



**HAL**  
open science

# Étude des effets électroniques de ligand dans des complexes organométalliques de fer et d'or par spectrométrie de masse

Lyna Bourehil

► **To cite this version:**

Lyna Bourehil. Étude des effets électroniques de ligand dans des complexes organométalliques de fer et d'or par spectrométrie de masse. Chimie de coordination. Sorbonne Université, 2023. Français. NNT : 2023SORUS395 . tel-04518036

**HAL Id: tel-04518036**

**<https://theses.hal.science/tel-04518036v1>**

Submitted on 23 Mar 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.

# Sorbonne Université

Ecole doctorale 406 : Chimie moléculaire

*Institut Parisien de Chimie Moléculaire / Chimie Structurale Organique et Biologique*

*Centre Synchrotron SOLEIL / Ligne de lumière DESIRS*

## **Étude des effets électroniques de ligand dans des complexes organométalliques de fer et d'or par spectrométrie de masse**

Par Lyna Bourehil

Thèse de doctorat de Chimie moléculaire

Dirigée par Héloïse Dossmann

Présentée et soutenue publiquement le 22 septembre 2023

Devant un jury composé de :

<b>Niloufar Shafizadeh</b> Directrice de recherche, ISMO, Université Paris-Sud	Rapportrice
<b>David Rondeau</b> Professeur, IETR, Université de Rennes 1	Rapporteur
<b>Claire Romanzin</b> Maîtresse de conférences, ICP, Université Paris-Saclay	Examinatrice
<b>Martin Schwell</b> Professeur, LISA, Université Paris-Est Créteil	Examineur
<b>Marc Simon</b> Directeur de recherche, LCPMR, Sorbonne Université	Président de jury
<b>Denis Lesage</b> Ingénieur de recherche, IPCM, Sorbonne Université	Encadrant
<b>Gustavo Garcia-Macias</b> Scientifique de ligne de lumière, DESIRS, Synchrotron SOLEIL	Codirecteur de thèse
<b>Héloïse Dossmann</b> Maîtresse de conférences, IPCM, Sorbonne Université	Directrice de thèse



*À mes parents, ma famille,*





## Remerciements

Avec du recul, je réalise qu'entreprendre une thèse revient à se lancer dans une aventure dont on ignore beaucoup au départ. Comme toute aventure, elle comprend des moments enrichissants, tant du point de vue scientifique qu'humain, des moments de partage, riches en connaissances, de motivation, d'envie de changer le monde, et des moments de doute, parfois tristes et difficiles.

La motivation et le dévouement portés à cette aventure jouent un rôle essentiel, tout autant que l'entourage qui, à chaque moment difficile, tend une main amicale pour encourager à continuer et à persévérer. Bien que les mots ne puissent pas véritablement exprimer la profonde gratitude ressentie envers certaines personnes, j'adresse dans ces quelques lignes mes sincères remerciements à tous ceux qui ont contribué, de diverses manières, à cette aventure et qui m'ont soutenue au cours de ces trois années.

Tout d'abord, j'adresse mes sincères remerciements à Madame Niloufar Shafizadeh et à Monsieur David Rondeau d'avoir aimablement accepté de rapporter sur ma thèse, et, pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à l'égard de mon travail. Je tiens également à exprimer ma gratitude envers Madame Claire Romanzin, Monsieur Martin Schwell et Monsieur Marc Simon d'avoir gentiment accepté d'examiner mon travail et d'avoir contribué à son évaluation. Les discussions que j'ai eues avec vous tous ont été enrichissantes, et je vous en remercie sincèrement pour cela.

Je tiens à remercier chaleureusement ma directrice de thèse, Héroïse Dossmann, de m'avoir choisie comme candidate idéale pour mener à bien ce projet de thèse. Je te suis reconnaissante de m'avoir, au début, prise sous ton aile, de la confiance que tu m'as accordée et de l'autonomie que tu m'as laissée, que ce soit pour diriger mes expériences, mes traitements et ma rédaction. Merci pour ta bienveillance et nos discussions scientifiques, et autres, à la fois instructives et agréables.

Je voudrais également exprimer ma profonde gratitude envers mon codirecteur de thèse, Gustavo Garcia-Macias, sans qui cette aventure n'aurait certainement pas été la même. Je te remercie pour ton implication dans ce projet, du début à la fin, pour tes précieux conseils, pour la confiance et l'autonomie que tu m'as accordées, pour avoir lu et relu les différents chapitres de ma thèse, pour le partage généreux de tes vastes connaissances scientifiques (et Dieu seul sait qu'il y en a beaucoup 😊 !) et pour nos discussions enrichissantes desquelles je sortais chaque fois plus éclairée. Merci pour ta disponibilité constante, pour m'avoir toujours donné la priorité malgré ton

emploi du temps chargé, pour ta gentillesse, ta bonne humeur et de m'avoir prêté une oreille attentive.

Je tiens également à adresser un très grand remerciement à Denis Lesage, qui, bien qu'il n'ait pas été un encadrant officiel, l'a été de fait. Je te remercie de m'avoir fait découvrir le monde incroyable et riche de la cinétique et d'avoir suscité mon intérêt pour ce domaine. Je t'exprime ma gratitude pour l'intérêt que tu as porté à mon travail, pour ta bienveillance, pour tes encouragements, pour ta disponibilité, pour ta bonne humeur, ainsi que pour toutes les blagues et histoires qui m'ont fait rire (je compte sur toi pour bien conserver celles des pompiers et du DATI 😊). Ta porte a toujours été ouverte pour répondre à mes questions.

Vous avez toutes les trois formé le trio d'encadrants qui m'a permis de mener à bien et de réussir mon projet.

Ensuite, j'adresse un immense merci aux collaborateurs de ce projet, le professeur Jean-Luc Renaud et le Dr. Benoit Bertrand, sans qui ce travail n'aurait pas été possible. Je vous remercie sincèrement pour la confiance que vous m'avez accordée en me confiant vos précieuses molécules, pour votre sympathie, pour votre gentillesse et pour avoir répondu présent pour répondre à mes questions autant de fois que nécessaire. Je tiens également à exprimer ma gratitude envers les étudiants, doctorants et stagiaires, qui ont contribué, de près ou de loin, à ce projet par la synthèse des complexes organométalliques étudiés, et envers ceux que j'ai eus le plaisir d'encadrer, notamment Sarah Dutrannoy et Clément Soep. Merci pour votre sérieux et votre engagement tout au long de vos stages respectifs.

Je tiens ensuite à exprimer ma profonde reconnaissance envers toute l'équipe du CSOB qui m'a accueillie chaleureusement dès mon arrivée. Un remerciement particulier à Yves Gimbert pour m'avoir éclairée et conseillée sur le côté "chimique" du projet, pour ta disponibilité, pour tes conseils avisés, pour les explications et discussions enrichissantes, et pour la lecture de certains chapitres de ma thèse.

Un grand merci va également à Sandra Alves, Estelle Rathahao-Paris, Lucrèce Matheron et Emmanuelle Sachon pour les moments agréables que nous avons partagés, que ce soit dans le cadre de discussions scientifiques, d'échanges de connaissances pédagogiques, ou simplement lors de moments conviviaux. J'adresse également un merci à Gilles Glodic, Philippe Colomby, François Simon et Cédric Przybylski pour leur constante gentillesse et amabilité.

Je ne saurais oublier de remercier mes collègues de bureau. Je souligne la bienveillance d'Aurélié Delvaux, ma "grande sœur de thèse", qui a été une source de soutien dès le premier jour. Les moments partagés avec Matthieu Regnacq, Clément Chalet et Clément Soep ont apporté une touche de convivialité à notre espace de travail. Les petits gâteaux offerts généreusement pour le goûter ne sont que l'une des nombreuses raisons pour lesquelles j'ai été ravie de partager le bureau avec eux... 😊

Je tiens ensuite à exprimer ma profonde gratitude envers ma seconde équipe, "the dream team DESIRS," une équipe véritablement unique, dont les déjeuners et les escapades pizzas, entre autres, vont énormément me manquer ! Tout d'abord, j'adresse un grand merci à Laurent Nahon, qui m'a chaleureusement accueillie et intégrée dans son équipe. Merci pour ta gentillesse, ta disponibilité et pour l'intérêt que tu as porté et montré à mon projet de thèse. Je tiens également à remercier Jean-François Gil, qui a été d'une aide précieuse dans la préparation de mes expériences, toujours disponible avec le sourire et une bonne humeur contagieuse. Je remercie également Nelson De Oliveira et Alexandre Giuliani pour leurs encouragements, leur bienveillance, les discussions scientifiques ainsi que les moments agréables et humoristiques partagés.

Merci à Sébastian Hartweg pour sa gentillesse et nos discussions scientifiques intéressantes, moitié en français moitié en anglais... Un remerciement spécial va à Dusan Bozanic, qui a généreusement partagé ses connaissances sur les nanoparticules et les aérosols avec une énergie unique.

Je pense également à Felix Servant, Madhusree Roy, Etienne Rouquet et DebPratim, avec qui j'ai passé des moments de détente empreints de sympathie et de bonne humeur. Je tiens à adresser un remerciement particulier à Madhusree pour sa bienveillance et nos discussions variées aux moments de pause à 18h sur tous les sujets imaginables 😊 !

Encore une fois, un immense merci à toute l'équipe DESIRS pour avoir rendu cette aventure si enrichissante et inoubliable.

Je voudrais à présent adresser un message à mes camarades de thèse qui m'ont accompagnée tout au long de cette aventure : Elodie, Edwyn, Marine, Sonia (aka le célèbre « Gang du midi ») et Charlie. Je vous suis profondément reconnaissante d'avoir été à mes côtés dans les bons moments, mais surtout dans les moins bons. Votre soutien, votre écoute, et vos encouragements ont été inestimables tout au long de cette aventure, tout comme les moments de détente et de rires

que nous avons partagés, que ce soit autour d'un déjeuner rapide ou lors de nos expériences farfelues.

J'avais initialement prévu de partager une petite anecdote sur chacun de vous, mais j'ai rapidement réalisé qu'il y en avait tellement que ces quelques pages n'auraient pas suffi. À la place, je préfère écrire qu'il me plait de penser que c'est le début d'une belle histoire d'amitié, et que j'ai hâte de voir où nos futures rencontres, que ce soit dans le métro/RER, au nouvel institut, à la Mosquée de Paris, au Quai de Scène, chez l'indien, dans le resto d'Emily in Paris, au Oulala, dans l'escape game, ou encore au McDo pour un McFlurry,...nous mèneront. Évidemment, comme à mon habitude, je tiens quand même à vous rappeler que vous me devez toujours un BK et avec le sourire cette fois 😊.

Je tiens également à avoir une pensée pour mes autres camarades de l'IPCM, ainsi que pour tous ceux que j'ai eus le plaisir de rencontrer lors des congrès : Antoine, Marcel, Ali, Rémi, Jean-Xavier et Katerina. J'ai toujours eu beaucoup de plaisir à échanger avec vous.

Enfin, je n'aurai jamais pu atteindre ce stade sans l'amour inconditionnel et le soutien infini de mes parents et de ma famille. Malgré la distance qui nous séparait, vous avez été présents tout au long de cette aventure, m'encourageant, me motivant, et me rappelant constamment que j'en étais capable. Pour tout cela, je tiens à vous adresser mille merci.

Maman, papa, je vous remercie du plus profond de mon cœur pour votre foi en moi depuis ma naissance, pour votre confiance inébranlable, et pour votre soutien sans faille, quelle que soit la difficulté. Les sacrifices que nous avons faits ensemble tout au long de cette aventure ont été nombreux, et, j'espère vous avoir rendus fiers. Vous m'avez permis d'atteindre des sommets bien au-delà de ce que j'aurais pu imaginer. Aucun mot, aussi sincère soit-il, ne peut véritablement exprimer l'immense gratitude que je ressens envers vous.





## Résumé

La chimie organométallique est un processus clé dans la catalyse homogène et donne accès à une large gamme de produits et de réactions. Par leurs effets stériques et électroniques, les ligands sont capables d'orienter la réactivité des complexes et peuvent donc influencer la sélectivité des transformations chimiques. Habituellement, la liaison métal-ligand est représentée par le modèle Dewar-Chatt-Duncanson impliquant deux interactions opposées, un effet  $\sigma$ -donneur et un effet  $\pi$ -accepteur. Au fil des ans, de nombreuses méthodes expérimentales ont été développées pour mesurer ces effets électroniques. La plus courante est celle de Tolman qui se limite aux complexes organométalliques, de type  $\text{PR}_3\text{Ni}(\text{CO})_3$  possédant des ligands thermomètres CO. Le paramètre électronique de Tolman est basé sur la variation de la fréquence d'élongation symétrique du CO ( $A_1$ ). Récemment, de nouvelles approches expérimentales en phase gazeuse ont été utilisées et développées par mon équipe pour mesurer ces effets. L'une est basée sur la spectroscopie de photoélectrons pour obtenir la structure électronique du complexe, et l'autre est basée sur la spectrométrie de masse par collision pour accéder à la mesure de l'énergie de dissociation. Les deux méthodes ont montré des résultats satisfaisants sur des systèmes modèles, ce qui a incité l'application de ces approches à des systèmes plus complexes de catalyseurs développés pour diverses réactions chimiques.

Je présente dans ma thèse les résultats obtenus pour des complexes tricarbonylés de fer de type  $\text{LFe}(\text{CO})_3$  étudiés par spectroscopie de photoélectrons de seuil couplée au rayonnement synchrotron et à la spectrométrie de masse, où L correspond à un ligand cyclopentadiénone différemment substitué d'un complexe à un autre. La méthode expérimentale nous a permis d'accéder aux énergies d'ionisation des complexes ainsi qu'aux énergies de dissociations séquentielles Fe-CO du cation précurseur résolues en énergie interne. De manière similaire à Tolman, l'énergie de dissociation de la liaison M-CO reflète la force de la liaison métal-ligand, ce qui permet d'évaluer l'effet donneur global des différents ligands utilisés. Des approches théoriques validées sur les complexes cationiques ont rendu possible l'extrapolation vers les énergies de liaison des complexes neutres impliqués dans des réactions catalytiques.

Par ailleurs, une deuxième partie de ma thèse a concerné des complexes d'or(III) de type  $[(\text{C}^{\wedge}\text{C})\text{Au}(\text{NHC}/\text{PPh}_3)\text{L}]^+$  et  $[(\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C})\text{AuL}]^+$  où L est un ligand pyridinique différemment substitué, qui ont été étudiés par spectrométrie de masse au moyen de la dissociation par collision à haute énergie (HCD). Pour ces composés, la mesure des énergies de dissociation se fait directement entre le métal et le ligand d'intérêt. L'effet de la substitution du ligand influe sur l'enrichissement du centre métallique et par conséquent sur la réactivité du système. Le modèle statistique Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM) est employé pour modéliser les courbes de fragmentation obtenues et en extraire l'énergie nécessaire à la dissociation. La rationalisation des résultats expérimentaux est faite à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité et les méthodes de description des liaisons pour avoir des informations sur la structure électronique des complexes et donc sur l'interaction métal-ligand.

Mots clés : Effets de ligand, complexes organométalliques, spectroscopie de photoélectrons, spectrométrie de masse, modélisation cinétique (RRKM), catalyse.



## Abstract

Organometallic chemistry is a key process in homogeneous catalysis, providing access to a wide range of products and reactions. Through their steric and electronic effects, ligands are able to direct the reactivity of complexes and can therefore influence the selectivity of chemical transformations. Typically, metal-ligand bonding is represented by the Dewar-Chatt-Duncanson model involving two opposed interactions, a  $\sigma$ -donor effect and a  $\pi$ -acceptor effect. Over the years, many experimental methods have been developed to measure these electronic effects. The most popular is that of Tolman, which is limited to organometallic complexes, of the  $\text{PR}_3\text{Ni}(\text{CO})_3$  type possessing CO thermometer ligands. The Tolman electronic parameter is based on the variation of the symmetrical elongation frequency of M-CO ( $A_1$ ). Recently, new gas-phase experimental approaches have been used and developed by my team to measure these effects. One is based on photoelectron spectroscopy to obtain the electronic structure of the complex, and the other is based on collision mass spectrometry to access the dissociation energy measurement. Both methods showed satisfying results on model systems, motivating the application of these approaches to more complex catalyst systems developed for various chemical reactions.

In my thesis, I present the results obtained for tricarbonyl iron complexes of the  $\text{LFe}(\text{CO})_3$  type studied by threshold photoelectron spectroscopy coupled to synchrotron radiation and mass spectrometry, where L corresponds to a cyclopentadienone ligand differently substituted from one complex to another. The experimental method provided access to the ionization energies of the complexes as well as to the sequential CO losses from the precursor cation resolved in internal energy. In a similar way to Tolman, the dissociation energy of the M-CO bond reflects the strength of the metal-ligand bond, enabling us to assess to the global donor effect of the different ligands used. Theoretical approaches validated on cationic complexes allowed extrapolation to the bonding energies of neutral complexes involved in catalytic reactions.

In addition, a second part of my thesis concerned gold(III) complexes of the  $[(\text{C}^{\wedge}\text{C})\text{Au}(\text{NHC}/\text{PPh}_3)\text{L}]^+$  and  $[(\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C})\text{AuL}]^+$  type, where L is a differently substituted pyridine ligand, which were studied by mass spectrometry using high-energy collision dissociation (HCD). For these compounds, dissociation energies are measured directly between the metal and the ligand of interest. The effect of ligand substitution influences the metal center enrichment and consequently the reactivity of the system. The Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM) statistical model is used to model the fragmentation curves obtained and extract the energy required for dissociation. Experimental results are rationalized using density functional theory and bond description methods to provide information on the electronic structure of the complexes and hence on the metal-ligand interaction.

