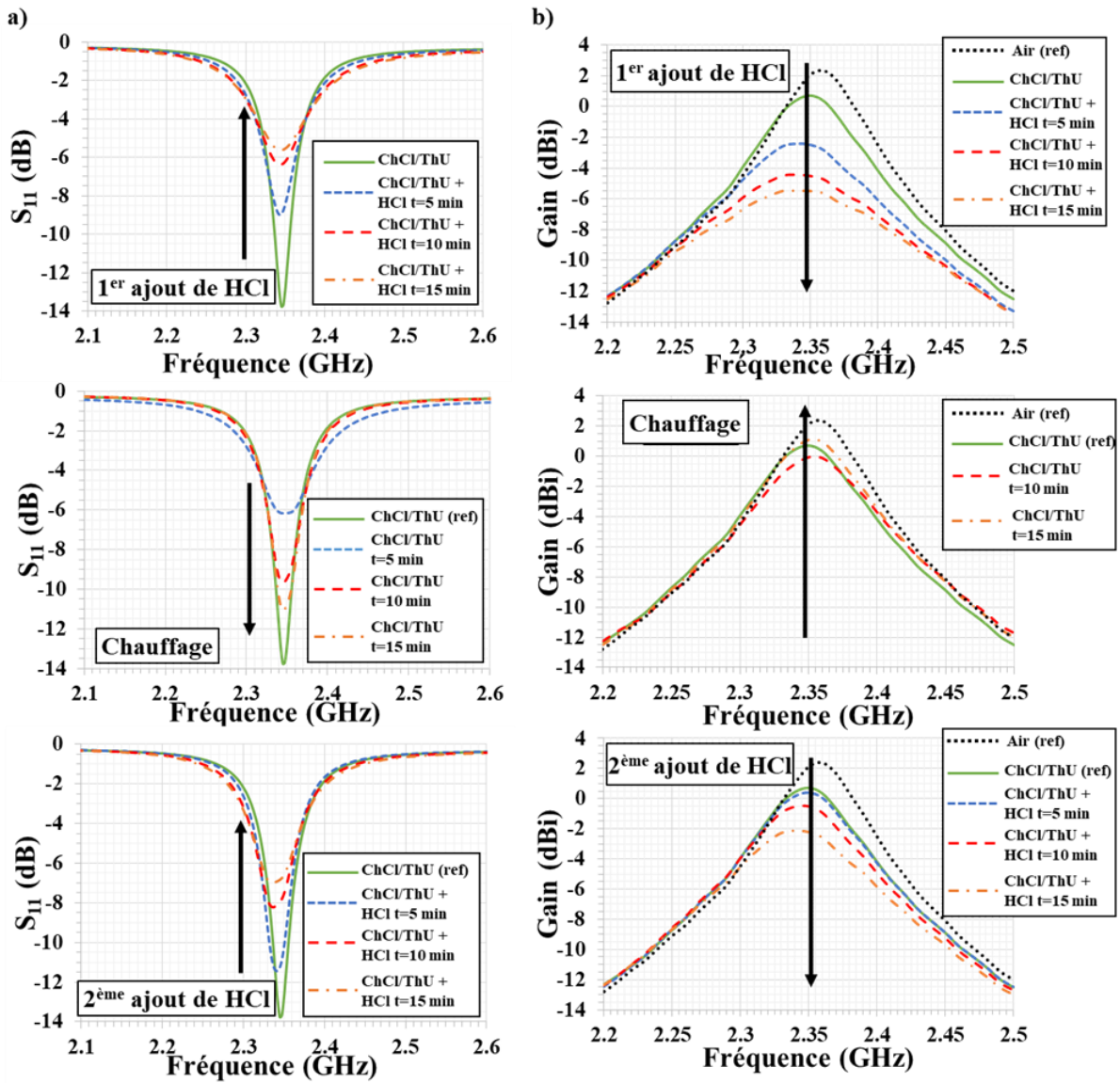


Figure 6.19. Suivi temporel de l'évolution du coefficient de réflexion S_{11} (a) et du gain (b) de l'antenne-capteur pendant trois phases distinctes : une première phase d'absorption de HCl, une seconde phase de désorption déclenchée par son chauffage et une troisième phase d'absorption de HCl.

La **Figure 6.19.a)** représente l'évolution en fonction du temps du paramètre S_{11} de l'antenne au cours de trois phases différentes. Une première phase d'absorption où ChCl/ThU, une fois déposé dans le gap du résonateur de l'antenne, est exposé à HCl pendant 15 minutes, une seconde phase dite de désorption, où le système est chauffé à 200 °C (après que la

gouttelette de HCl ait été retirée) et pour finir, la troisième phase d'absorption de HCl pendant 15 minutes.

La **Figure 6.19.b)** correspond à l'évolution du gain de l'antenne en fonction du temps suivant les trois mêmes phases. Toutes les valeurs numériques d'intérêt relevées au cours de l'étude temporelle sont regroupées dans le **Tableau 6.6** : coefficient de réflexion, gain, et efficacité de l'antenne ainsi que les pertes de gain théoriquement attendues lors de la phase de désadaptation entre le générateur et l'antenne. Ces pertes par désadaptation sont fonction du coefficient de réflexion S_{11} à l'entrée de l'antenne et se calculent de la manière suivante [2] :

$$P_d = 10 \log(1 - |S_{11}|^2) \quad (6.5)$$

Ces pertes théoriques sont comparées à celles expérimentales.