Keywords: Ligand effects, organometallic complexes, photoelectron spectroscopy, mass spectrometry, kinetic modelling (RRKM), catalysis.

# TABLE DES MATIÈRES

<b>Chapitre I. Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>1. Chimie organométallique et catalyse</b> .....	<b>3</b>
<b>2. Description des effets électroniques de ligand</b> .....	<b>4</b>
<b>3. Approches expérimentales pour la mesure des effets électroniques de ligand</b> .....	<b>6</b>
3.1. Mesure des effets de ligands par Tolman (IR) .....	6
3.1.1. Effet électronique .....	6
3.1.2. Effet stérique .....	8
3.2. Mesure des effets électroniques de ligand par résonance magnétique nucléaire (RMN) .....	9
3.3. Mesure des effets électroniques de ligands par spectroscopie de photoélectrons (PES) .....	12
3.4. Mesure des effets électroniques des ligands par spectrométrie de masse .....	14
<b>4. Apport de cette thèse à la mesure des effets électroniques des ligands</b> .....	<b>16</b>
4.1. Mesure des effets électroniques des ligands dans des complexes organométalliques de fer par spectrométrie de masse couplée à la spectroscopie de photoélectrons de seuil et au rayonnement synchrotron .....	16
4.2. Mesure des effets électroniques des ligands dans des complexes organométalliques d'or par spectrométrie de masse par collision (MS-tandem) .....	20
<b>5. Développement du manuscrit</b> .....	<b>22</b>
<b>Chapitre II. Méthodologies</b> .....	<b>23</b>
<b>1. Spectroscopie de photoélectrons</b> .....	<b>25</b>
1.1. Approximation de Born-Oppenheimer .....	26
1.2. Principe de Franck-Condon .....	27
1.3. Energie d'ionisation .....	28
<b>2. Le rayonnement synchrotron</b> .....	<b>29</b>
2.1. Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du Lure (SOLEIL) .....	29
2.2. Ligne de lumière DESIRS .....	30
2.2.1. L'onduleur HU640 / OPHELIE2 .....	31
2.2.2. Le filtre à gaz .....	32
2.2.3. Le monochromateur .....	33

2.2.4. Spectroscopie d'Agrégats photoionisés par le Rayonnement Synchrotron (SAPHIRS) ...	33
2.2.5. Techniques de mise en phase gaz .....	34
<i>A. Le four sous vide (chauffage résistif)</i> .....	34
<i>B. La thermodésorption d'aérosols</i> .....	35
2.2.6. Spectromètre DELICIOUS III .....	44
<i>A. Transformée d'Abel</i> .....	46
<i>B. Spectrométrie par coïncidences photoélectrons-photoions</i> .....	49
<i>C. Spectre de photoélectrons lents</i> .....	52
<i>D. Relaxation du cation : photoionisation dissociative</i> .....	55
<b>3. Spectrométrie de masse</b> .....	<b>55</b>
3.1. La source d'ionisation par électrospray .....	57
3.2. L'analyseur .....	58
3.2.1. Piège à ions linéaire quadripolaire .....	58
3.2.2. Orbitrap.....	59
3.3. Fragmentation par Higher-energy Collision Dissociation (HCD).....	60
3.4. Spectrométrie de mobilité ionique.....	62
<b>4. Comparaison des deux approches expérimentales</b> .....	<b>62</b>
<b>5. Calculs théoriques</b> .....	<b>63</b>
5.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité .....	63
5.1.1. Structure électronique.....	64
<i>A. Théorème de Koopmans</i> .....	65
5.1.2. Energie de dissociation des liaisons .....	65
5.2. Analyse de décomposition en énergie.....	66
<b>Chapitre III. Modélisation cinétique</b> .....	<b>69</b>
<b>1. Réaction unimoléculaire</b> .....	<b>71</b>
1.1. Détermination de l'équation de la constante de vitesse : RRKM/QET.....	71
1.2. Paramètres influençant la constante de vitesse .....	74
<b>2. Application de la modélisation RRKM/QET à la fragmentation sélectionnée en énergie interne (TPEPICO) et à la spectrométrie de masse par collisions (MS-tandem)</b> .....	<b>77</b>

***Chapitre IV. Etude de complexes organométalliques de fer par spectrométrie de masse couplée à la spectroscopie de coïncidence de photoélectrons de seuil. ... 85***

<b>1. Introduction .....</b>	<b>87</b>
<b>2. Paramètres expérimentaux .....</b>	<b>89</b>
<b>3. Modélisation cinétique .....</b>	<b>89</b>
<b>4. Calculs théoriques .....</b>	<b>90</b>
<b>5. Résultats et discussion.....</b>	<b>91</b>
5.1. Spectroscopie des complexes de fer .....	91
5.2. Dissociation des complexes de fer.....	97
5.3. Application à la catalyse .....	108

***Chapitre V. Etude de complexes organométalliques d'or par spectrométrie de masse par collisions..... 118***

<b>1. Introduction .....</b>	<b>120</b>
1.1. Analyse par diffraction des rayons X.....	121
1.2. Analyse par RMN du proton.....	124
<b>2. Conditions expérimentales.....</b>	<b>127</b>
<b>3. Modélisation cinétique .....</b>	<b>127</b>
<b>4. Calculs théoriques .....</b>	<b>128</b>
<b>5. Résultats et discussion.....</b>	<b>128</b>
5.1. Mesure de l'énergie de dissociation dans les complexes organométalliques Au(III) .....	128
5.2. Etude de la $\pi$ rétro-donation dans les complexes d'Au(III).....	148
5.3. Application à la catalyse .....	154

***Chapitre VI. Conclusion et perspectives..... 158***

<b>Bibliographie .....</b>	<b>164</b>
<b>Liste des abréviations .....</b>	<b>175</b>
<b>Liste des schémas .....</b>	<b>178</b>
<b>Liste des figures .....</b>	<b>179</b>
<b>Liste des tableaux .....</b>	<b>184</b>



# *Chapitre I. Introduction*



# 1. Chimie organométallique et catalyse

Depuis la fin des années 90, la chimie concentre son développement et ses recherches dans et vers le respect de l'environnement. Le terme « Chimie verte » s'étend de plus en plus et les nouveaux procédés chimiques mis en place impliquent souvent la minimisation ou la suppression de la pollution et de la toxicité des composés utilisés, ou encore l'économie de l'énergie employée (chauffage, nombre d'étapes, nombre d'atomes, réactions sans déchets notables)<sup>1</sup>. La catalyse a naturellement une place prépondérante dans cette démarche. En effet cette dernière est un outil indispensable en chimie que ce soit pour des applications industrielles (chimie fine, pharmaceutique, cosmétique, etc...) ou des recherches académiques<sup>2</sup>. La catalyse peut permettre d'accéder à des molécules inaccessibles sur une échelle de temps et/ou d'énergie raisonnable et rend la réaction initiée plus rapide et plus efficace. Le catalyseur est ajouté en quantité catalytique (i.e. petite quantité par rapport au réactif) et il est retrouvé intact en fin de réaction. Ainsi, il n'apparaît pas dans le bilan de la réaction mais il permet la modification du chemin réactionnel (i.e. la cinétique de la réaction) sans jouer sur la thermodynamique de la réaction (c'est-à-dire qu'il ne permet pas à une réaction thermodynamiquement impossible de se produire).<sup>1,2</sup> Il existe différents types de catalyse<sup>1-3</sup> dont la catalyse homogène, où tout est soluble en phase liquide y compris le catalyseur.<sup>1</sup> Les complexes organométalliques sont connus pour être de bons catalyseurs car ils permettent de développer de nouvelles voies de synthèses respectueuses de l'environnement et économiquement viables. En outre, l'industrie pharmaceutique leur montre un intérêt croissant car ils offrent la possibilité d'incorporer les propriétés pharmacologiques des métaux dans des molécules médicamenteuses existantes pour améliorer leur efficacité thérapeutique et leur pharmacocinétique.<sup>4</sup> Les métaux de transition à eux seuls sont d'excellents catalyseurs car leur structure électronique  $((n-1)d^x ns^2)$  montre qu'ils possèdent des orbitales atomiques d'incomplètement remplies, ce qui leur permet de donner et d'accepter facilement des électrons d'autres molécules<sup>5,6</sup>. Bien que les métaux de transition appartiennent au bloc d du tableau périodique des éléments, tous les métaux du bloc d ne peuvent pas être appelés métaux de transition parce que tous ne possèdent pas une orbitale d'incomplètement remplie. En outre, la capacité des métaux de transition à se trouver dans une variété d'états d'oxydation font également d'eux de bons catalyseurs. En effet, l'état d'oxydation d'un métal renvoie à sa capacité à former des liaisons chimiques, la règle classique de l'octet valable en chimie organique est remplacée ici par la règle des 18 électrons afin d'atteindre la configuration électronique stable des gaz rares.<sup>5,6</sup>

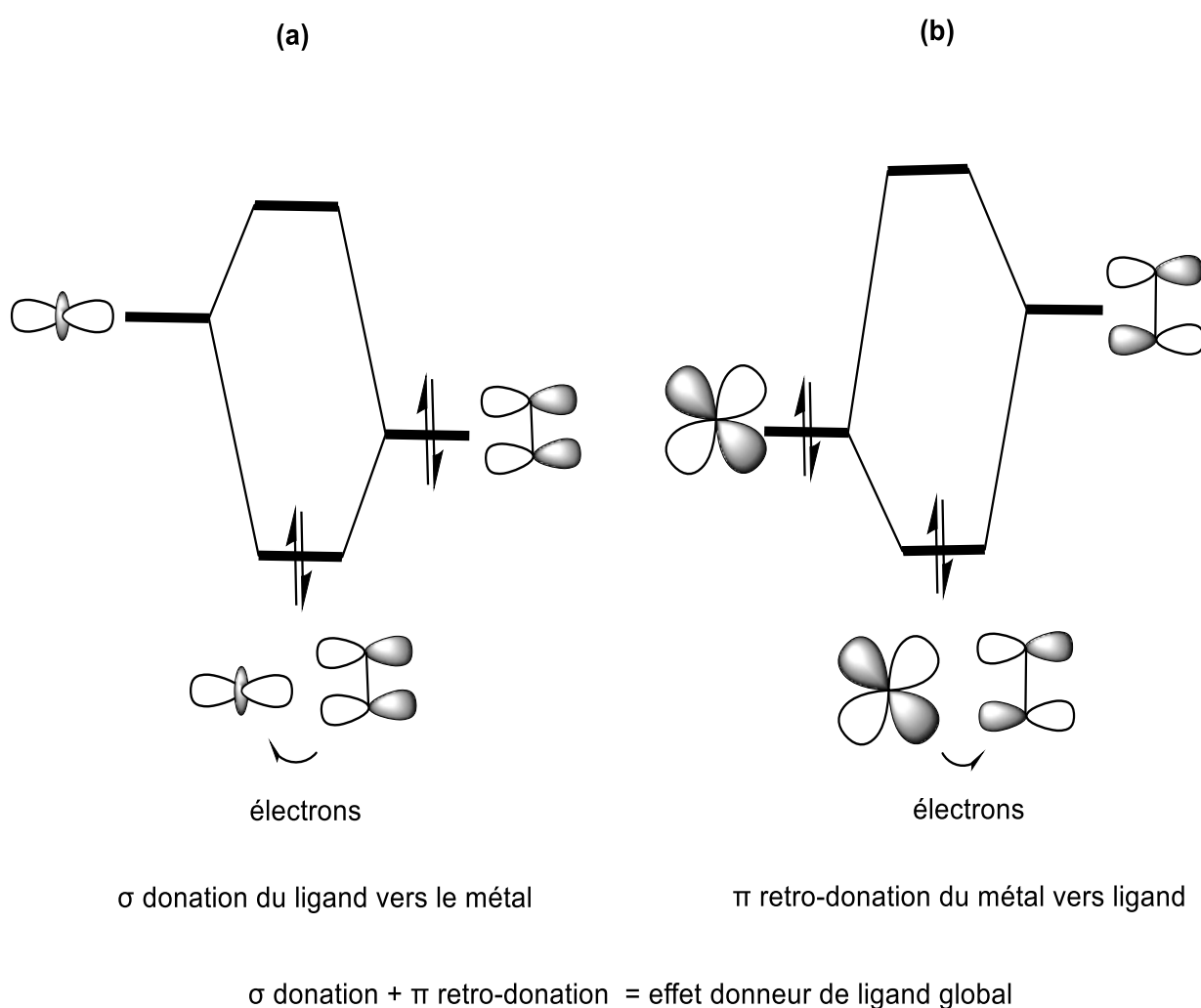


Dans les complexes organométalliques, les métaux de transition sont souvent entourés d'un certain nombre d'atomes ou de groupement d'atomes appelés « ligands ». Ces derniers correspondent à toute entité chimique organique susceptible de se coordonner à un métal de transition et peuvent être de différents types<sup>5,6</sup> : ligand de type L qui contribue avec une paire d'électrons pour engager la complexation, ligand de type X qui contribue dans la complexation avec un électron et la combinaison des deux est aussi possible. Il existe aussi des ligands qui se lient au métal simultanément par n atomes. Dans le cas où le ligand est une espèce qui engage un système  $\pi$  délocalisé dans la complexation, le type de liaison entre ce dernier et le métal est désigné par le terme hapticité et par le symbole  $\eta^n$ . Les ligands ont pour rôle d'améliorer les performances des complexes catalyseurs en termes de réactivité, de sélectivité et de stabilité. C'est pour cette raison qu'une grande partie des recherches en chimie organométallique concerne l'optimisation des ligands associés au centre métallique afin de pouvoir mieux orienter et moduler l'activité des catalyseurs. Les effets du ligand sur le métal peuvent être décomposés en deux types : des effets stériques et des effets électroniques. L'effet stérique est dû à la taille et à la conformation spatiale des ligands, qui peuvent influencer la géométrie du complexe métallique et l'accès des réactants aux sites actifs. L'effet électronique, quant à lui, est dû à l'influence des ligands sur les propriétés électroniques du centre métallique, telles que la distribution des électrons et la polarité. En général, l'effet stérique est plus facilement observable que l'effet électronique, car il se manifeste directement à travers la géométrie des molécules. En revanche, la mesure de l'effet électronique est plus complexe, car elle nécessite souvent des techniques expérimentales sophistiquées. Cependant, dans de nombreux cas, il est difficile de séparer de manière strictement indépendante ces deux effets sur l'efficacité d'une réaction, car il faut souvent considérer la combinaison des deux.<sup>7</sup>

## **2. Description des effets électroniques de ligand**

La description de l'effet électronique est en général basée sur le modèle de Dewar-Chatt-Duncanson<sup>8</sup> (DCD) qui a été développé il y a plusieurs décennies et qui est considéré comme une base théorique standard pour la description et la compréhension de l'interaction entre les orbitales atomiques des ligands et des métaux dans les complexes de coordination en chimie organométallique. Ce modèle suggère que les ligands peuvent agir comme donneurs ou accepteurs d'électrons et a initialement été proposé pour comprendre l'interaction entre un métal et une oléfine ( $C_2H_4$ ),<sup>9,10</sup> puis il a été utilisé pour tous les complexes dont le ligand possède des orbitales anti-liantes,  $\pi^*$ , vacantes.

Un ligand peut transférer des électrons au métal par interaction avec une orbitale vacante de symétrie adéquate sur le centre métallique (par exemple une orbitale  $d_{z^2}$ ), cette interaction stabilisante est caractéristique d'une  $\sigma$  donation du ligand vers le métal. Une deuxième interaction implique l'orbitale anti-liante vacante  $\pi^*$  et l'orbitale d de même symétrie sur le métal (par exemple  $d_{xz}$ ), plus basse en énergie. Cette interaction, également stabilisante, entraîne un transfert d'électrons du métal vers le ligand et est caractéristique d'une  $\pi$  rétro-donation où le ligand joue le rôle d'un accepteur  $\pi$  par l'intermédiaire de son orbitale vacante  $\pi^*$ . L'ensemble de ces deux interactions constitue l'essence du modèle DCD et décrit l'effet donneur global du ligand (Schéma 1.1).



**Schéma 1.1.** Interaction métal ligand telle que décrite par le modèle Dewar-Chatt-Duncanson.<sup>8</sup>

### 3. Approches expérimentales pour la mesure des effets électroniques de ligand

Au fil des années, les effets électroniques de ligand ont été mesurés et étudiés par différentes approches expérimentales à travers des techniques spectroscopiques telles que la spectroscopie infrarouge (IR), la résonance magnétique nucléaire (RMN), la spectroscopie de photoélectrons et la spectrométrie de masse.