Ainsi, au cours de la première phase d'absorption, le paramètre S_{11} de l'antenne augmente, tandis que son gain diminue. Or, comme déjà mis en avant dans les **Figure 6.14**, **Figure 6.17** et **Figure 6.18**, l'absorption de HCl par ChCl/ThU conduit à une dégradation des performances de l'antenne. En effet, en comparant les pertes par désadaptation théoriques à celles expérimentales, il convient de noter que celles expérimentales sont toujours plus importantes que celles calculées. Aussi, la désadaptation de l'antenne est induite en grande partie par l'augmentation de la tangente de l'angle de pertes du matériau sensible lors qu'il absorbe HCl. En effet, comme montré dans le Chapitre 5, la tangente de l'angle de pertes de ChCl/ThU évolue de 0,5 (avant exposition) à 1,0 (après 15 minutes d'exposition). De plus, l'étude des efficacités confirme une nouvelle fois cette désadaptation observée. En effet, après dépôt de ChCl/ThU dans le gap, l'efficacité de cette dernière est de 25 %. Or, après 15 minutes d'exposition à HCl, l'efficacité atteint la valeur de 6,2 %.

La désorption du HCl déclenchée par l'étape de chauffage à 200 °C du dispositif permet de confirmer la réversibilité du dispositif. En effet, après 15 minutes de chauffage, l'antenne retourne quasiment à son état initial en termes de gain, de coefficient de réflexion et d'efficacité. Finalement, lors de la seconde phase d'absorption de HCl, une désadaptation de l'antenne est toujours observable, mais le phénomène est moins prononcé que lors de la première phase. En effet, pendant la première cinétique d'absorption, après 15 minutes, le coefficient de réflexion et le gain de l'antenne atteignent respectivement les valeurs de -5,6 dB et -5,5 dBi contre -6,8 dB

et -2,2 dBi dans le cas de la seconde cinétique d'absorption. Ainsi, ChCl/ThU en tant que matériau sensible, perd de son efficacité au cours de son utilisation.

Tableau 6.6. Récapitulatif des paramètres expérimentaux de l'antenne au cours de trois phases distinctes : une première phase d'absorption de HCl, une deuxième phase de désorption déclenchée par un chauffage et une troisième phase d'absorption de HCl.

Etapes de l'étude	Temps d'exposition à HCl	S ₁₁ (dB)	Gain (dBi)	Efficacité (%)	Pertes dues aux désadaptations attendues	Pertes réelles
Mesure de référence	Avant exposition	-13,	0,7	25	/	/
1 ^{er} ajout de HCl	5 minutes	-8,9	-2,5	12	0,6	3,2
	10 minutes	-6,4	-4,5	7,7	1,1	5,2
	15 minutes	-5,6	-5,5	6,4	1,4	6,2
Chauffage	5 minutes	-6,2	/	/	1,2	/
	10 minutes	-9,7	0,0	21	0,5	0,8
	15 minutes	-11,0	1,1	26	0,4	0,4
2 ^{ème} ajout de HCl	5 minutes	-11,2	0,4	23	0,3	0,3
	10 minutes	-8,0	-0,5	18	0,8	1,2
	15 minutes	-6,8	-2,2	12	1,0	2,9

Conclusion

Ce chapitre a montré que l'utilisation des DES en tant que matériau sensible d'une antenne-capteur imprimée était très prometteur. En effet, l'antenne proposée présente une très bonne réactivité à HCl et son comportement est original par rapport à celui d'autres antennes de technologie analogue étudiées dans la littérature. En effet, cette antenne voit son gain être modifié par l'exposition aux vapeurs de HCl, alors que c'est en général la fréquence de résonance qui varie. De plus, il a été démontré que, de la même manière que dans le cas des capteurs à base de circuits imprimés, l'action d'un chauffage pouvait assurer la réversibilité du dispositif.

L'antenne-capteur étudiée n'est qu'une validation de concept avant le développement d'une véritable antenne-capteur opérationnelle. Cette étude ouvre néanmoins de nombreuses perspectives. En effet, il sera dans un premier temps nécessaire de réaliser à nouveau ces expériences dans une enceinte climatique dédiée à l'analyse des gaz, afin de pouvoir étudier aussi l'impact de la pression du gaz sur ce capteur. Il serait également intéressant de pouvoir jouer sur la composition et la teneur (concentration) du gaz pour connaître l'exacte sensibilité d'une telle antenne-capteur. De plus, une perspective supplémentaire est de tester les autres technologies évoquées **Figure 6.11** ainsi que l'effet des autres DES comme ChCl/U et ChCl/Gly.

Une dernière proposition serait de développer une antenne-capteur avec un système de chauffage intégré. Pour cela, l'antenne pourrait être imprimée sur un substrat équipé d'un système à effet Peltier qui s'appuie sur un phénomène thermoélectrique permettant un transfert de chaleur dans un matériau conducteur *via* l'application d'un courant électrique.

Le test de la sensibilité et de la sélectivité de cette antenne capteur vis-à-vis d'autres gaz (comme l'ammoniac ou le dioxyde de soufre) sera également à réaliser dans des travaux futurs.