#### 3.1. Mesure des effets de ligands par Tolman (IR)

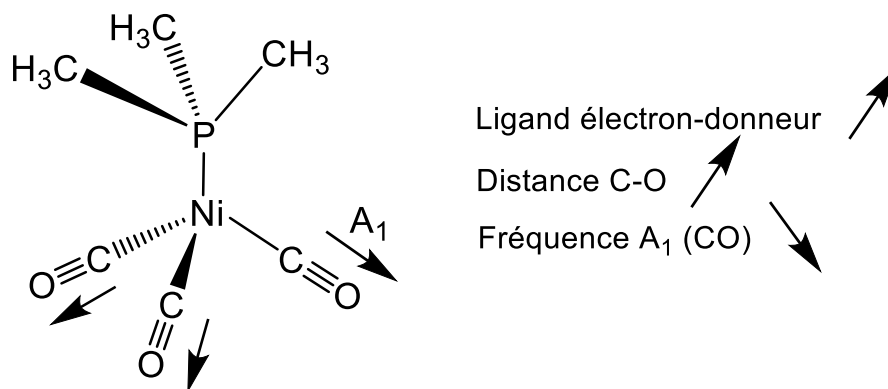
##### 3.1.1. Effet électronique

L'une des approches les plus utilisées pour mesurer les effets électroniques de ligand est celle de Tolman par la mise en place du paramètre électronique de Tolman (TEP).<sup>11</sup>

Tolman a été le premier à fournir une mesure quantitative de la force de liaison M-L en limitant son étude aux ligands phosphines tertiaires ( $L = PR_3$ ) interagissant avec du nickel tricarbonyle,  $PR_3Ni(CO)_3$ , où les trois ligands CO jouent le rôle d'un groupe spectateur mesurant l'interaction entre L et Ni. Le TEP est basé sur la mesure, par IR, de la fréquence d'élongation symétrique ( $A_1$ ) du monoxyde de carbone (CO) présent sur un complexe  $PR_3Ni(CO)_3$  selon l'équation 1.1:

$$TEP = \omega(CO, Ni, A_1) = 2056.1 + p_L \quad (1.1)$$

Où  $2056.1 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la fréquence d'élongation d'un CO libre et  $p_L = 0$  pour le ligand  $P(t\text{-Butyl})_3$  que Tolman considérait comme étant la phosphine la plus basique en raison de son important caractère  $\sigma$  donneur (riche en électrons) et sa faible capacité  $\pi$  accepteur. Un ligand riche en électrons est capable de donner des électrons au métal (augmente la densité électronique du métal) qui lui-même en rétro-donne au ligand CO via une orbitale  $\pi^*$ . Cela implique une élongation de la liaison  $C\equiv O$  et donc une diminution de la fréquence d'élongation de la liaison  $C\equiv O$  (Schéma. 1.2).



**Schéma 1.2.** Mesure du TEP sur des complexes organométalliques de Ni.<sup>11</sup>

Toute autre phosphine moins basique conduit à une densité électronique plus faible sur Ni et donc à une fréquence d'élongation de CO plus élevée. De cette manière, la basicité des ligands phosphines pouvait être quantifiée en mesurant simplement les spectres vibrationnels de la phosphine nickel tricarbonyle correspondante.<sup>11</sup>

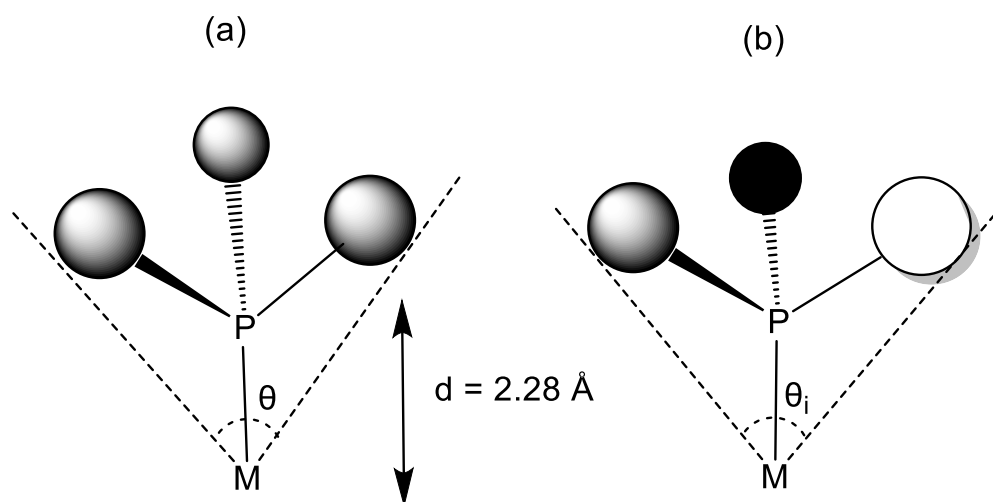
Les propriétés vibrationnelles sont utilisées par les expérimentateurs depuis longtemps pour décrire les liaisons dans les catalyseurs à base de métaux de transition.<sup>12-16</sup> L'idée a été de mettre en place un ligand spectateur avec une fréquence d'élongation élevée bien séparée de toutes les autres fréquences. La liaison du ligand spectateur, et donc sa fréquence d'élongation, devait être sensible à la force de la liaison métal-ligand (M-L) et aux changements électroniques liés aux remplacements du ligand. En outre, le ligand spectateur devait être commun à la plupart des complexes de métaux de transition. Cette idée a été mise en place dans les années 60 où le nitrile (CN) et le carbonyle (CO) ont été testés comme ligand spectateur. Leur fréquence d'élongation est sensible à la configuration électronique du complexe organométallique et à la liaison métal-ligand donnée, de sorte qu'une description spectroscopique (indirecte) de cette dernière semblait possible.

Bien que très employée, l'approche TEP présente certaines limitations en termes de précision et d'applicabilité. En effet, cette méthode est restreinte aux complexes contenant un groupement CO utilisé comme sonde. Par ailleurs, les effets électroniques et stériques sont intimement liés et difficiles à séparer. Par conséquent, la mesure du TEP est fiable uniquement dans le cas de ligands dont l'influence stérique est minimale. De plus, il a été montré que la mesure du TEP sur des complexes chargés peut ne pas être concluante. Par exemple, dans le cas des complexes d'Au(I) cationiques, la fréquence de CO observée est plus élevée que celle du CO libre.<sup>17-20</sup> Ceci a été expliqué par la faible contribution de la rétro-donation Au→CO par rapport à d'autres métaux de transition. En outre, la mesure du paramètre électronique de Tolman (TEP) s'effectue en phase

condensée. Il convient alors de prendre en compte l'effet de solvant lors de la mesure de ce dernier. En effet, la présence d'un solvant peut influencer la réactivité chimique de la molécule d'intérêt ainsi que les liaisons intermoléculaires susceptibles de se former. Il est donc important de bien comprendre cet effet pour interpréter correctement les résultats de la mesure. En 2013, Kalescky et al.<sup>21</sup> ont proposé une amélioration du modèle de Tolman, en se basant sur la mesure de modes de vibration locaux qui font référence aux modes de vibration caractéristiques de l'environnement local d'un atome dans une molécule. En étudiant ces modes de vibration locaux, les auteurs ont pu obtenir des informations sur la force et la nature des liaisons métal-ligand dans les complexes de coordination. En 2017, Cremer et al.<sup>22</sup> ont quant à eux proposé une généralisation du paramètre TEP, qu'ils ont appelé paramètre électronique métal-ligand (MELP), pour évaluer l'influence de la force de liaison entre le métal et le ligand sur la structure électronique globale de la molécule. Malgré les améliorations obtenues, les deux études restent toutefois basées sur la méthode de Tolman et certaines des limitations persistent.

### **3.1.2. Effet stérique**

Par ailleurs, il s'avère que pour les ligands phosphines l'encombrement stérique peut affecter les facteurs électroniques.<sup>23</sup> C'est pour cette raison que Tolman s'était aussi intéressé à la mesure de l'effet stérique des ligands phosphines dans les complexes  $\text{PR}_3\text{Ni}(\text{CO})_3$ . Il introduit alors la mesure de l'angle de cône qu'il définit comme étant l'angle du sommet d'un cône cylindrique dont l'origine est à 2.28 Å du centre de l'atome de phosphore et dont les côtés touchent tout juste la surface de van der Waals des atomes extérieurs des substituants organiques (Schéma 1.3). Plus la taille du ligand est grande, plus l'interaction entre le ligand et le métal augmente.



**Schéma 1.3.** Angle de Tolman ( $\theta$ )<sup>23</sup>. (a) complexe avec ligand phosphine symétrique. (b) complexe avec ligand phosphine asymétrique.

Cette approximation est faite dans le cas d'un ligand phosphine symétrique (Schéma 1.3.a). Pour des ligands asymétriques (Schéma 1.3.b) l'équation 1.2 est utilisée, où  $\theta_i$  correspond à l'angle de cône respectif à chaque ligand.

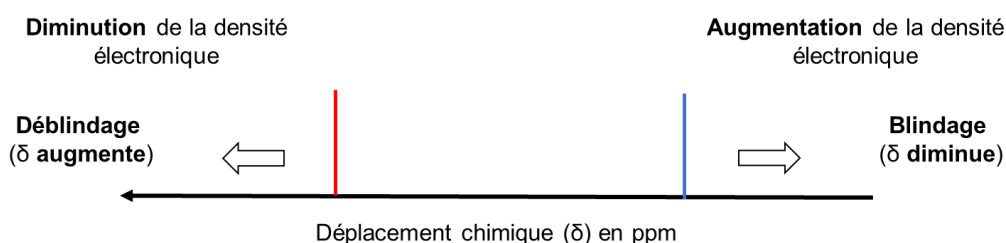
$$\Theta = \frac{2}{3} \sum_{i=1}^3 \frac{\theta_i}{2} \quad (1.2)$$

Les ligands phosphines tertiaires sont généralement classés à l'aide de ce paramètre, mais avec le développement récent de ligands à la structure plus complexe, tels que les ligands bidentés et les carbènes N-hétérocycliques (NHC), le calcul des paramètres stériques à l'aide du modèle de Tolman s'est avéré difficile et parfois peu pertinent. Afin d'y remédier, un autre modèle a été proposé spécifiquement pour les ligands NHC, basé sur le calcul du "*percent buried volume*" ( $\% V_{\text{bur}}$ ).<sup>24</sup> Le  $\% V_{\text{bur}}$  est défini comme le pourcentage du volume total d'une sphère occupé par le ligand et peut être calculé à partir de données cristallographiques en utilisant le logiciel SambVca<sup>25</sup>. Initialement développé pour les ligands NHC dans des complexes de ruthénium<sup>26</sup>, d'iridium<sup>27</sup>, de palladium<sup>28</sup>, de rhodium<sup>29</sup>, de nickel<sup>30</sup>, d'or<sup>31</sup> et d'argent<sup>32</sup>, le modèle du "*percent buried volume*" peut être étendu à de nombreux autres types de ligands utilisés en chimie de coordination.

### 3.2. Mesure des effets électroniques de ligand par résonance magnétique nucléaire (RMN)

Depuis Tolman, d'autres approches expérimentales ont été utilisées pour l'estimation des effets électroniques de ligand, telle que la résonance magnétique nucléaire (RMN).<sup>33,34</sup> Cette technique

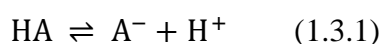
a l'avantage d'être très présente et accessible en laboratoire et est utilisée depuis longtemps dans la mesure d'effets électroniques de ligand. Son principe repose sur les propriétés magnétiques des noyaux d'atomes tels que l'hydrogène ( $^1\text{H}$ ), le carbone ( $^{13}\text{C}$ ), l'azote ( $^{15}\text{N}$ ), etc... dont leur propriété de *spin* (i.e. moment cinétique propre d'une particule en rotation sur elle-même) donne lieu à un moment magnétique et les fait se comporter comme de petits aimants. L'énergie de ces moments magnétiques dépend de leur orientation par rapport à un champ magnétique statique appliqué ( $B_0$ ). L'interaction entre les noyaux atomiques et le champ magnétique appliqué provoque un déplacement des fréquences de résonance des noyaux des atomes dans une molécule. Ce déplacement est appelé déplacement chimique d'un noyau, exprimé en parties par million (ppm) et correspond à la différence entre la fréquence de résonance des noyaux et celle d'un étalon de référence. L'étalon pour le  $^1\text{H}$  et le  $^{13}\text{C}$  est le tétraméthylsilane,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  (TMS). L'écart de fréquence entre ces derniers augmente avec l'intensité du champ magnétique appliqué. Les atomes situés dans des régions plus électro-négatives ou plus proches des groupes fonctionnels dans la molécule ont un déplacement chimique important par rapport à ceux situés dans des régions moins électro-négatives ou plus éloignés des groupes fonctionnels. Ce phénomène est appelé blindage (Schéma 1.4).



**Schéma 1.4.** Effet de la densité électronique sur la RMN.

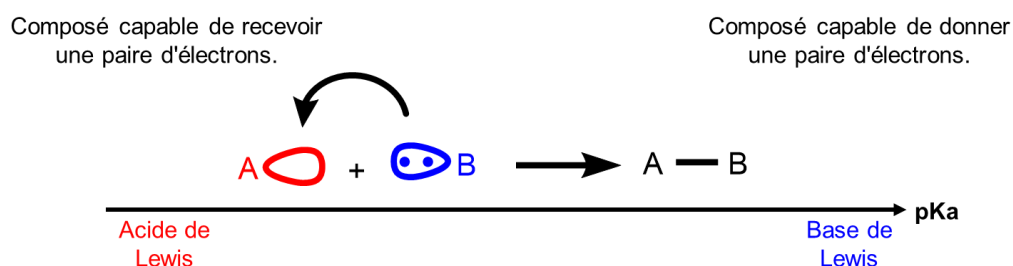
L'étude par RMN du  $^{95}\text{Mo}$ ,  $^{57}\text{Fe}$  et  $^{13}\text{C}$  sur des complexes organométalliques de type  $[(\text{Cp})\text{Mo}(\text{X})_n]^{35}$  ( $\text{X} = \text{CO}, \text{Br}, \text{Cl}$  et  $n = 1, 2$  et  $3$ ),  $[\text{Fe}(\text{Cp})(\text{SnPh}_3)(\text{CO})(\text{PR}_3)]^{36}$  et  $[\text{Pd}(\text{Br})_2(\text{NHC})\text{L}]^{37}$  ( $\text{NHC} = \text{N-carbène hétérocyclique}$  et  $\text{L} = \text{CN}, \text{NH}_2, \text{Et}, \text{Me}, \text{Ph}$  et  $\text{Cl}$ ) a été réalisée. Dans la famille des complexes à base de Pd, un paramètre électronique appelé HEP<sup>37</sup> (pour *Huynh Electronic Parameter*) a été mis au point. Il repose sur la mesure du déplacement chimique du  $^{13}\text{C}$  du carbène situé en position trans du ligand d'intérêt, qui sert de sonde pour cette mesure. Les résultats obtenus pour les différents types de complexes organométalliques ont montré que les ligands meilleurs électro-donneurs blindent les noyaux (petit déplacement chimique) et les ligands meilleurs électro-attracteurs le déblindent (grand déplacement chimique). L'étude RMN sur les complexes de fer a été combinée à des mesures en IR, une corrélation intéressante a été constatée et a permis de montrer qu'il était possible de distinguer

les contributions  $\sigma$  et  $\pi$  de ligands phosphine. Une autre étude a révélé qu'il était possible d'établir un classement relatif du caractère donneur d'une famille de ligands phosphines en étudiant, à l'aide de la RMN  $^{31}\text{P}$ , la constante de couplage qui permet d'évaluer l'interaction du noyau considéré avec les noyaux environnants, et notamment le métal, jusqu'à plusieurs liaisons de distances.<sup>38</sup> En effet, il a été constaté que les constantes de couplage respectives augmentent à mesure que les ligands deviennent plus attracteurs d'électrons. Bien que très pertinente, cette étude reste limitée aux ligands phosphorés et nécessite l'utilisation de métaux qui présentent des constantes de couplage visibles en RMN tels que le sélénium ou le platine.<sup>39</sup> Il arrive aussi que les mesures en RMN soient corrélées aux valeurs de  $\text{pK}_a$  des ligands libres.<sup>40,41</sup> Le  $\text{pK}_a$  en chimie se rapporte à la constante de dissociation acide,  $K_a$ , qui est une mesure quantitative, en solution, de la force d'un acide de Brønsted-Lowry à donner un ou plusieurs protons (équation 1.3).



$$\text{pK}_a = -\log_{10} K_a = -\log_{10} \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]} \quad (1.3.2)$$

En considérant les espèces comme étant des bases de Lewis (i.e. entité ayant une tendance à donner des électrons), le  $\text{pK}_a$  reflète directement la capacité de donation du ligand et est aisément manipulé par les chimistes (Schéma 1.5).

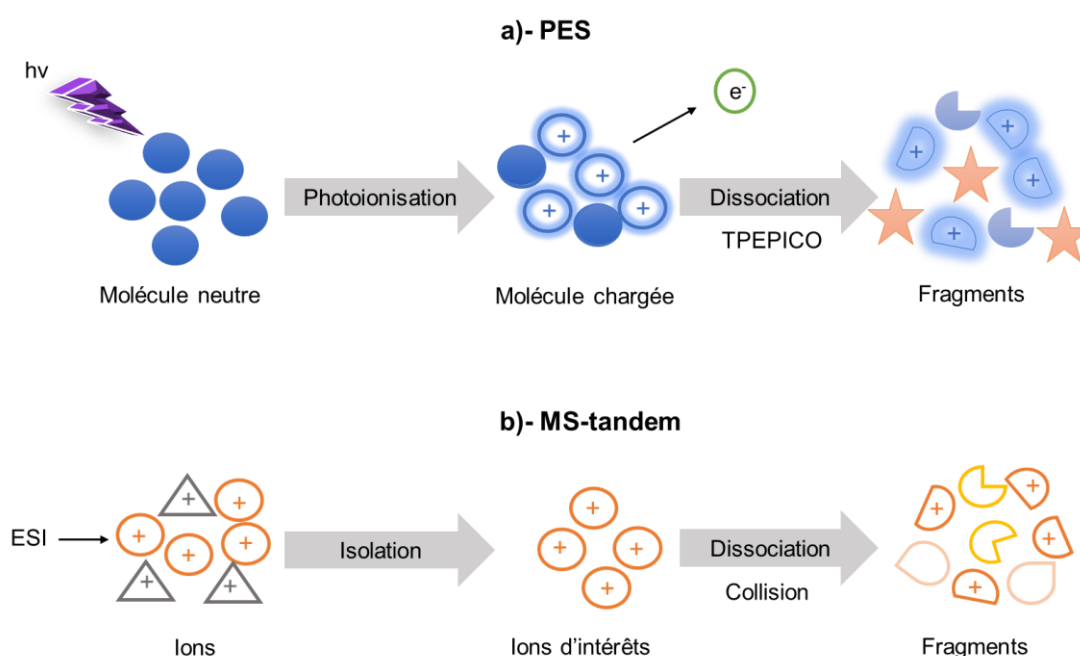


**Schéma 1.5.** Évaluation du caractère donneur d'un ligand par le  $\text{pK}_a$ .

Dans cette idée, il est intéressant de citer les travaux de Kurpik et al.<sup>42</sup> et Lewis et al.<sup>43</sup> où une large gamme de ligands pyridine fonctionnalisés a été utilisée pour synthétiser respectivement une variété de complexes de Pd(II) et de Pt(II) et où cette fonctionnalisation avec des groupes qui acceptent ou donnent des électrons a entraîné des changements significatifs dans les propriétés physicochimiques des composés. Ces changements ont été observés au niveau du déplacement chimique  $^1\text{H}$  des protons de ligand pyridine lors de la complexation, ce qui a montré une dépendance presque linéaire aux valeurs  $\text{pK}_a$  des pyridines libres.



Ces méthodes expérimentales (RMN et IR) utilisées pour étudier les interactions entre les métaux et les ligands présentent des avantages certains, mais elles ont également des limitations. Les descripteurs précédemment discutés (fréquence d'élongation et déplacement chimique) ne permettent pas de distinguer les effets donneurs  $\sigma$  et accepteurs  $\pi$  du ligand, ce qui peut limiter l'interprétation des résultats. Afin de mieux sonder les interactions métal-ligand, il est intéressant de réaliser des expériences en phase gazeuse. La spectroscopie de photoélectrons (PES) et la spectrométrie de masse par collisions (MS-tandem) sont deux techniques en phase gazeuse qui peuvent être utilisées pour mesurer l'effet électronique du ligand (Schéma. 1.6).

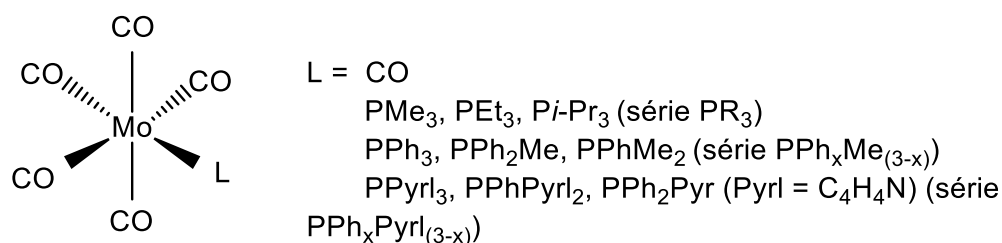


**Schéma 1.6.** Principe de la PES et MS-tandem.  $h\nu$  correspond à une ionisation par photon et ESI à une ionisation par source électrospray.

### 3.3. Mesure des effets électroniques de ligands par spectroscopie de photoélectrons (PES)

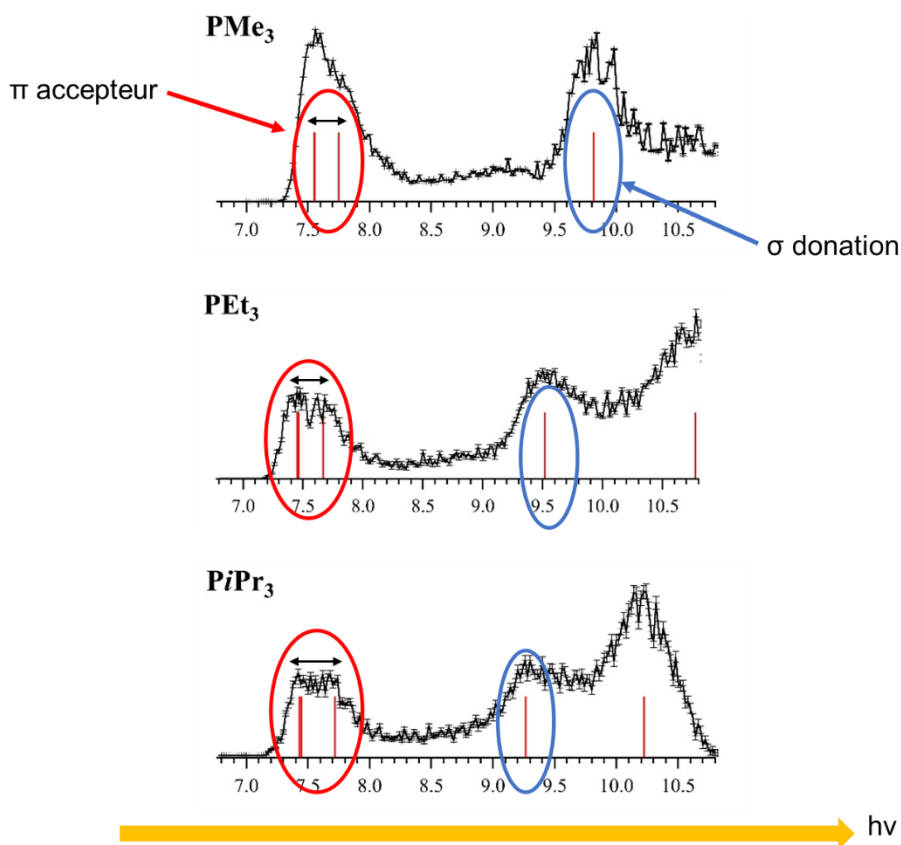
La spectroscopie de photoélectrons (PES) peut éventuellement permettre de différencier les effets donneurs  $\sigma$  et accepteurs  $\pi$ . En effet, cette approche permet de sonder la structure électronique d'un système en mesurant ses énergies d'ionisation corrélées aux différents niveaux d'énergie de la molécule et en fournissant une information directe sur les orbitales moléculaires du complexe et ainsi des effets donneurs  $\sigma$  et accepteurs  $\pi$  du ligand.<sup>44</sup> Dans les années 1970, Lichtenberger a été l'un des premiers à introduire cette méthode dans le domaine des métaux de transition.<sup>45-48</sup> De nombreuses données spectroscopiques ont pu être collectées par cette approche sur des

complexes organométalliques de type  $\text{CpM}(\text{CO})_3$  ou  $\text{CpM}(\text{CO})_2\text{R}$  avec  $\text{M} : \text{W}, \text{Mn}, \text{Fe}$  et  $\text{Mo}$ ,  $\text{Cp}$  : cyclopentadiényl et  $\text{R}$  un ligand organique. Dans le cadre d'un projet de recherche collaboratif impliquant mon équipe, une étude récente a été réalisée sur l'évaluation des effets électroniques de ligands phosphines sur des complexes de molybdène de type  $\text{LMo}(\text{CO})_5$  (Schéma 1.7) par PES en utilisant le rayonnement synchrotron (RS).<sup>49</sup>



**Schéma 1.7.** Structures des complexes  $\text{LMo}(\text{CO})_5$  étudiés.<sup>49</sup>

L'attribution des effets donneurs  $\sigma$  et accepteurs  $\pi$  a été réalisée en fonction de la position des bandes électroniques observées dans les spectres enregistrés, avec un appui théorique. Pour la série de ligands  $\text{PR}_3$  (avec  $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$  et  $i\text{Pr}_3$ ) des conclusions intéressantes ont été tirées au niveau des spectres. En effet, les décalages relatifs mesurés entre les positions des bandes expérimentales observées, pour chaque complexe de cette série, ont été exploités et ont permis l'évaluation de l'effet  $\pi$  accepteur du ligand ainsi que son effet  $\sigma$  donneur (Schéma. 1.8).



**Schéma 1.8.** Spectres de photoélectrons de complexes organométalliques de Mo permettant la distinction entre l'effet  $\pi$  accepteur et  $\sigma$  donneur.<sup>49</sup>

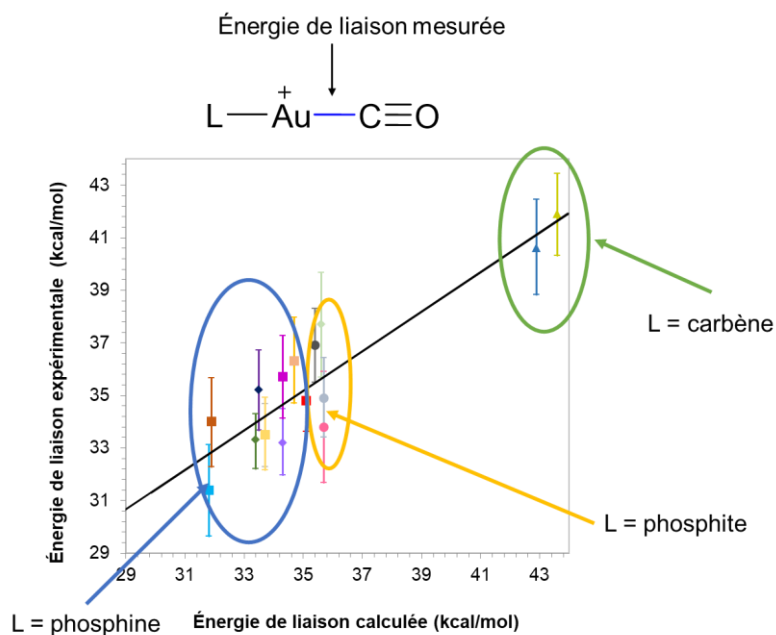
La deuxième série de ligands  $\text{PPh}_x\text{Me}_{(3-x)}$  ( $0 < x < 3$ ), a montré des résultats assez similaires à la première. La dernière série de ligands  $\text{PPh}_x\text{Pyr1}_{(3-x)}$  ( $0 < x < 3$ ), a révélé les limites de la technique expérimentale utilisée car les orbitales impliquées dans l'ionisation sont très nombreuses et présentent des caractères mixtes (orbitale d du métal + orbitale p du ligand) ce qui rend l'attribution des effets électroniques très difficile et ne permet plus de distinguer expérimentalement les contributions  $\sigma$  donneur et  $\pi$  accepteur des ligands. Il est intéressant de noter que la distribution angulaire de photoélectrons peut être utilisée pour aider dans l'attribution des bandes électroniques car l'anisotropie de cette dernière, définie par un simple paramètre nommé «  $\beta$  », dépend de la nature de l'orbitale et de l'énergie du photoélectron.<sup>44</sup> Néanmoins, sa détermination demande des statistiques sur les données que nous n'avons pas pu obtenir sur mes expériences, ainsi qu'un savoir-faire théorique que nous n'avons pas dans le groupe. Par conséquent, cela n'a pas été exploité dans cette thèse.

### 3.4. Mesure des effets électroniques des ligands par spectrométrie de masse

Dans un article de Révész et al.<sup>50</sup> sur des complexes organométalliques de type  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{CX}$ ,  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ), les effets électroniques de ligands ont été explorés par la mesure d'énergie de

dissociation de liaison en utilisant la spectroscopie de coïncidence d'électrons de seuil et d'ions (TPEPICO). Les résultats ont révélé que la dissociation de l'ion  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{CX}^+$  se produit par une perte successive de CO et de CX. De plus, les énergies de liaison Mn-CX ont démontré que les ligands CX sont plus fortement liés au centre métallique que le ligand CO. Une comparaison entre les complexes  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{CSe}$ ,  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{CS}$  et  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  a également montré une variation de stabilité : le complexe  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{CSe}$  étant le plus stable, suivi par  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{CS}$ , et enfin  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ .

Comme autre approche en phase gazeuse qui a été utilisée pour mesurer les effets électroniques de ligands, on peut citer la spectrométrie de masse par collision (MS-tandem). En 2018, Gatineau et al.<sup>51</sup> ont procédé à des mesures d'énergie de dissociation sur des complexes d'Au(I) de type  $[\text{L-Au-CO}]^+$  pour 16 ligands (L) différents, de type phosphine, phosphite et carbène. Ces complexes ont été formés *in situ* et ont permis d'évaluer l'influence des ligands sur la force de liaison. Les conclusions qui ont été tirées indiquent que moins le ligand phosphine est riche en électrons, plus la liaison Au-CO est renforcée, aucune grande différence de BDE n'a été observée entre les phosphines et les phosphites et les ligands carbènes ont quant à eux montré une stabilisation plus importante de la liaison Au-CO par rapport aux complexes contenant du phosphore. Ainsi, la différence relative de BDE (Au-CO) entre les complexes  $[\text{L-Au-CO}]^+$  semble être un bon descripteur pour classer les ligands en fonction de leurs propriétés électroniques globales (Schéma. 1.9).



**Schéma 1.9.** Classement relatif des ligands carbène, phosphine et phosphite par mesure d'énergie de dissociation de liaison.<sup>51</sup>

## **4. Apport de cette thèse à la mesure des effets électroniques des ligands**

Mon projet de thèse s'inscrit également dans le contexte de l'évaluation de méthodes en phase gazeuse pour mesurer les effets électroniques de ligands. Après que les performances de ces méthodes aient été évaluées sur des systèmes modèles déjà bien décrits dans la littérature, j'ai poursuivi ce projet, en collaboration avec des équipes en chimie organométallique, sur des systèmes organométalliques mis au point pour des réactions catalytiques. L'objectif principal était alors d'évaluer les effets électroniques des ligands dans ces systèmes complexes par les méthodes en phase gaz, citées précédemment, d'une manière qui aurait été utile aux chimistes travaillant dans le domaine de la catalyse. Par ailleurs, l'interprétation des résultats obtenus par ces approches est souvent très complexe et doit nécessairement être appuyée par des méthodes de calculs théoriques. Par exemple, l'interprétation des spectres de photoélectrons dans le cas des complexes de Mo n'aurait pas été possible sans l'appui de la théorie (traits rouges dans le Schéma 1.8). Ainsi, des calculs d'optimisation de structures électroniques et des modèles théoriques de description de liaisons sont réalisés<sup>52</sup> et sont complémentaires aux données expérimentales. Les expériences en phase gazeuse présentent plusieurs avantages pour les calculs théoriques. La phase gazeuse est un environnement moins complexe que les milieux liquides et qui n'admet pas les interactions entre les molécules. Ceci permet d'utiliser des niveaux de calculs poussés et précis.

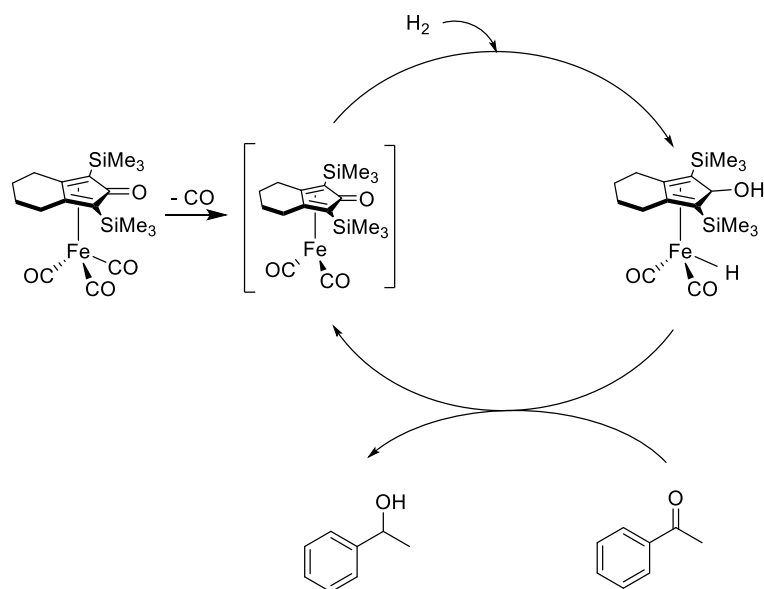
Les résultats obtenus dans cette thèse ont montré une corrélation entre les mesures en phase gazeuse et la réactivité des composés catalytiques en phase condensée, ce qui suggérerait que les interactions intermoléculaires, y compris avec le solvant, n'ont pas d'effets importants sur la structure électronique et la stabilité du complexe. Il reste toutefois possible d'avoir l'information sur l'effet de solvant en phase gazeuse en réalisant une solvataion contrôlée. Cette approche a déjà été effectuée sur des acides aminés où cette fois-ci le solvant a montré un effet stabilisant sur les acides aminés<sup>53-55</sup> et sur des complexes organométalliques de platine où il a été constaté que la réactivité en phase gazeuse reflète celle en solution.<sup>56</sup>

### **4.1. Mesure des effets électroniques des ligands dans des complexes organométalliques de fer par spectrométrie de masse couplée à la spectroscopie de photoélectrons de seuil et au rayonnement synchrotron**

L'équipe du Pr. Jean-Luc Renaud à l'université de Caen développe des complexes organométalliques de fer à base de ligands CO et d'un ligand cyclopentadiénone différemment

substitué. Ces complexes sont utilisés comme catalyseurs dans des réactions de réduction de liaisons polarisées (cétones, aldéhydes, imines) sous pression d'hydrogène<sup>57-60</sup> et des réactions d'alkylation par auto-transfert d'hydrogène.<sup>61-63</sup> Ces derniers ont suscité un intérêt dans le cadre de cette étude car ils portent des ligands CO, qui dans le contexte de l'effet de ligands sont considérés comme ligands thermomètres. Par l'effet de rétro-donation du métal vers le CO, l'effet électronique du ligand (L) sur le métal (M) se reflète sur la force de la liaison M-CO, ce qui représente une mesure indirecte de l'effet de ligand L. De plus, le fer tient une place de choix dans le domaine de la catalyse homogène et participe à un large panel de réactions chimiques dans le domaine de la chimie de coordination<sup>64</sup> en raison de son abondance naturelle, ce qui le rend accessible et beaucoup moins cher que les métaux nobles. Il est aussi moins toxique que d'autres métaux de par sa présence dans de nombreux systèmes biologiques. Ainsi, il permet une catalyse plus respectueuse de l'environnement. Il est aussi utilisé dans le domaine de la chimiothérapie, vu qu'il est impliqué dans le transport de l'oxygène aux tissus et dans plusieurs processus d'oxydation dans la cellule.<sup>4</sup>

Les complexes synthétisés par le groupe Renaud sont inspirés du catalyseur de type Knölker<sup>65,66</sup> (Schéma 1.10). Leur forme pré-catalytique  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  est stable à l'air et à l'humidité, toutefois les ligands CO qu'ils portent sont thermolabiles, ce qui rend ces complexes réactifs dès qu'ils sont activés. Leur activation repose sur leur capacité à perdre un seul CO et leur réactivité repose sur leur efficacité à capter une molécule de dihydrogène ( $\text{H}_2$ ), de manière à ce qu'une rupture hétérolytique de la molécule  $\text{H}_2$  en un hydruure porté par le métal et un proton porté par le ligand s'effectue (Schéma 1.10). Dans ce cycle, le fer passe d'un état d'oxydation 0 à +II.