Bibliographie

- [1] J. Roger. Antennes- Différents types. Tech. Ing., Réf: E3282 V1 (1999).
- [2] X. Begaud. Conception d'antennes – Fondamentaux. Tech. Ing., Ref: E3280 V2 (2015).
- [3] J. Roger. Antennes – Bases et principes. Tech. Ing., Ref: E3280 V1.
- [4] T. Truckle. Diagramme des lobes d'une antenne directionnelle. Disponible sur : <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sidelobes.fr.svg>, sous licence Creative Commons BY-SA 3.0, consulté le 06/07/2023.
- [5] L. Ruiz-Garcia, L. Lunadei, P. Barreiro, J. Ignacio Robla. A review of wireless sensor technologies and applications in agriculture and food industry: State of the art and current trend. *Sensors*, 9 (2009) 4728-4750.
- [6] A.M. Wicks, J.K. Visich, S. Li. Radio frequency identification application in hospital environments. *Hospital Topics*. 84 (2006) 3-8.
- [7] W. Yao, C. Chu, Z. Li. The use of RFID in healthcare: Benefits and barriers. *IEEE Int. Conf. RFID-Technol. Appl.*, (2010) 370-375.
- [8] J. Zhang, G.Y. Tian, A. M. J. Marindra, A. I. Sunny, A.B. Zhao. A review of passive RFID tag antenna based sensors and systems for structural health monitoring applications. *Sensors*. 17 (2017) 265.
- [9] Y. Duroc, D. Kaddour. RFID potential impacts and future evolution for green projects. *Energy Procedia*, 18 (2021) 91-98.
- [10] S. Li, J.K. Visich, B.M. Khumawala, C. Zhang. Radio frequency identification technology: applications, technical challenges and strategies. *Sensor Rev.*, 26 (2006) 193-202.
- [11] V. Chawla, D.S. Ha. An overview of passive RFID. *IEEE Commun. Mag.*, 45 (2007) 11-17.
- [12] C. Occhiuzzi, A. Rida, G. Marrocco, M.M. Tentzeris. RFID Passive gas sensor integrating carbon nanotubes. *IEEE Trans. Microw., Theory, Tech.*, 59 (2011) 2674-2684.
- [13] M.M. Tentzeris, S. Nikolao. RFID-enabled ultrasensitive wireless sensors utilizing inkjet-printed antennas and carbon nanotubes for gas detection applications. *IEEE Int. Conf. Microw., Com., Antennas Electron. Syst., Israël* (2009) 1-5.
- [14] L. Yang, D. Staiculescu, R. Zhang, C.P. Wong, M.M. Tentzeris. A novel “green” fully integrated ultrasensitive RFID-enabled gas sensor utilizing inkjet-printed antennas and carbon nanotubes. *IEEE Antennas Propag. Soc. Int. Symp., North Charleston, SC, USA* (2009) 1-4.
- [15] J.S. Lee, J. Oh, J. Jun, J. Jang. Wireless hydrogen smart sensor based on Pt/Graphene-immobilized radio-frequency identification tag. *ACSNano*, 9 (2015) 7783-7790.
- [16] A. Chaabane. Conception d'une antenne BIP large bande à fort gain. Thèse de doctorat présentée à l'Université Ferhat Abbas – Sétif 1 (2017).
- [17] H. Huang. Flexible wireless antenna sensor: A review. *IEEE Sens. J.* 13 (2013) 3865-3872.
- [18] C. Luxey, R. Staraj, G. Kossiavas, A. Papiernik. Antennes imprimées – Bases et principes. Tech. Ing., Réf: E3310 V2 (2007).
- [19] B. Wu, X. Zhang, B. Huang, Y. Zhao, C. Cheng, H. Chen. High-performance wireless ammonia gas sensors based on reduced graphene oxide and nano-silver ink hybrid material loaded on patch antenna. *Sens.*, 17 (2017) 2070.
- [20] H. Lee, G. Shaker, K. Naishadham, X. Song, M. McKinley, B. Wagner, M. Tentzeris. Carbon-Nanotube loaded antenna-based ammonia gas sensor. *IEEE Trans. Microw. Theo. Tech.*, 59 (2011) 2665-2673.
- [21] CST, “Computer Simulation Technology”, www.cst.com.

Conclusion générale et perspectives

Ces travaux de thèse ont permis une étude approfondie des solvants eutectiques profonds (ou DES) au travers de travaux originaux et transdisciplinaires liant les domaines de la chimie analytique (en particulier la spectrométrie de masse) et de la transduction microondes pour le développement de capteurs de gaz opérant en hyperfréquences. Les DES, du fait de leur réactivité envers certains gaz, de leur faible coût de synthèse, de leur non-volatilité et de leur biodégradabilité, sont des candidats prometteurs en tant que couche sensible d'un capteur.

La démarche de ces travaux a consisté, dans un premier temps, à développer une voie de caractérisation des DES par spectrométrie de masse. L'objectif a été de mettre en place une méthode fiable et efficace menant à la caractérisation structurale de ces composés. Les DES étant des composés formés à partir d'interactions moléculaires non covalentes, seules des techniques de spectroscopie RMN, de spectroscopie IR et de modélisations théoriques ont permis l'obtention d'informations sur leur structure. Dans cette thèse, c'est une technique de spectrométrie de masse en mode d'ionisation CSI (Cold-Spray Ionization) qui a été sélectionnée pour la caractérisation des DES. En effet, une étude préliminaire d'évaluation des énergies internes des ions, issus de ce mode d'ionisation, comparée à des énergies internes d'ions produits en mode ESI a mis en évidence que les ions formés par le mode d'ionisation CSI sont jusqu'à 350 K plus froids que ceux formés en mode ESI (Electrospray Ionization). Cette température plus basse, liée à une activation de l'énergie interne des ions moins importante, permet d'expliquer en quoi le mode d'ionisation CSI rend possible la caractérisation des réseaux moléculaires non covalents tels que les DES. Cette étude théorique a permis à la fois une meilleure compréhension du mode d'ionisation CSI méconnu dans le monde de la spectrométrie de masse et une prise en main préliminaire de cet appareil analytique.