**Schéma 1.10.** Formation de l'espèce active par la perte d'un CO et la rupture hétérolytique d'une molécule de dihydrogène. Le complexe de fer présenté correspond à celui de Knölker.

Plus le ligand L sera donneur d'électrons, moins le CO sera labile en raison de l'effet rétro-donneur important exercé par le fer sur le CO. Cependant, un ligand donneur apportera suffisamment de densité électronique au métal pour rompre la liaison H<sub>2</sub>, connue pour être solide (436 kJ/mol). Par ailleurs, une fois que l'espèce catalytique est formée, il est essentiel que celle-ci soit suffisamment stable pour ne pas se dégrader et se régénérer dans le cycle. Cela signifie que la liaison entre le fer et le deuxième CO doit être forte. Les travaux du groupe Renaud ont montré que la variation des substituants sur le motif cyclopentadiénone (L) contrôle l'activité catalytique du complexe de fer. En d'autres termes, chaque complexe catalytique a une activité différente en fonction de ses substituants. Est-il alors possible d'estimer ces effets en utilisant les outils en phase gazeuse mentionnés plus haut ? Et est-il possible de classer ces ligands en fonction de leurs effets ?

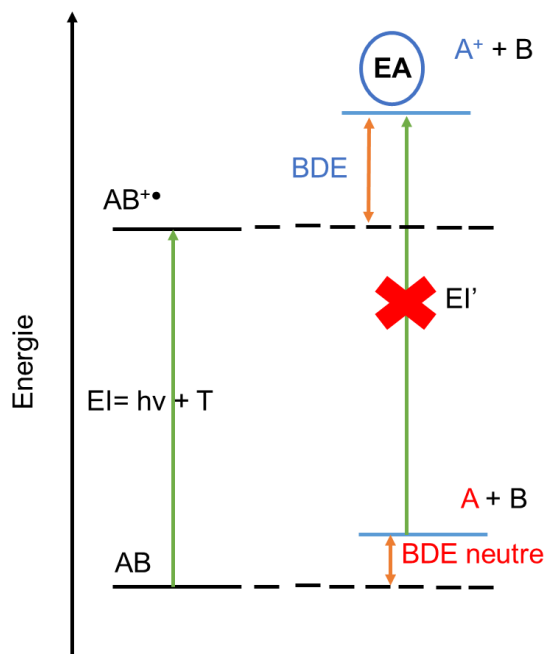
Afin de répondre à ces interrogations, les complexes LFe(CO)<sub>3</sub> ont fait l'objet d'expériences sur la ligne de lumière DESIRS<sup>67</sup> du centre synchrotron SOLEIL. Sur cette ligne, le rayonnement synchrotron continu et ajustable est couplé à des techniques de mesure en coïncidences d'électrons et d'ions (PEPICO),<sup>68</sup> ce qui rend cet outil très puissant pour accéder à la structure électronique des complexes par spectroscopie de photoélectrons en filtrant les impuretés, et donne également accès aux informations sur la fragmentation de l'ion correspondant en fonction de son énergie interne. De la même manière que pour les complexes de Mo mentionnés plus haut, les énergies d'ionisation respectives à chaque complexe de fer ont pu être déterminées à partir

des spectres de photoélectrons. Néanmoins, l'attribution des bandes observées s'est montrée complexe en raison d'une congestion des orbitales impliquées dans l'ionisation.

En outre, la spectrométrie de masse couplée au rayonnement synchrotron a été utilisée pour étudier la dissociation de systèmes organométalliques par la technique des coïncidences d'électrons de seuil et d'ions (TPEPICO).<sup>69-71</sup> Pour ce faire, l'intensité relative des ions d'intérêt a été représentée sur des spectres de fragmentation (BDs) en fonction de l'énergie interne de l'ion ( $h\nu - EC_{(e^-)}$ ), à partir desquels les énergies critiques ( $E_0$ ) (i.e. les seuils d'énergie de dissociation) respectives aux pertes successives de CO dans les complexes cationiques ont été déterminées. Pour les complexes de fer neutres, le ligand CO n'a pas juste été une sonde, sa dissociation est importante car elle permet la formation de l'espèce active et donc son énergie de dissociation indique la facilité avec laquelle cette espèce active peut être formée. Ces  $E_0$  ne peuvent pas être directement extraites des diagrammes en raison d'effets thermiques et cinétiques. Il est alors nécessaire de modéliser les courbes de fragmentations en utilisant un modèle statistique.<sup>72</sup> Dans cette étude, le modèle Rice–Ramsperger–Kassel–Marcus<sup>73-77</sup> (RRKM) a été utilisé via le logiciel *MassKinetics*.<sup>78</sup> Une fois les courbes modélisées, les énergies nécessaires à la dissociation ( $E_0$ ) peuvent en être extraites et utilisées comme descripteur de l'effet de ligand.

Les mesures expérimentales ont été effectuées sur des espèces cationiques, bien que le cycle catalytique implique des espèces neutres. Une façon d'accéder à l'entité neutre est l'utilisation du cycle de Born-Haber, qui est une méthode d'analyse des énergies de réaction dans un cycle impliquant la formation d'un composé ionique à partir de la réaction d'un métal avec un autre élément non métallique<sup>71</sup> (Schéma 1.11). Cependant, pour les complexes  $LFe(CO)_3$ , l'espèce catalytiquement active (qui correspond à la perte d'un CO) ne peut pas être isolée et caractérisée. Ainsi, l'ionisation de cette dernière pour compléter le cycle de Born-Haber et accéder à l'énergie d'ionisation du fragment et à l'énergie de dissociation (BDE) dans le complexe neutre n'est pas possible. Par ailleurs, une corrélation très satisfaisante entre les mesures expérimentales et les calculs théoriques effectués sur le cation a été constatée. Ceci confirme la fiabilité de la méthode théorique employée et permet d'utiliser les valeurs de BDE calculées sur les complexes  $[LFe(CO)_3]$  neutres pour arriver à discuter d'une corrélation entre les propriétés physico-chimiques de ces derniers et leur réactivité en catalyse.





**Schéma 1.11.** Cycle de Born-Haber à travers l'ionisation.

#### 4.2. Mesure des effets électroniques des ligands dans des complexes organométalliques d'or par spectrométrie de masse par collision (MS-tandem)

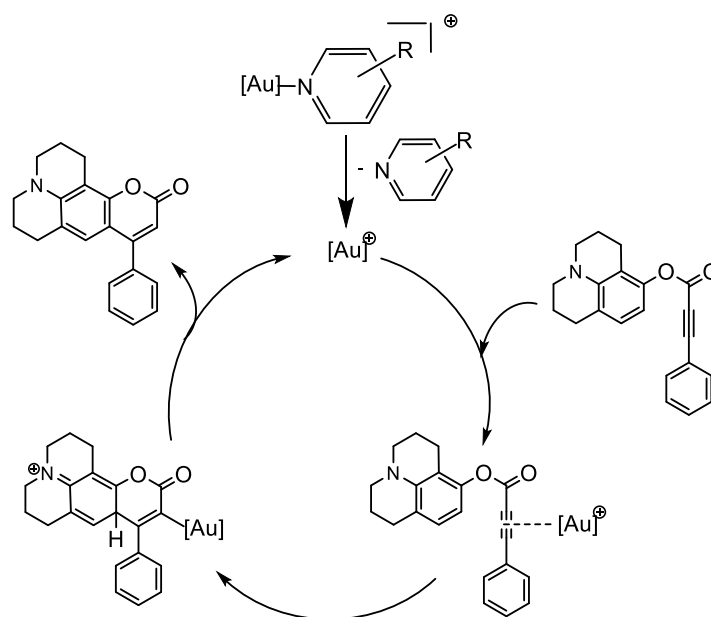
Une deuxième partie de ma thèse a porté sur des complexes organométalliques d'Au(III) pour lesquels la mesure des énergies de dissociation a été réalisée par spectrométrie de masse par collision. L'or est connu pour être un métal noble, inaltérable et rarement disponible sous forme native. Sous forme cationique (Au(I) et Au(III)), il a révélé un grand intérêt dans le domaine de la catalyse organométallique<sup>1</sup> et aussi dans le domaine de la biochimie.<sup>4</sup> En effet, les complexes organométalliques d'or dans les états d'oxydation +I et +III se sont révélés particulièrement prometteurs et efficaces comme agents anticancéreux.<sup>79</sup>

Dans l'objectif d'étendre les mesures d'effets de ligands à une plus grande variété de types de complexes, trois familles différentes de complexes organométalliques d'Au(III), ont été synthétisées par notre collaborateur le Dr. Benoit Bertrand de l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire. Dans chaque famille, le complexe porte un ligand pyridine différemment substitué, allant d'une pyridine plus électro-donneuse à une pyridine moins électro-donneuse, classées selon leur valeur de  $pK_a$  qui décrit la capacité de donation de la pyridine libre. Ces complexes ont ensuite fait l'objet de mesures expérimentales par spectrométrie de masse par collision, où les systèmes sont activés par Higher-energy Collision Dissociation<sup>80,81</sup> (HCD), dans le but d'obtenir leur taux de fragmentation et de répondre à nos interrogations quant à l'influence des

ligands sur la réactivité des systèmes. Les mesures, ici, ciblent directement la liaison métal-ligand (i.e. métal-pyridine) contrairement à ce qui a été effectué précédemment en utilisant le ligand thermomètre CO. Une mesure directe de l'effet de ligand est alors réalisée.

Comme pour les complexes de fer, des diagrammes de fragmentations ont été enregistrés et à partir desquels les énergies critiques ( $E_0$ ) peuvent être déterminées en utilisant le modèle cinétique RRKM. Ces énergies permettraient de voir si les pyridines supposées être les plus électro-donneuses forment de fortes liaisons Au(III)-pyridine.

Dans ce projet, les complexes organométalliques d'Au(III) ont été utilisés en tant que catalyseurs dans des réactions d'hydroarylation intramoléculaire d'alcyne. Le cycle catalytique proposé est présenté en Schéma 1.12. Ce dernier montre deux étapes limitantes, la formation de l'espèce active correspondant à la perte du ligand pyridine et l'activation de la triple liaison par le catalyseur ( $[Au]^+$ ).



**Schéma 1.12.** Cycle catalytique proposé pour la réaction d'hydroarylation intramoléculaire<sup>82,83</sup>.

Les taux de conversion du réactif obtenus par RMN du proton en fonction des substituants de la pyridine sont comparés aux mesures expérimentales d'énergie critique ( $E_0$ ) afin d'évaluer si l'effet donneur du ligand pyridine peut être relié à l'efficacité d'une réaction catalytique. Des corrélations intéressantes ont été observées, mettant en évidence que les énergies critiques des différents composés sont représentatives de la tendance attendue en termes de réactivité. En effet, le complexe présentant le taux de conversion le plus élevé montre  $E_0$  la plus faible, tandis que le complexe avec le taux de conversion le plus bas présente  $E_0$  le plus élevée.

## 5. Développement du manuscrit

En résumé, mon projet de thèse a eu pour but de répondre à plusieurs questions : est-il possible d'évaluer les effets électroniques d'un ligand sur la réactivité d'un complexe organométallique en utilisant des outils en phase gazeuse ? Peut-on classer les ligands selon leurs effets ? Et est-il possible de trouver un descripteur accessible à la communauté de la catalyse pour caractériser ces effets ?

Afin d'y répondre, j'ai utilisé deux approches expérimentales en phase gazeuse (la spectrométrie de masse couplée à la spectroscopie de coïncidence de photoélectrons de seuil (TPEPICO) et la spectrométrie de masse par collisions), des approches de calculs théoriques complémentaires et la modélisation cinétique RRKM. Mon manuscrit de thèse est structuré comme suit, le chapitre 2 explique en détail les techniques expérimentales employées ainsi que les calculs théoriques réalisés. Le chapitre 3 se concentre sur la modélisation cinétique, j'y introduis le concept d'une réaction unimoléculaire et traite des différents paramètres qui influencent la constante de vitesse unimoléculaire. Dans le chapitre 4 et 5, je présente et discute mes résultats sur les complexes organométalliques de fer et d'or étudiés. Enfin je clôture ce manuscrit par une conclusion générale et les perspectives du projet.

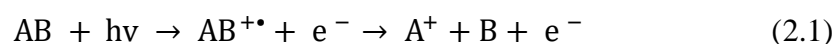
## *Chapitre II. Méthodologies*



Dans ce chapitre, deux méthodes expérimentales complémentaires sont présentées. Chacune a été associée à une famille de complexes organométalliques en particulier. La spectroscopie de photoélectrons couplée à la spectrométrie de masse et au rayonnement synchrotron a été appliquée sur les complexes organométalliques de fer et la spectrométrie de masse par collision (MS-tandem) a été utilisée pour les complexes organométalliques d'or. Les objectifs que nous souhaitons atteindre dans cette étude sont d'essayer d'évaluer les effets électroniques que le ligand peut avoir dans un complexe organométallique d'un point de vue moléculaire (par interactions orbitales et énergétiques), et d'essayer de corrélérer ces propriétés physico-chimiques à la réactivité des complexes.

## 1. Spectroscopie de photoélectrons

Lors de l'interaction d'un rayonnement lumineux avec une molécule, cette dernière absorbe un photon. Si l'énergie du photon ( $h\nu$ ) absorbé est supérieure au seuil d'ionisation de la molécule, une éjection d'électron se produit. Ce processus est appelé photoionisation (Schéma 1.6. a). Dans le cadre de ma thèse, la spectroscopie en phase gazeuse dans le domaine du vide ultra-violet (VUV) a été employée. Après l'irradiation et l'absorption d'un photon VUV, les processus de relaxation possibles pour la molécule sont : la photoionisation et la photoionisation dissociative (équation 2.1).



Le processus de photoionisation, processus non résonnant, repose sur l'éjection d'un électron (dans ce cas un électron de valence) appelé photoélectron.<sup>44</sup> En 1905, Albert Einstein mit en évidence la loi photoélectrique (équation 2.2) qui indique que l'énergie cinétique (EC) qu'un électron acquiert est proportionnelle à l'énergie du photon incident,  $h\nu$ , moins l'énergie nécessaire à son ionisation.

$$EC = h\nu - EI_i \quad (2.2)$$

Où  $h$  correspond à la constante de Planck ( $h = 6,626 * 10^{-34} \frac{m^2kg}{s}$ ) et  $EI_i$  est l'énergie d'ionisation d'un électron d'une orbitale  $i$  de la molécule.

Le spectre de photoélectrons (PES) est un enregistrement du signal de photoélectrons détectés à une énergie fixe de photon, ce qui permet d'observer leur dispersion en énergie cinétique et d'obtenir les énergies d'ionisation de l'espèce (i.e. sa structure électronique). Chaque état électronique donne, dans le spectre, un groupe de pics qui correspond aux différentes possibilités d'excitation rovibrationnelles et électroniques dans le cation. La forme de la bande électronique

observée sur un spectre est donnée par le recouvrement entre la fonction d'onde vibrationnelle initiale et finale telle que montrée par le principe de Franck-Condon (voir chapitre II. 1.2), et par le profil rotationnel associé à chaque transition vibrationnelle.

Plus la taille du système étudié est importante, plus les spectres deviennent complexes car il y a plus d'orbitales moléculaires qui entrent en jeu dans le système initial (neutre) et dans le système final (ion). Dans une bande qui montre l'excitation de plusieurs modes vibrationnels, il arrive que la structure rovibrationnelle soit si complexe que les signaux individuels ne puissent pas être résolues et qu'un contour continu (une bande unique) soit observé.

Dans le cadre de ma thèse, l'enregistrement du PES à une énergie fixe a été réalisé les quelques fois où l'échantillon n'était pas stable dans le temps. Dans le spectromètre utilisé, la détection des électrons rapides est difficile et la résolution des spectres se dégrade avec leur énergie cinétique. Afin de minimiser le compromis entre résolution et signal et d'assurer 100% de transmission et d'obtenir une bonne résolution constante, d'autres approches ont été utilisées. Ces techniques sont définies un peu plus loin dans le chapitre (voir chapitre II. 2.2.6.C.).

La spectroscopie moléculaire est étroitement liée à la chimie quantique. En effet, l'analyse des spectres repose sur des approximations qui permettent de comprendre des phénomènes à l'échelle moléculaire. Certaines d'entre elles, importantes pour cette étude, sont décrites dans les paragraphes suivants.

## 1.1. Approximation de Born-Oppenheimer

La résolution de l'équation de Schrödinger (équation 2.3) n'est possible que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes monoélectroniques.

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.3)$$

Pour les systèmes polyélectroniques, l'approximation de Born-Oppenheimer est introduite pour résoudre l'équation de manière approchée.<sup>84</sup>

Cette approximation consiste à séparer la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde  $\Psi$  car l'éjection d'un électron est un phénomène très rapide en comparaison au mouvement des noyaux. De ce fait, l'énergie cinétique des noyaux peut être négligée et l'énergie de répulsion entre les noyaux est considérée comme constante.

Cette approximation est importante pour les études des structures électroniques car elle permet d'exprimer la fonction d'onde  $\Psi(r, R)$  sous forme de produit de fonctions électroniques  $\Psi_e(r, R)$  et nucléaires  $\Psi_N(R)$  avec  $r$  et  $R$  qui correspondent respectivement à l'ensemble des coordonnées électroniques et nucléaires.

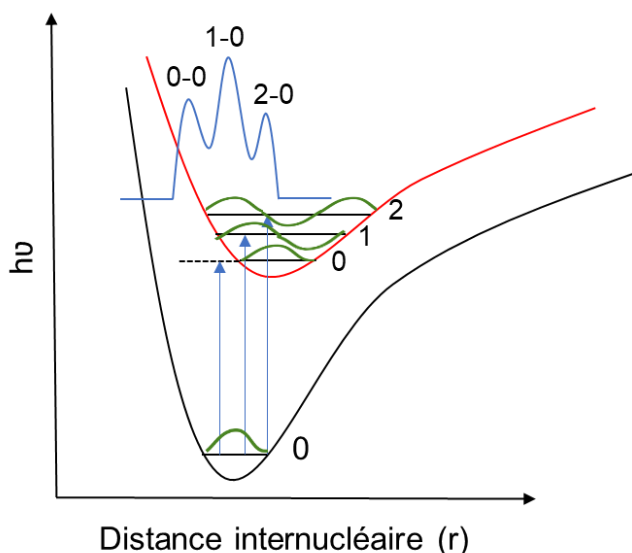
La résolution de l'équation 2.3 se réduit alors à la résolution de l'équation de Schrödinger électronique à une géométrie fixe R.

$$H_e \Psi_e(r, R) = E_e \Psi_e(r, R) \quad (2.4)$$

Avec  $E_e$  : énergie électronique.

## 1.2. Principe de Franck-Condon

Le principe de Franck-Condon<sup>85</sup> s'appuie sur l'approximation de Born-Oppenheimer et va au-delà<sup>84</sup>. En effet, il utilise la séparation de la fonction d'onde vibrationnelle  $\Psi_N(R)$  et électronique  $\Psi_e(r, R)$  et il néglige également la dépendance de  $\Psi_e(r, R)$  en coordonnées nucléaires R. De cette manière, l'intensité d'une transition dépend du recouvrement entre les fonctions d'ondes vibrationnelles des états initial et final. Par conséquent, les transitions vibrationnelles les plus intenses seront celles pour lesquelles la distance internucléaire (r) sera la même pour l'état initial et l'état final. Les facteurs de Franck-Condon (FFC) sont proportionnels à la probabilité de la transition considérée. Si le recouvrement entre les deux fonctions d'onde est maximal, la transition appelée verticale sera grande et correspondra au pic le plus intense du PES (Figure 2.1).



**Figure 2. 1.** Représentation schématique des courbes d'énergie potentielle d'une molécule neutre et de l'ion correspondant, illustrant le principe de Franck-Condon. Les bandes bleues résultent des facteurs Franck-Condon entre les différents états électroniques vibrationnels de la molécule neutre et de l'ion concerné.<sup>86</sup>

Dans le cadre de cette étude, le calcul des FFC n'a pas été réalisé en raison de la grande taille des complexes organométalliques étudiés. Cela entraîne une augmentation considérable du nombre



de transitions vibrationnelles à l'intérieure d'une bande électronique rendant l'attribution très complexe.

### 1.3. Energie d'ionisation

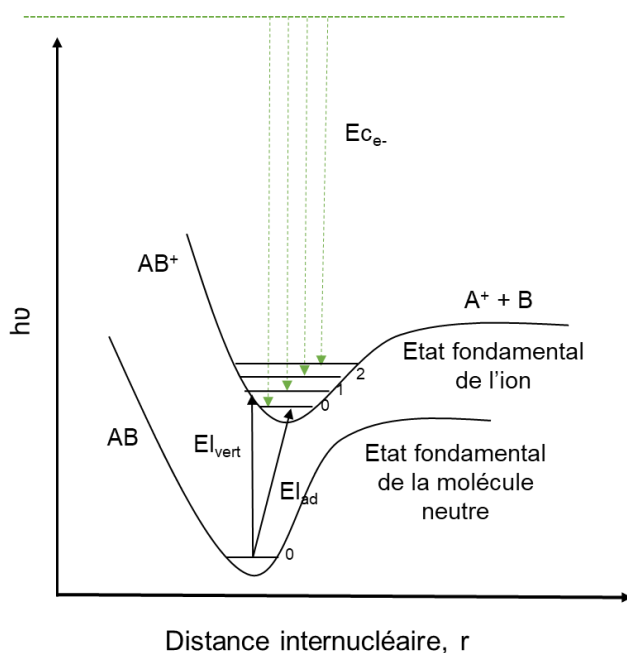
L'énergie d'ionisation (EI) correspond à l'énergie nécessaire pour arracher un électron d'un atome ou d'une molécule neutre en phase gazeuse, d'après l'équation 2.2 :

$$EI = h\nu - EC \quad (2.5)$$

Dans le domaine du VUV, nous nous intéressons aux électrons de valence impliqués dans l'ionisation.

L'ionisation est définie par les transitions de l'état fondamental d'une molécule neutre aux états ioniques et elle peut entraîner des changements dans la géométrie moléculaire. De ce fait, deux types de transitions sont possibles : verticale et adiabatique.

L'ionisation verticale est la transition verticale vers l'état « n » vibrationnel de l'ion qui a la même géométrie que la molécule neutre. L'énergie d'ionisation "verticale" ( $EI_{\text{vert}}$ ) est représentée par une ligne complètement verticale sur un diagramme d'énergie potentielle (voir Figure 2.2). Si la transition se fait vers l'état vibrationnel fondamental de l'ion ( $v'=0$ ), elle est appelée adiabatique et elle correspond à l'énergie minimale requise pour retirer un électron d'une molécule neutre ( $EI_{\text{ad}}$ ) (voir Figure 2.2).



**Figure 2. 2.** Courbes d'énergie potentielle d'une molécule diatomique AB dans son état fondamental et de son ion  $AB^+$  dans son état fondamental.

## 2. Le rayonnement synchrotron

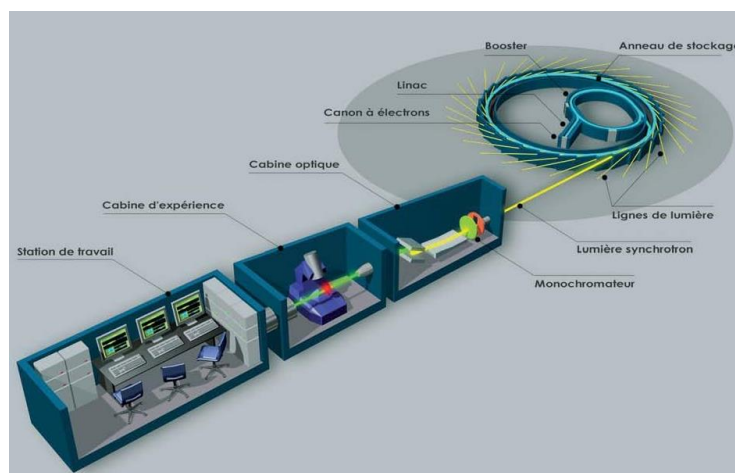
Afin d'accéder à leur structure électronique, les complexes organométalliques ont été étudiés par spectroscopie de photoélectrons en utilisant le rayonnement synchrotron (RS).

Les expériences de ma thèse se sont déroulées dans le centre synchrotron SOLEIL au niveau de la ligne de lumière DESIRS qui couvre le domaine du VUV (entre 5 et 40 eV).

### 2.1. Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du Lure (SOLEIL)

Le centre synchrotron SOLEIL a été créé en 2006 pour couvrir une large gamme d'énergie, allant de l'infrarouge (1 meV) aux rayons X durs (100 keV).

Cette infrastructure contient un anneau de stockage, plus précisément un anneau de stockage d'électrons. Les électrons sont d'abord émis à partir d'une cible ou pastille de métal (pas plus grosse que l'ongle du pouce), puis ils sont accélérés presque jusqu'à la vitesse de la lumière dans trois tunnels successifs. La Figure 2.3 montre les différents éléments qui composent le centre synchrotron SOLEIL.



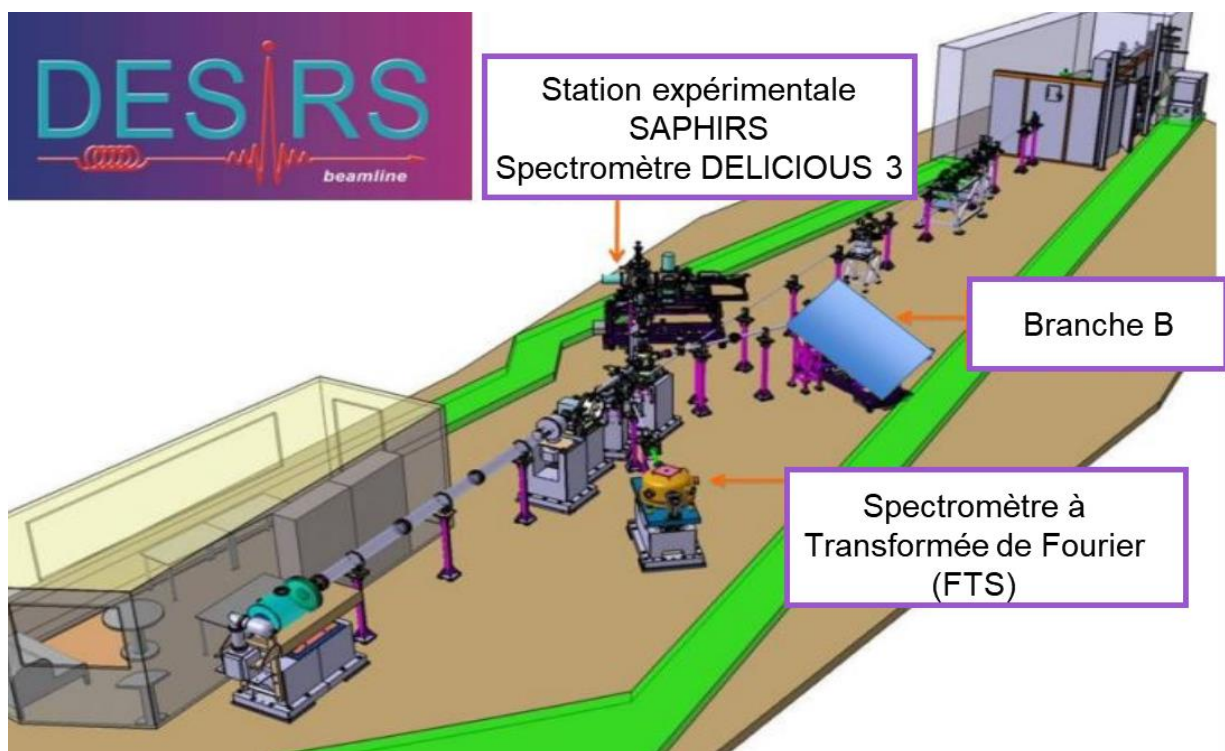
**Figure 2. 3.** Schéma des différents éléments du centre synchrotron SOLEIL, image tirée du site web de SOLEIL.<sup>87</sup>

Les électrons sont d'abord accélérés dans un accélérateur linéaire de 16 m de long appelé le « LINAC » où ils atteignent une énergie de 100 MeV. Ensuite le faisceau d'électrons est dirigé vers un second accélérateur mais cette fois circulaire appelé « BOOSTER » qui porte l'énergie des électrons à la valeur de fonctionnement de SOLEIL, c'est-à-dire 2.75 GeV. A ce niveau d'énergie, les électrons sont injectés dans l'anneau de stockage qui fait 354 m d'une façon automatique pour maintenir une quantité constante d'électrons et tournent pendant des heures. Dans cet anneau sont positionnés des dispositifs magnétiques tels que des dipôles (aimant de

courbure) ou des onduleurs ou wiggler (succession d'aimants alternés) qui dévient la trajectoire des électrons ou bien les font osciller. Cela produit le rayonnement « synchrotron », dont la trajectoire est tangentielle à celle des électrons. L'énergie perdue à chaque tour par les électrons en émettant le rayonnement, est compensée par des cavités radiofréquences dont le rôle est d'accélérer les électrons. Le rayonnement synchrotron produit est dirigé vers les stations expérimentales, dites lignes de lumières par des systèmes optiques.

## 2.2. Ligne de lumière DESIRS

DESIRS<sup>67</sup> (Dichroïsme et Spectroscopie par Interaction avec le Rayonnement Synchrotron) est une ligne de lumière à onduleur dans la gamme de l'ultra-violet sous vide (VUV) allant de 5 eV à 40 eV (250 nm – 30 nm) (Figure 2.4).



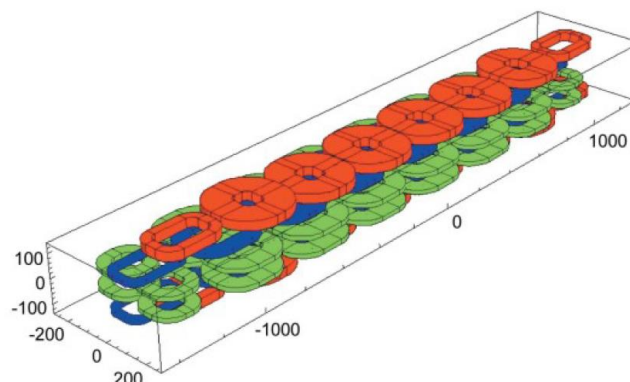
**Figure 2. 4.** Schéma de la ligne de lumière DESIRS montrant ses différents composants et ses branches, image tirée du site web de SOLEIL.<sup>87</sup>

Le rayonnement VUV ne se propage pas dans l'air en raison des transitions de bande Schumann-Runge (entre 200 et 170 nm) de l'oxygène moléculaire et ne montre pas d'optique de transmission au-delà de 11.2 eV (LiF). DESIRS est dédiée et optimisée pour l'étude de processus de photoionisation en couche de valence sur des échantillons en phase gazeuse tels que des radicaux, des biomolécules, des clusters, des nanoparticules (NPs) et via cette thèse, des organométalliques. Les principaux éléments qui constituent cette ligne de lumière sont l'onduleur

(source du rayonnement RS), un filtre à gaz qui permet de couper les harmoniques d'ordre supérieur dues à un large continuum de lumière blanche envoyée par l'onduleur où des interférences peuvent avoir lieu,<sup>88</sup> des miroirs de focalisations et un monochromateur (pour les branches monochromatisées) qui permet de filtrer la lumière blanche selon la longueur d'onde souhaitée. DESIRS se divise en trois branches expérimentales. Une branche latérale en lumière blanche équipée d'un spectromètre à transformée de Fourier (FTS) dédiée à la spectroscopie à haute résolution en absorption, et deux branches monochromatisées (branches A et B). La branche B est consacrée aux utilisateurs qui apportent leur propre chambre expérimentale, et récemment au couplage du faisceau de photon à un spectromètre de masse (ESI-MS-MS). La branche A, sur laquelle se sont déroulés les expériences de ma thèse, porte la station expérimentale SAPHIRS, équipée d'un spectromètre à double imageur à coïncidences électron/ion DELICIOUS III.<sup>68</sup> Une mesure du flux de photons permet de corriger les spectres finaux des fluctuations du flux pour garantir des intensités relatives, fiables sur toute la gamme de balayage.

### 2.2.1. L'onduleur HU640 / OPHELIE2

L'onduleur (OPHELIE) est le premier élément de la ligne car il est la source du rayonnement synchrotron. C'est un dispositif d'insertion électromagnétique (succession d'aimants) de 10 m de long (14 périodes de 64 cm et connecteurs), qui permet de produire différents types de polarisation dans la gamme énergétique de 5 à 40 eV. Il se compose de trois ensembles de bobines (horizontales et verticales) qui génèrent le champ magnétique. Après l'émission du RS par l'onduleur, il va croiser un ensemble de miroirs répartis à des emplacements différents pour permettre la mise en forme du faisceau de photon.