Ainsi, la méthode développée dans ces travaux, utilisant le mode CSI, a conduit à une première approximation des structures moléculaires de DES tels que [AcOcta/Men] (1:1), [AcOcta/Thy] (1:1), [ChCl/U] (1:2), [ChCl/ThU] (1:1) et [ChCl/Gly] (1:1) et à la mise en évidence de la présence de NADES (Natural Deep Eutectic Solvents) dans des organismes naturels comme les lichens. Ces analyses montrent qu'il est possible d'envisager l'utilisation de la spectrométrie de masse en mode CSI pour la caractérisation des DES. Deux perspectives s'ouvrent à l'issue de ces résultats. La première serait de compléter ces travaux expérimentaux par une étude théorique permettant la validation des structures moléculaires hypothétiques des DES obtenues lors des analyses CSI-MS. La seconde serait la mise en place d'un protocole

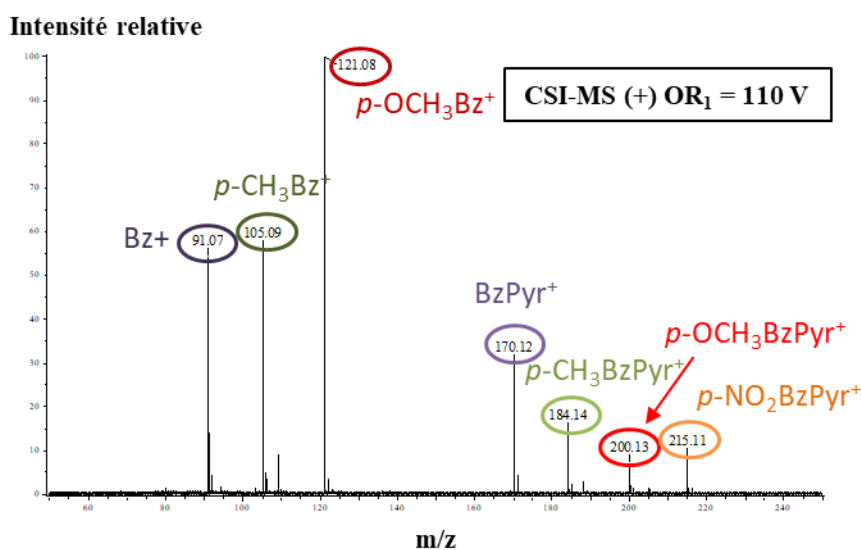
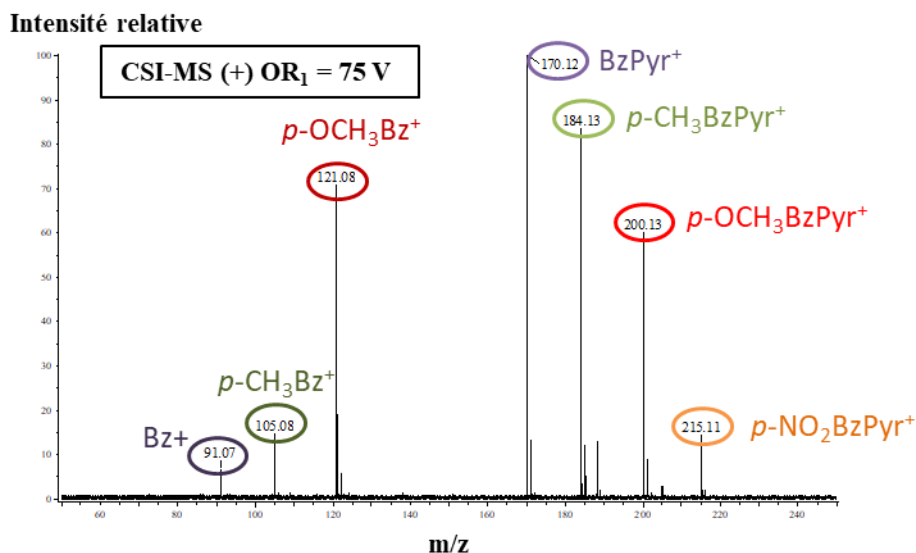
permettant l'injection d'un gaz cible directement dans le spectromètre de masse afin de permettre l'étude des interactions entre le DES et ce gaz par spectrométrie de masse.