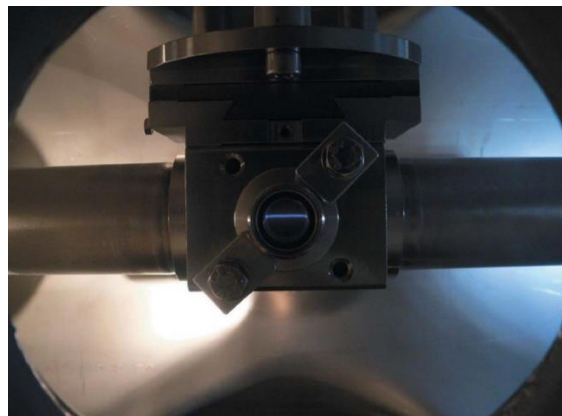


**Figure 2. 5.** Partie de l'onduleur (3 périodes sur 14) à polarisation variable HU640 (OPHELIE2). Trois jeux de bobines sont montrés : champ magnétique horizontal (verte) et verticaux (bleu/rouge) à déphasage variable. Les dimensions sont en mm. L'image est tirée de la référence.<sup>67</sup>

### 2.2.2. Le filtre à gaz

Le filtre à gaz se situe à 8 m en aval de la première paire de miroirs de focalisation et en amont des branches expérimentales (sur la branche commune). Il est localisé à ce niveau dans le but de couper les harmoniques d'ordre supérieur<sup>88</sup> générées par l'onduleur. Selon la loi de Beer-Lambert reliant l'atténuation du flux de photon au milieu qu'il traverse, la densité de colonne du filtre à gaz est suffisamment élevée pour supprimer les harmoniques de l'onduleur par quatre à cinq ordres de grandeur.<sup>67,88</sup> Ainsi, la cellule de gaz est remplie avec différents gaz rares (Ne, Kr, Ar ou Xe) qui correspondent à différentes énergies d'ionisation (EIs), avec des pressions pouvant aller jusqu'à 0.5 mbar.

Ces gaz vont absorber tous les photons dont l'énergie est supérieure à leur énergie d'ionisation, ce qui permet la production d'un rayonnement sans harmoniques de  $EI(gaz)/2$  à  $EI(gaz)$ . Au-dessus de 21.6 eV, il n'est plus nécessaire de supprimer les harmoniques dans le filtre à gaz car le réseau ne transmet plus de photons au-delà de 42 eV. En dessous de 6 eV (i.e.  $EI(Xe)/2$ ), le filtre à gaz est 100% transparent. Dans ce cas on utilise à la place une fenêtre en  $MgF_2$  qui absorbe au-delà de 10.5 eV ( $EI(MgF_2) = 10.5$  eV). L'utilisation du filtre à gaz permet aussi la suppression de la contribution des gaz porteurs utilisés lors de la vaporisation des composés. En dessous de leurs valeurs d'énergie d'ionisation, les gaz rares peuvent également absorber les photons à des énergies discrètes correspondant à des transitions atomiques, produisant ainsi des raies d'absorption dans les spectres finaux. Ces dernières peuvent être utilisées comme calibrant de l'échelle d'énergie. La Figure 2.6 représente une image du filtre à gaz, contenant du Xe.



**Figure 2. 6.** Plasma de gaz rare allumé par le faisceau de rayonnement synchrotron blanc de l'onduleur et observé dans la section centrale du filtre à gaz rempli de Xe à travers le hublot d'observation, image tirée de la référence.<sup>67</sup>

### 2.2.3. Le monochromateur

Le monochromateur permet d'obtenir une lumière monochromatique à partir d'un faisceau blanc initial. Cela se fait par sélection d'une gamme étroite de longueurs d'ondes à partir d'un phénomène de dispersion de la lumière par un prisme ou un phénomène de diffraction par un réseau ou un cristal.

La ligne de lumière DESIRS utilise un monochromateur à incidence normale (NIM) de type « Eagle-off-plane » de distance focale de 6.65 m, localisé après les miroirs de focalisation (M3 et M4). Le NIM se compose de deux parties (fentes et réseaux). Quatre réseaux sont installés et peuvent être utilisés selon l'expérience. Deux réseaux à haute résolution dotés de 2400 et 4300 traits/mm et deux autres réseaux à basse résolution dotés de 200 et 400 traits/mm, sont utilisés pour les expériences à haut flux et résolution modérée. Le compromis flux/résolution peut ainsi être ajusté en jouant sur l'ouverture des fentes et le réseau.

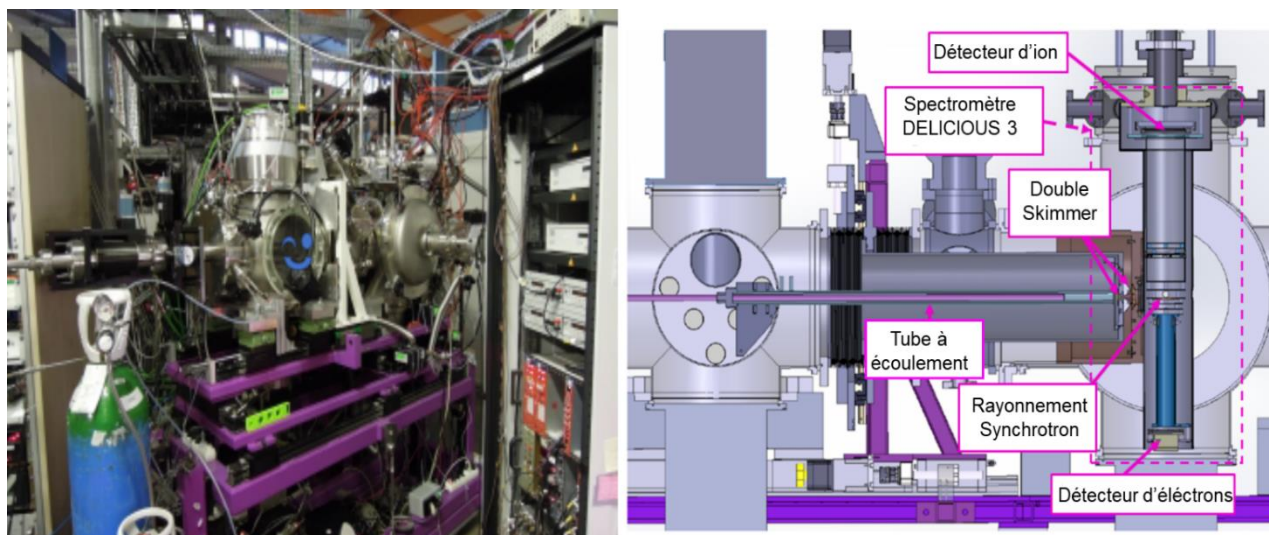
Pour les expériences réalisées dans le cadre de cette thèse, le réseau de 200 traits/mm a été utilisé et donne un flux de  $10^{13}$  ph/sec et une résolution de quelques meV (pour  $h\nu = 8$  eV, la résolution est de 7 meV).

### 2.2.4. Spectroscopie d'Agrégats photoionisés par le Rayonnement Synchrotron (SAPHIRS)

SAPHIRS est une station expérimentale située sur la branche monochromatique A de DESIRS de façon permanente (Figure 2.7). Elle est consacrée à l'étude de la photoionisation en phase gazeuse de différents types de composés (radicaux, agrégats, nanoparticules, ect...). Elle fut d'abord constituée de deux chambres<sup>89</sup> : une chambre d'expansion (ou chambre de jet) où les composés sont vaporisés et éventuellement refroidis grâce à un jet moléculaire (par une expansion adiabatique) et une chambre d'ionisation où, comme son nom l'indique, les composés vaporisés croisent le rayonnement synchrotron qui va induire leur ionisation. La chambre d'ionisation contient aussi le spectromètre à double imagerie de coïncidences d'électrons et d'ions DELICIOUS III. En 2014, la station SAPHIRS a été optimisée par l'ajout d'une chambre de pompage différentiel à « double skimmer » (chambre DS).<sup>90</sup> L'intérêt de cet ajout a été de réduire la taille du faisceau moléculaire dans la région de photoionisation (il a été réduit de près de la moitié de ce qui était obtenu avec un seul skimmer), ce qui a eu un effet positif global sur la résolution en masse et en énergie.

La station SAPHIRS est donc aujourd'hui constituée de trois chambres individuellement pompées. Les pressions de travail typiques dans les chambres à jet, DS et ionisation se situent dans les plages de  $10^{-4}$ ,  $10^{-6}$  et  $10^{-8}$  mbar, respectivement, en présence du faisceau moléculaire.





**Figure 2. 7.** À gauche : photo de la station expérimentale SAPHIRS. À droite : schéma technique de la station expérimentale SAPHIRS contenant le spectromètre DELICIOUS III, image tirée de la référence.<sup>91</sup> Dans le cadre de cette étude, le tube à écoulement est remplacé par un four ou une lentille aérodynamique.

## 2.2.5. Techniques de mise en phase gaz

### A. Le four sous vide (*chauffage résistif*)

Le chauffage résistif (RH) est l'une des techniques de vaporisation les plus employées sur SAPHIRS. Elle consiste en l'utilisation d'un four sous vide, montré en Figure 2.8 côté gauche, spécialement conçu pour la ligne.



**Figure 2. 8.** Gauche : Photo du four sous-vide installé dans la chambre de jet utilisant une bride de 250 mm, droite : photo du réservoir où l'échantillon est placé entre deux morceaux de laine de roche.

Environ 500 mg de l'échantillon solide sont placés dans un réservoir métallique dont la température de chauffage est contrôlée une fois mis dans le four. Avant d'arriver dans le réservoir, les complexes organométalliques ont été positionnés en sandwich entre deux couches de laine de roche pour éviter le contact direct entre le produit et le réservoir métallique (Figure

2.8 droite), ce qui risque d'augmenter les chances d'une décomposition thermique du produit en montant en température. Le chauffage se fait grâce à des colliers chauffants qui permettent de conserver un gradient de température entre la partie haute (buse) et basse (réservoir) du four, ce qui permet de ne pas boucher la buse (le haut du four étant en moyenne 10° C plus chaud que le bas). Ensuite, un gaz porteur (qui était de l'Ar avec une pression de 200 mbar) passe dans la partie supérieure du four où il va accrocher toute la vapeur produite (i.e. l'échantillon vaporisé) et la transporter vers une buse de diamètre de 500 µm. Puis le gaz et la vapeur passent par un filtre poreux de 15 µm localisé au sommet du four pour bloquer les poussières. Ainsi une détente adiabatique est obtenue, qui après passage par deux skimmer de 2 mm chacun, forme un jet moléculaire supersonique.<sup>92</sup> L'ensemble (four + buse) est installé sur une canne dont la position dans les directions XYZ peut être changée via un manipulateur commandé par ordinateur, afin d'optimiser en temps réel l'alignement du jet moléculaire (qui fait quelques mm) avec les skimmers et son croisement avec le RS (qui fait environ 200 µm) dans la région d'interaction du spectromètre situé dans la chambre d'ionisation.

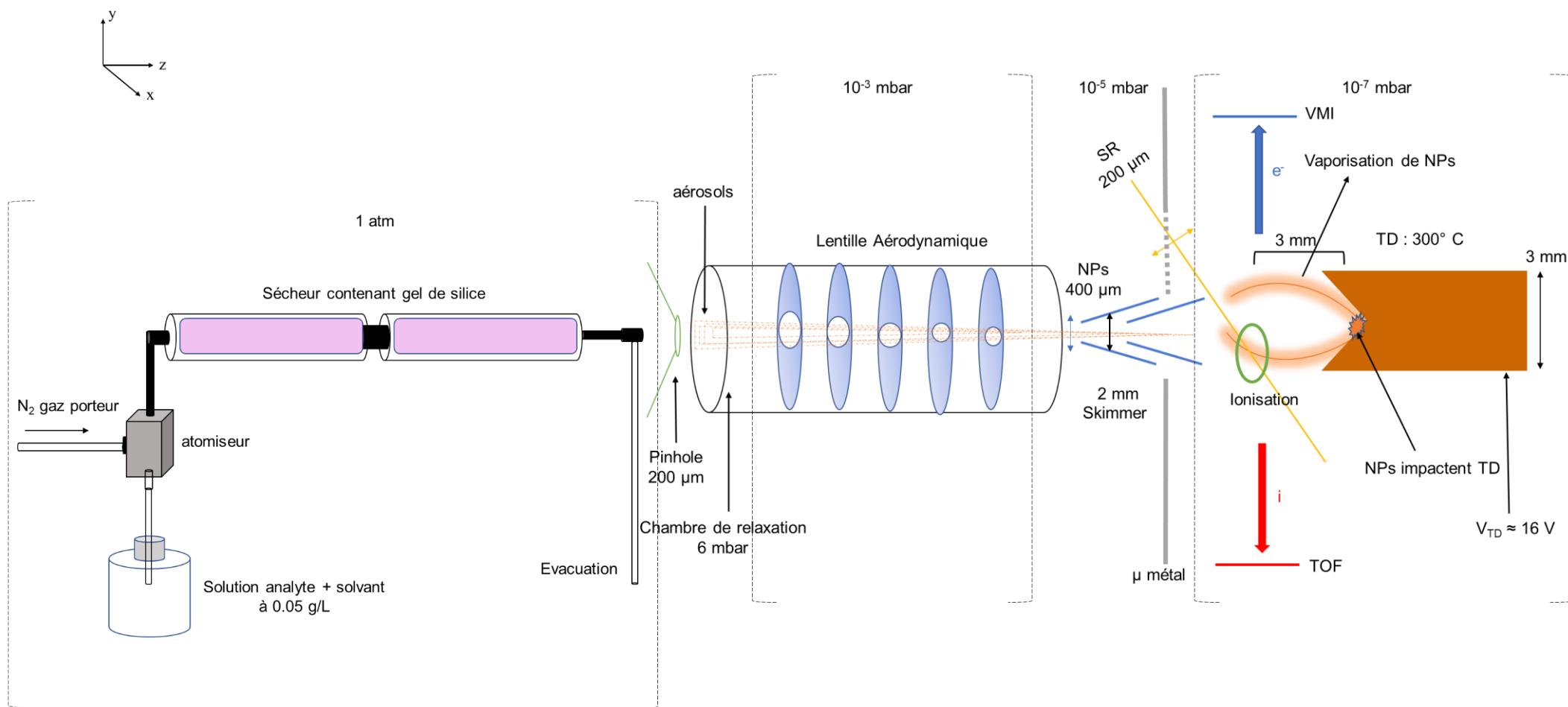
L'avantage principal de la vaporisation par RH repose sur la détente adiabatique du gaz qui permet de refroidir les molécules neutres. Cela a pour résultat de limiter le mouvement des degrés de liberté vibrationnels, rotationnels et translationnels de la molécule neutre (i.e. limiter le nombre d'états du neutre). Ainsi la probabilité que le spectre de photoélectrons contienne des bandes chaudes est réduite.

L'inconvénient majeur du RH est la production d'espèces par décomposition thermique avant d'atteindre la source d'ionisation. Ces espèces, une fois ionisées, viennent polluer les spectres de masse obtenus ainsi que les images de photoélectrons, ceci est néanmoins surmontable grâce à la mesure en coïncidences (voir chapitre II. 2.2.6.B). Le vrai problème est que la décomposition thermique est irréversible ce qui implique que la molécule d'intérêt sera perdue et qu'on observera sa disparition dans le temps.

### ***B. La thermodésorption d'aérosols***

Les molécules qui ne se sont pas décomposées par RH, ont été mises en phase gazeuse par une autre technique développée au centre Advanced Light Source (ALS) en Californie et sur la ligne DESIRS et qui consiste en la thermodésorption d'aérosols.<sup>93-95</sup> Cette dernière est connue pour être une méthode douce, rapide, permettant une vaporisation en continu. La Figure 2.9 montre la disposition des différents éléments impliqués dans la vaporisation par le thermodésorbiteur (TD).





**Figure 2. 9.** Dispositif expérimental montrant comment se fait le processus de vaporisation par TD, d'ionisation et de détection.

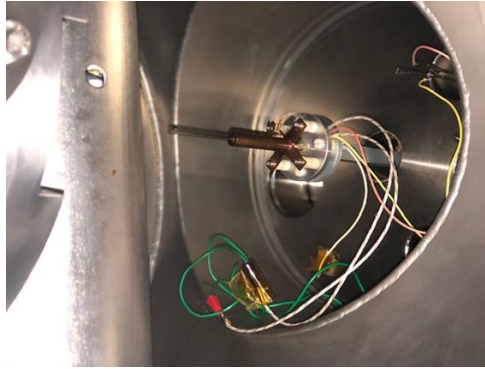
Son principe se base sur la formation d'aérosols (i.e. particules en suspension dans un gaz) de molécules dissoutes dans un solvant approprié par nébulisation dans un atomiseur (TSI 3076) utilisant un gaz porteur adéquat (nous avons utilisé du N<sub>2</sub> à une pression allant de 1.3 à 1.5 bar). Après leur formation, les aérosols sont séchés en passant dans un sécheur qui se présente sous forme d'un tube de 1 m de long contenant du gel de silice. Ce tube permet d'adsorber l'essentiel des molécules d'eau présentes à la surface des aérosols. En sortant du sécheur la distribution en taille des nanoparticules (NPs) peut être mesurée par SMPS (« Size Particle Mobility Analyser »). Ceci a été réalisé dans le cadre des deux thèses qui ont précédées la mienne et dans lesquelles il a été montré que les NPS sont polydispersés avec une taille aux environs de 100 nm et une largeur de bande de 3.5 nm.<sup>96,97</sup>

La transmission du faisceau de nanoparticules à la sortie du sécheur est assurée par une lentille aérodynamique (ALS). En 2016, ce système a été optimisé pour permettre une meilleure transmission du faisceau de NPs, et est aujourd'hui constitué de 5 diaphragmes groupés dans un tube en acier inoxydable,<sup>98</sup> dont le diamètre décroît progressivement, de 5 à 4 mm, de manière à rendre le faisceau de NPs plus étroit à la sortie.