Dans un second temps, une fois la méthode de caractérisation des DES acquise, les travaux de thèse se sont orientés sur le développement d'un dispositif de capteur hyperfréquence sensible à un environnement gazeux donné, dont la couche sensible est à base de DES. Pour cette partie, la simplicité et la sécurité ont été privilégiées. En effet, le laboratoire n'étant pas équipé de dispositifs permettant l'utilisation de gaz dangereux, l'environnement gazeux est modélisé par de l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire un mélange d'eau et de chlorure d'hydrogène, qui, par évaporation naturelle, rend possible des interactions entre la couche sensible et le chlorure d'hydrogène. Les DES sélectionnés comme couches sensibles sont les DES [ChCl/U] (1:2), [ChCl/ThU] (1:1) et [ChCl/Gly] (1:1) car il a été démontré qu'ils étaient capables d'absorber le chlorure d'hydrogène. Le développement et l'utilisation de dispositifs microondes simples tels qu'un résonateur à stub quart-d'onde doté d'un gap et d'une ligne de transmission 50 Ω dotée elle aussi d'un gap a permis l'obtention de premiers résultats prometteurs. En effet, malgré une quantité de chlorure d'hydrogène négligeable par rapport à l'eau contenue dans la solution d'acide chlorhydrique, la réactivité des DES, et donc du capteur sensible vis-à-vis de ce gaz, reste très satisfaisante. De plus, les études expérimentales associées à des rétro-simulations permettent de conclure que c'est une variation des caractéristiques diélectriques des DES, lorsqu'ils interagissent avec HCl, qui mène à la modification du signal du dispositif. Par exemple, dans le cas de [ChCl/ThU] la permittivité diélectrique évolue de 3,9 à 6,5 après 4 minutes d'exposition à HCl. En outre, la réversibilité de ces dispositifs, sous l'influence d'un chauffage, a été démontrée. Les résultats obtenus à partir des circuits hyperfréquences et notamment l'extraction des caractéristiques diélectriques des DES ont contribué à envisager le développement d'un dispositif hyperfréquence plus complexe, telle qu'une antenne-capteur. Ainsi, la mise au point d'un capteur hyperfréquence sensible à un gaz (en l'occurrence, le chlorure d'hydrogène) dont la couche sensible est un DES est novatrice et a fait l'objet d'un dépôt de brevet (FR23/07528 déposé le 13 juillet 2023).

Cette preuve de concept s'accompagne d'un certain nombre de perspectives indispensables à l'amélioration des dispositifs développés. Un premier point essentiel concernera l'étude de la sensibilité et de la sélectivité des capteurs par l'utilisation d'une atmosphère à composition contrôlée. Cela se fera par le biais d'un partenariat avec un laboratoire extérieur spécialisé dans l'étude de la surveillance de la qualité de l'air. L'objectif sera de tester l'influence de différents gaz (HCl, CO₂, NH₃, SO₂) sur le signal hyperfréquence

du dispositif (projet de prématuration VALDESENSOR financé par notre filiale SATT Ouest Valorisation). Le second point à étudier sera la mise au point d'une méthode permettant le développement d'un capteur à couche sensible liquide à l'échelle industrielle (feutre imbibé du liquide, cavité insérée directement dans le circuit ou l'antenne, application d'une membrane, etc.). Enfin, une dernière perspective serait d'intégrer directement un système chauffant (*via* un système à effet Peltier) au substrat du capteur afin de rendre le dispositif réversible ...

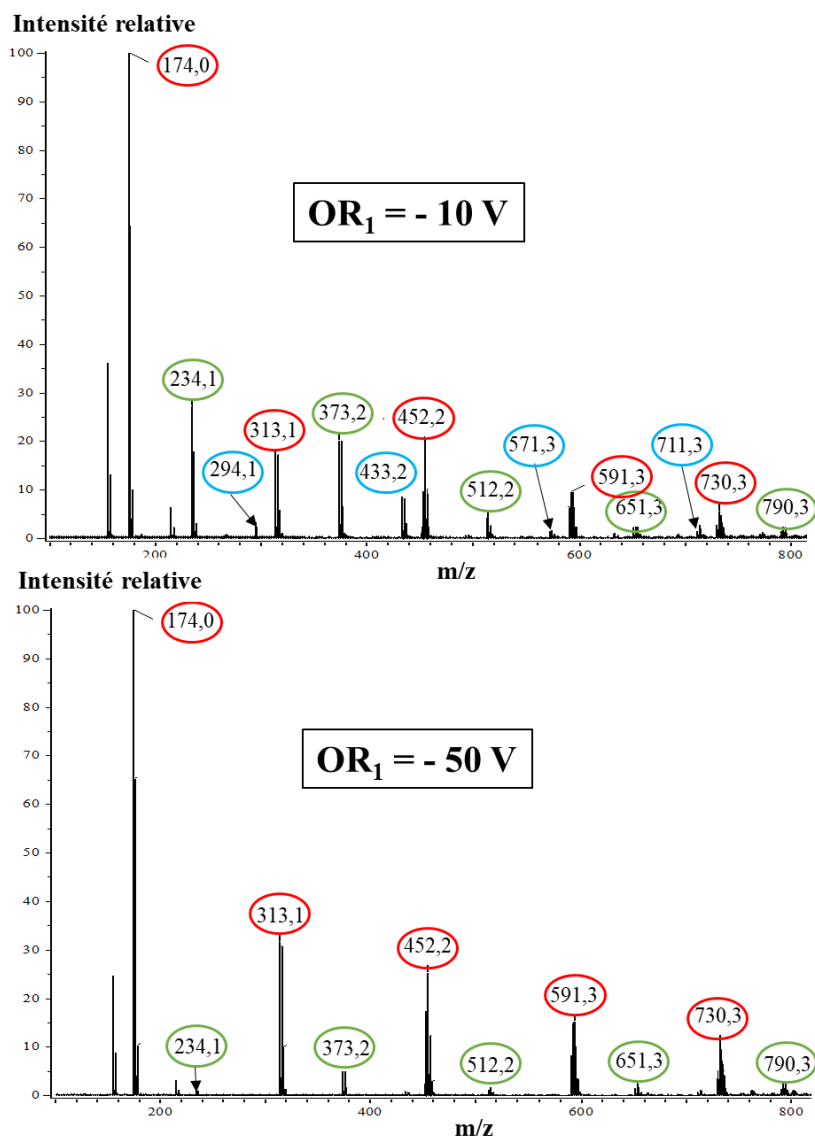
Annexe 1 : Spectres de masse des cations benzylpyridinium en mode d'ionisation CSI positif dans le méthanol pour des tensions appliquées à OR₁ de 75 V et 110 V.



Les cercles en violet et en violet foncés représentent respectivement l'ion parent BzPyr⁺ ainsi que son ion fragment Bz⁺. Les cercles en vert et en vert foncés représentent respectivement l'ion parent *p*-CH₃BzPyr⁺ ainsi que son ion fils *p*-CH₃Bz⁺. Les cercles en rouge et en rouge foncés représentent respectivement l'ion parent *p*-OCH₃BzPyr⁺ ainsi que son ion fils *p*-OCH₃Bz⁺. Finalement, le cercles en orange représentent l'ion parent *p*-NO₂BzPyr⁺. La tension n'est pas assez élevée pour permettre l'apparition de son ion fragment *p*-NO₂Bz⁺.

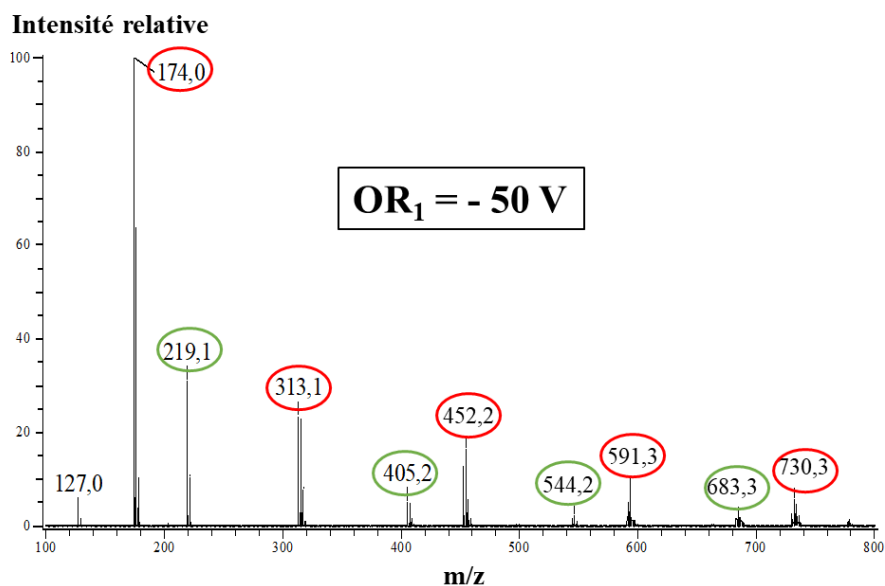
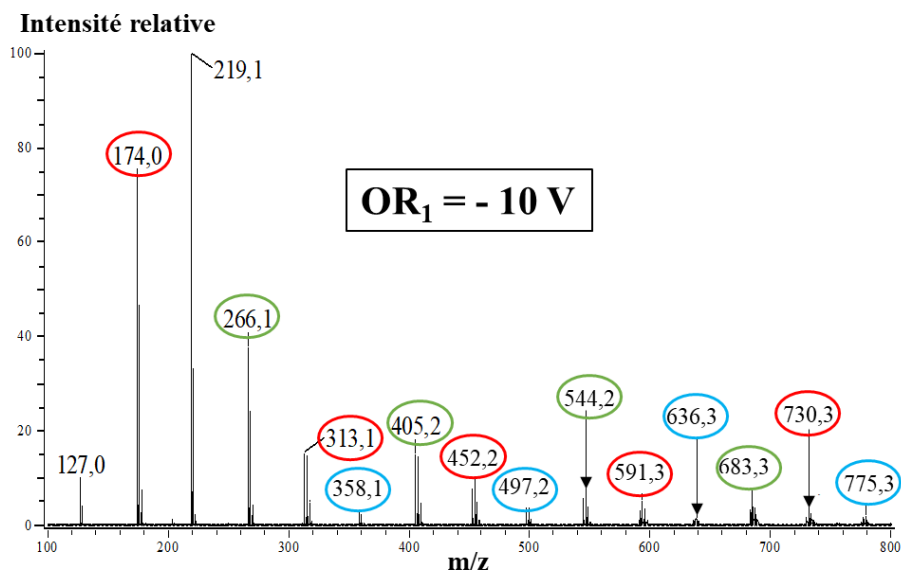
Annexe 2 : Spectres de masse obtenus en mode d'ionisation CSI négatif pour [ChCl/U] (1:2) et [ChCl/Gly] (1:1) solubilisés dans le méthanol pour des tensions appliquées à OR₁ de -10 V et - 50 V.

- Cas de [ChCl/U] (1:2)



Les cercles rouges, verts et bleus représentent respectivement les familles d'ions qui peuvent s'écrire $[n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$, $[\text{U} + n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$ et $[2\text{U} + n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$, avec n compris entre 1 et 5.

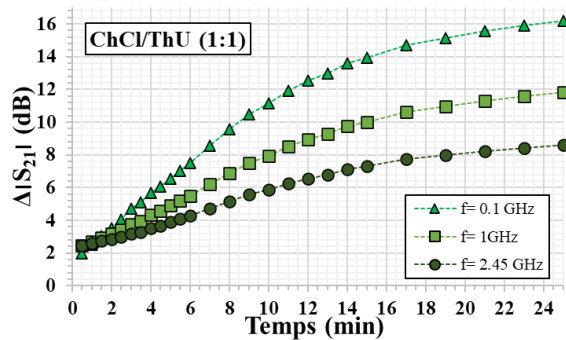
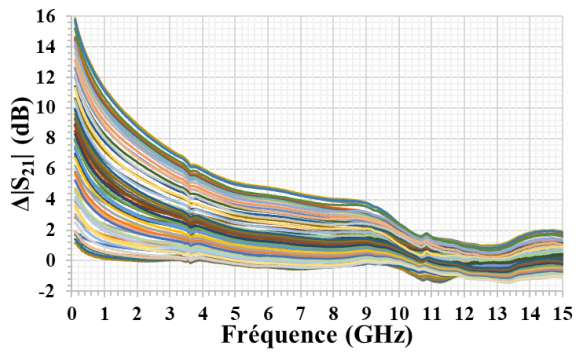
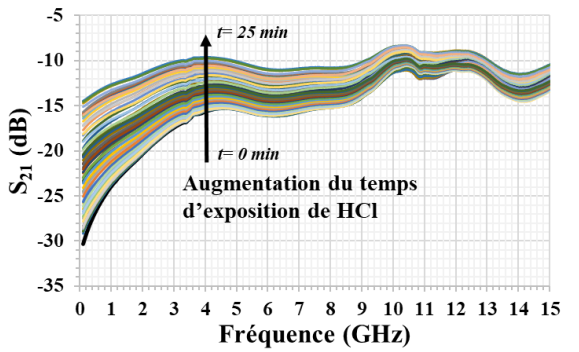
- Cas de [ChCl/Gly] (1:1)



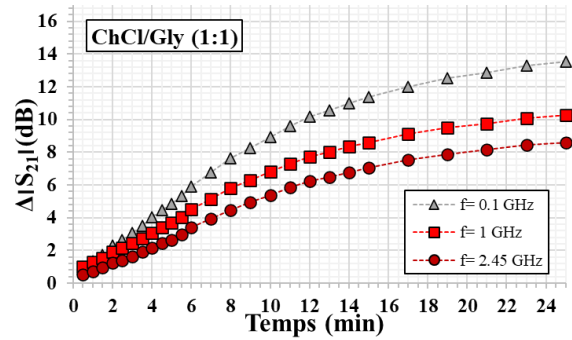
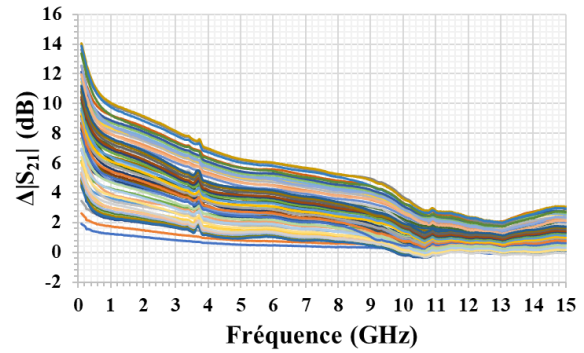
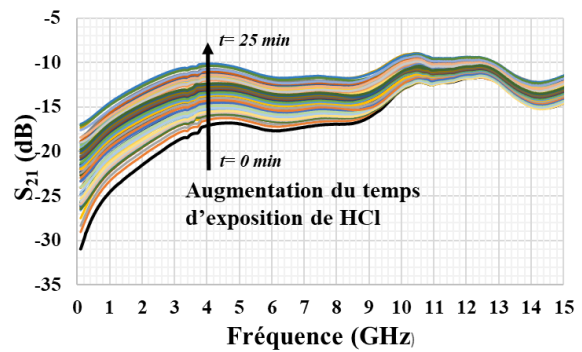
Les cercles rouges, verts et bleus représentent respectivement les familles d'ions qui peuvent s'écrire $[n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$, $[\text{Gly} + n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$ et $[2\text{Gly} + n\text{ChCl} + \text{Cl}]^-$, avec n compris entre 1 et 5.

Annexe 3 : Etude cinétique du signal transmis ainsi que de sa variation lors de l'absorption de HCl par ChCl/ThU et ChCl/Gly.

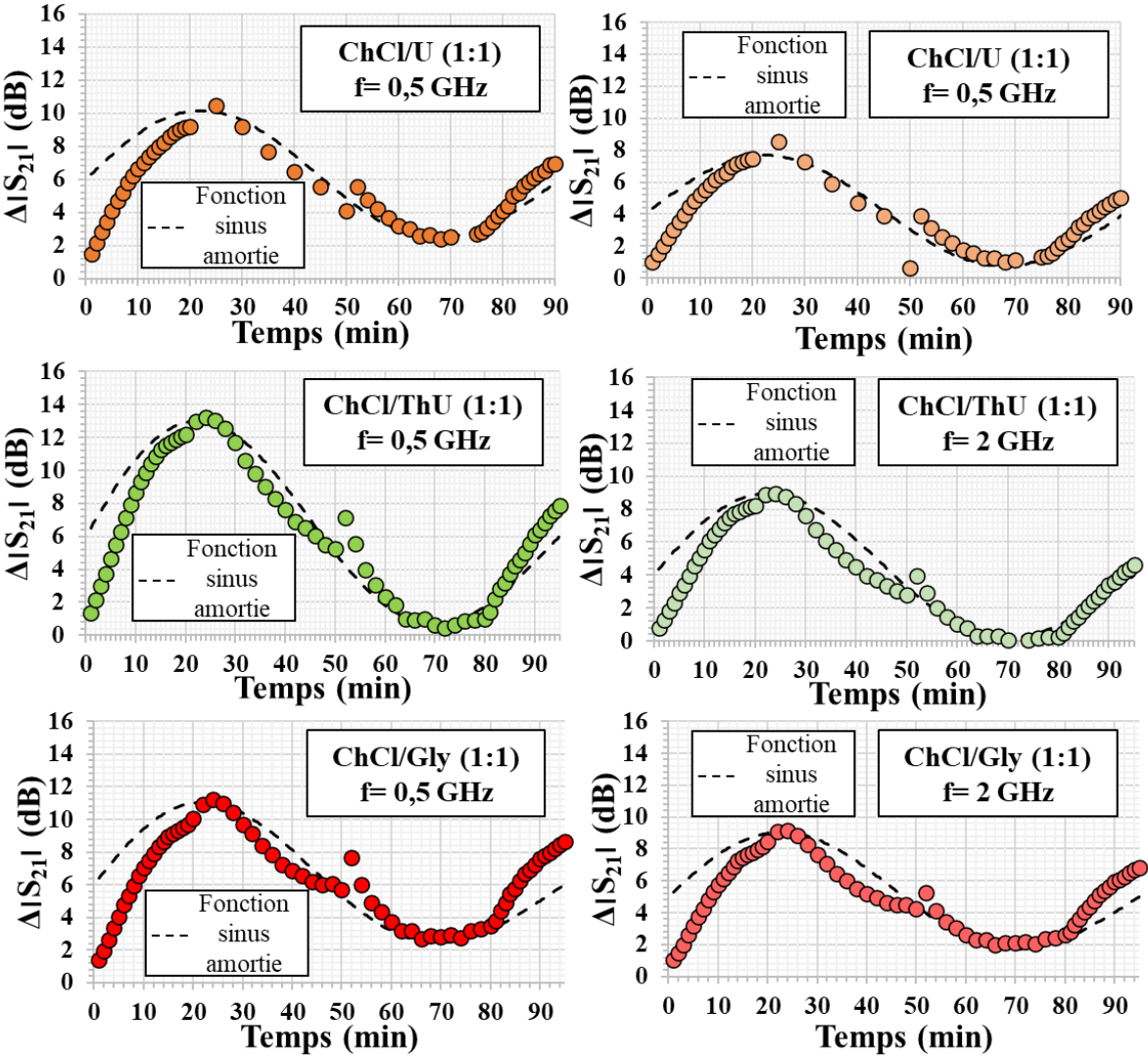
- Cas de ChCl/ThU



- Cas de ChCl/Gly



Annexe 4 : Etude de l'absorption et de la désorption de HCl par ChCl/U, ChCl/ThU et ChCl/Gly via un suivi des différences d'amplitude en fonction du temps aux fréquences de travail de 0,5 GHz et 2 GHz. Modélisation par la fonction sinusoidale amortie.



Titre : De l'étude des solvants eutectiques profonds par spectrométrie de masse à leur utilisation dans des antennes-capteurs bio-inspirées.

Mots clés : Solvants eutectiques profonds, Spectrométrie de masse, MassKinetics, Ionisation Cold-Spray, Capteurs chimiques, Transduction microondes.

Résumé : L'objectif de cette thèse concerne la conception, la fabrication et la caractérisation de capteurs de gaz communicants utilisant une couche sensible liquide originale à base de solvants eutectiques profonds (DES). Ce sont de nouveaux solvants émergents capables d'absorber des composés gazeux tels que le chlorure d'hydrogène. Dans un premier temps, une étude préliminaire par spectrométrie de masse a été conduite afin de développer une méthode de caractérisation fiable et robuste des DES. Ces travaux théoriques d'évaluation des énergies internes des ions en spectrométrie de masse, à l'aide du logiciel MassKinetics, ont montré que le mode d'ionisation cold-spray est une méthode de choix pour la caractérisation des DES. De ce fait, la spectrométrie de masse par ionisation cold-spray permet une

approximation des structures moléculaires des DES et de DES naturels.

Dans un second temps, une fois la structure de ces composés identifiée, leurs performances en tant que couche sensible au chlorure d'hydrogène d'un capteur hyperfréquence ont été évaluées. Ces travaux ont montré que l'interaction du chlorure d'hydrogène avec les DES conduit à une modification de leurs caractéristiques diélectriques et donc du signal transmis au transducteur. La réversibilité des dispositifs développés, sous l'action d'un chauffage, a également été démontrée. A partir de l'extraction des caractéristiques diélectriques des DES, la mise en application d'un système plus complexe tel qu'une antenne imprimée a été envisagée et présente de bons résultats.

Title: From the study of deep eutectic solvents by mass spectrometry to their application in bio-inspired antenna sensors

Keywords: Deep eutectic solvents, Mass spectrometry, MassKinetics, Cold-spray ionization, Chemical sensors, Microwave transduction.

Abstract: The objective of this work concerns the design, the fabrication and the characterization of microwave gas sensors using an original liquid-sensitive layer based on deep eutectic solvents (DES). These are new emerging solvents able to absorb gaseous compounds such as hydrogen chloride. A preliminary study by mass spectrometry was conducted to develop a reliable and robust method of characterization of DES. By doing theoretical calculation to evaluate the internal energy of ions in mass spectrometry using the software "MassKinetics" which showed that the cold-spray ionization mode is a method of choice for the characterization of DES.

In this way, the cold-spray ionization mass spectrometry allows an approximation of the molecular structure of DES and NaDES. In a second step, after identification of the compound structure, DES performance as sensitive layers to hydrogen chloride for microwave sensors was assessed. The study shows that interaction between hydrogen chloride and DES leads to a modification of the DES dielectric characteristics and thus of the transmitted signal to the transducer. The reversibility of the developed devices by heating was demonstrated. After retrieving DES dielectric characteristics, a more complex system such as a printed antenna was implemented and exhibited good results.