Les avantages de la conception actuelle,<sup>96,98</sup> par rapport à la précédente<sup>93</sup> sont qu'il y a moins d'éléments dans la lentille donc elle est plus robuste et la mise en place d'un « pinhole » à l'extérieur de la canne de lentille (à l'air), dont le rôle est de définir la pression dans la chambre de relaxation de l'ALS, avant le premier orifice. Selon la nature des NPs, différents pinholes ont été construits et dans notre cas, nous avons choisi un pinhole de 200 µm qui donne 6 mbar sur la chambre de relaxation et optimise la longueur focale de l'ALS pour les particules organiques. Le fait que le pinhole soit placé à l'air, le rend plus accessible et ainsi plus facile à nettoyer lorsque des problèmes de bouchage se présentent.

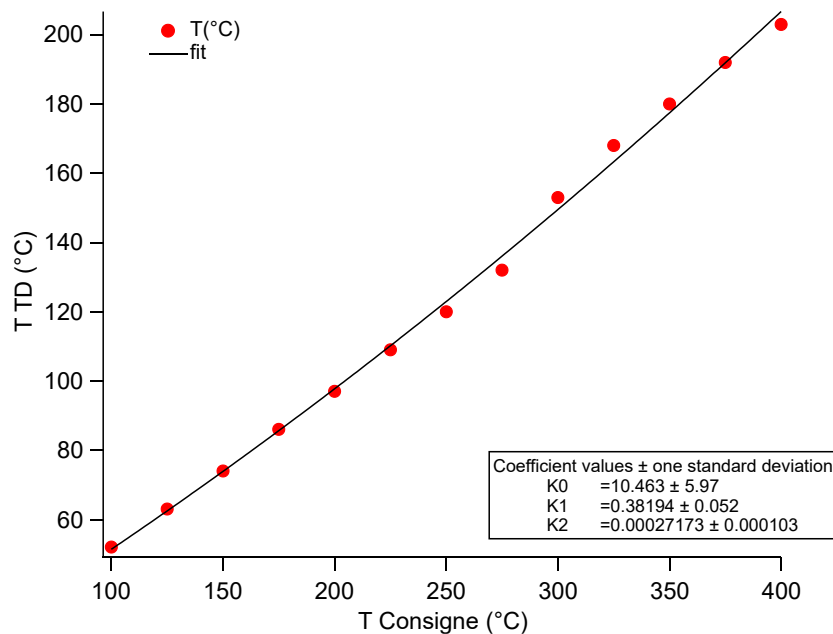
Le tube ALS est monté sur un manipulateur à 3 dimensions dans la chambre d'expansion SAPHIRS, et est aligné avec le centre des deux skimmers de 2 mm joignant les chambres d'expansion et celle d'ionisation,<sup>90,93</sup> permettant ainsi de déterminer et maximiser le signal de l'électron, dans les meilleures conditions d'alignement entre le faisceau de NPs et le rayonnement (RS).

Une fois que le faisceau de NPs passe le second skimmer, il va impacter le thermodésorbeur (TD) chargé de la mise en phase gazeuse des aérosols. Ce dernier est inséré dans la chambre d'ionisation comme présenté schématiquement en Figure 2.9 et en photo réelle en Figure 2.10.



**Figure 2. 10.** Image du TD inséré dans la chambre d'ionisation.

Le TD est constitué d'une partie de cuivre au bout de laquelle est fixé, à quelques cm près, un doigt chaud de tungstène poreux de diamètre de 3 mm. Celui-ci permet la vaporisation des aérosols et la libération d'une plume de molécules neutres. Le TD est chauffé, au niveau de la partie en cuivre, via une cartouche chauffante commerciale (Watlow) à des températures pouvant aller jusqu'à 870 K. Toutefois, les températures réellement appliquées sur les aérosols sont celles au bout du doigt chaud de tungstène. Elles peuvent être déterminées à partir d'une courbe de calibration faite dans ce but. Dans le cadre de ces expériences, une température de 300° C a été appliquée (température appliquée au niveau de la partie cuivre du TD) et la température de vaporisation au niveau du tungstène était de 150° C (obtenue à partir de la courbe de calibration présentée sur la Figure 2.11).



**Figure 2. 11.** Courbe de calibration de température dans le TD ( $T^{\circ}_{TD} = K_0 + K_1(T^{\circ}_{Consigne}) + K_2 (T^{\circ}_{Consigne})^2$ ). Le trait noir correspond à un polynôme d'ordre 2 dont les coefficients sont renseignés dans l'encadré.

La vaporisation par le TD montre des avantages et des inconvénients. Les inconvénients principaux sont que l'insertion du TD dans la chambre d'ionisation perturbe le champ d'extraction du système d'imagerie et de détection ce qui engendre une perte de résolution générale et une perte d'information sur les électrons à haute énergie cinétique.

Afin d'atténuer la perturbation du champ d'extraction, on applique un potentiel proche de 0 V sur le TD (voir alignement du TD). On note aussi que la température du TD dégrade la résolution des bandes dans le spectre de photoélectrons et qu'appliquer une énergie de photon supérieure à l'EI du solvant résiduel accompagnant les NPs, fait augmenter considérablement le bruit de fond.

De plus, un temps de préparation (estimé à environ une demi-journée) est requis avant que tout le système de thermodésorption d'aérosols soit opérationnel. En effet, la procédure d'alignement du tube de lentilles (ALS), du rayonnement synchrotron (RS) et du thermodésorbiteur (TD) est conséquente. Je présente dans ce qui va suivre une procédure de mise en place du système de thermodésorption d'aérosols et d'alignement des différentes parties le constituant.

Les avantages majeurs que présente la vaporisation par le TD répondent parfaitement à nos besoins : il permet la vaporisation instantanée (*flash vaporisation*) de molécules fragiles d'une manière douce et propre (autrement dit on n'observe pas de produits de décomposition thermique comme dans le cas du RH) et de connaître la température de la molécule. Aussi, il permet de garder une très faible consommation de produit (voir optimisation de concentration) estimée à seulement 33 mg/24 h et le changement de produit est beaucoup plus facile (changement de la bouteille à vis établie à l'extérieur de SAPHIRS contrairement au chauffage résistif (RH) où il faut couper le vide, attendre que la température baisse, démonter le four, changer de produit, puis remonter le four et remettre sous vide).

#### ➤ **Optimisation de la concentration**

Dans le cadre de ces expériences, l'eau n'a pas solubilisé les composés organométalliques de fer, du propanol a alors été utilisé pour les dissoudre.

Dans les études précédentes, la concentration de la solution contenant l'analyte a toujours été fixée à 1 g/L. Au départ, c'est à cette concentration que les solutions ont été préparées mais rapidement des problèmes de bouchage du « pinhole » ont été constatés, ce qui a entraîné une diminution brusque du signal voire une disparition de celui-ci car les aérosols n'arrivaient plus au système. Pour y remédier, une optimisation sur la concentration de la solution a été effectuée. Différentes concentrations ont été testées jusqu'à arriver à celle qui a montré le meilleur

compromis entre signal et bouchage. Une concentration de 0.05 g/L a été utilisée pour tous les composés organométalliques qui ont été vaporisés par cette technique, soit 20 fois moins que la concentration habituelle (1 g/L) utilisée pour cette méthode, une première !

Le fait de travailler avec d'aussi petites quantités d'échantillons a permis d'éviter les problèmes de bouchage du « pinhole » (qui était un inconvénient majeur de cette technique) et de maintenir une pression stable au niveau de la chambre d'expansion tout en gardant une bonne intensité de signal.

➤ **Procédure d'alignement**

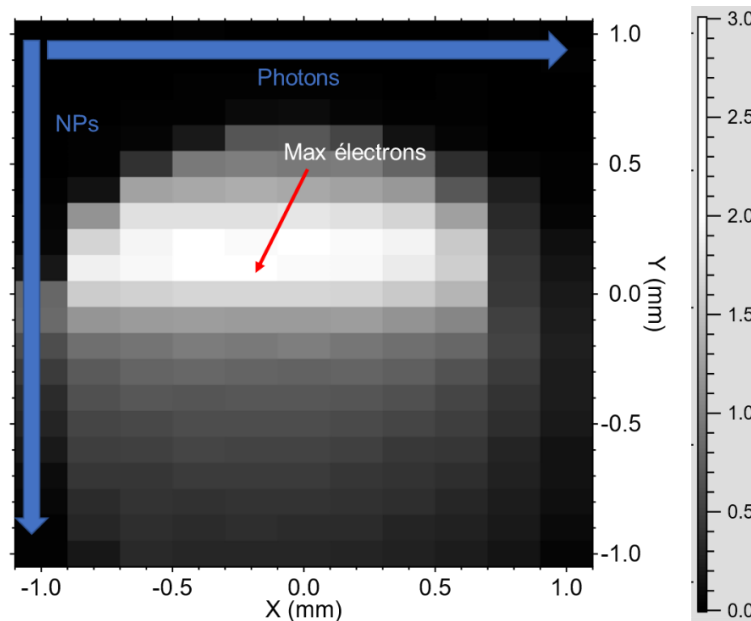
L'alignement se fait en deux étapes : d'abord celui du système ALS (faisceau de nanoparticules) en fonction du rayonnement synchrotron (RS), à l'aide d'un mapping en deux dimensions sur les électrons résultant du croisement de faisceau de nanoparticules (NPs) avec RS, puis l'alignement du thermodésorbeur (TD) en fonction du RS dans la zone d'interaction (chambre du spectromètre). Cet alignement est fait dans le but d'avoir une bonne quantité et qualité de signal (coups compté en nombre d'électrons et ions) arrivant sur les détecteurs sensibles en position (PSDs).

Pour ce faire, on utilise une molécule d'acide aminé référence qui est le tryptophane dissout dans de l'eau à une concentration de 1 g/L.

*1/- Alignement de la canne de lentilles aérodynamiques avec le RS*

- La canne ALS est montée dans la chambre d'expansion SAPHIRS et est alignée avec le centre du skimmer de **2 mm** joignant les chambres d'expansion et d'ionisation. Aux vues des tailles du faisceau de photons et du faisceau de NPs (200 et 400  $\mu\text{m}$ ), il est recommandé d'utiliser un skimmer de forme conique de 2 mm entre la chambre d'expansion et la chambre différentielle pour faciliter l'alignement. Une fois la canne introduite, elle est positionnée, en axe z (Figure 2.9), à une distance de **15 à 20 mm** du premier skimmer. Lorsque la vanne d'entrée du système de lentilles est ouverte et que celui-ci est « pré-aligné », la pression à l'intérieur de la chambre d'expansion est aux environs de  $5 \times 10^{-4}$  à  $1 \times 10^{-3}$  mbar en fonction de la taille du « pinhole » d'entrée.
- Ensuite, on effectue un balayage du faisceau d'aérosol dans le plan xy (Figure 2.9), le skimmer étant mécaniquement centré par rapport à la région d'ionisation. Pour ce faire on lance un « mapping 2D » des électrons dans le but d'enregistrer le signal d'électrons en fonction de x,y (plan perpendiculaire à l'axe de la lentille), d'avoir les positions (coordonnées en x, y) où le signal des électrons est au maximum et de les prendre comme premiers points 0. A noter que, contrairement au jet moléculaire, cette étape ne

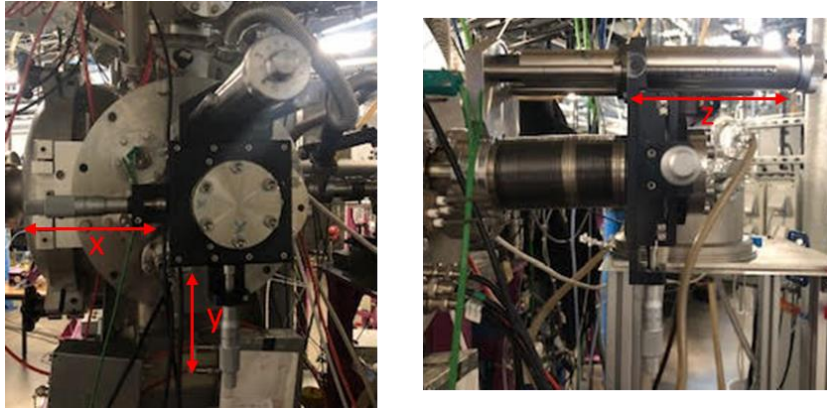
peut se faire manuellement car la taille du faisceau de nanoparticules est beaucoup plus fine que celle d'un jet moléculaire (400  $\mu\text{m}$  au lieu de plusieurs mm pour le jet moléculaire).



**Figure 2. 12.** Mapping 2D ( $\text{mm}^2$ ) obtenu à partir de la photoionisation de nanoparticules de tryptophane sans désorption thermique à 8 eV, pression du gaz porteur ( $\text{N}_2$ ) **1.3 bar**. Cette grille représente le signal de comptage des électrons. Le faisceau se propage perpendiculairement à la feuille.

### *2/- Alignement du TD avec le RS*

La pointe du TD se compose d'une tige de 70 mm de tungstène poreux maintenu sur un corps en cuivre, la partie avant de la tige a une forme de cône inversé. La forme du cône et la porosité ont été choisies pour réduire l'effet de rebond des particules et maximiser l'adsorption/désorption. Le TD est maintenu par un manipulateur manuel XYZ permettant d'optimiser sa position par rapport au faisceau d'aérosol et à l'axe RS (Figure 2.13)

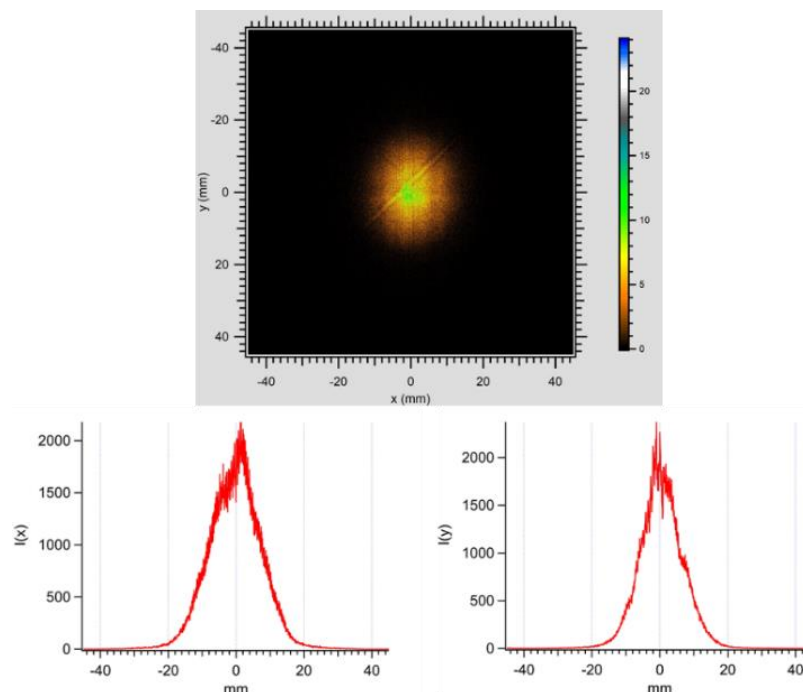


**Figure 2.13.** Photographie du manipulateur XYZ du TD.

- D'abord, sur l'axe z, mais cette fois sous vide, on ajuste la distance jusqu'à observer un saut en comptage d'électrons qui correspondrait au point zéro sur l'axe z. Le saut peut être visualisé soit au niveau des compteurs soit par un scan en temps du nombre d'électrons. La position de travail par rapport à ce zéro varie en fonction du compromis signal/résolution, mais typiquement on travaille avec le TD séparé de la région d'interaction entre 3 et 5 mm.

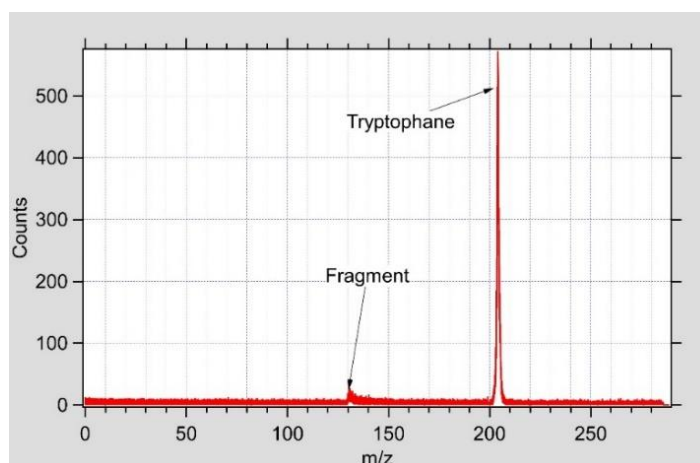
L'introduction du TD dans la chambre d'ionisation perturbe les lignes de champs de focalisation créées par le dispositif Velocity-Map-Imaging (VMI) et empêche que l'image de photoélectrons soit centrée. Alors, afin d'éviter la dispersion des électrons, un potentiel est appliqué au niveau du TD (typiquement entre -10 et -20 V selon la distance de travail). De plus, les tensions appliquées sur les électrodes du VMI (repeller, extracteur et déflecteur) doivent être modifiées pour rester au mieux dans des conditions où le TD est inséré sans déformer les lignes de champs. Comme le  $\mu$ -métal qui entoure le spectromètre est à la masse, le potentiel du TD qui minimise son effet négatif est 0 V. Si on met la tension du TD à 0 V, cela impliquera de changer le signe du potentiel appliqué au niveau de l'extracteur qui passera d'un signe négatif à un signe positif, ce qui demandera un changement de polarité de l'alimentation.

- On passe à l'ajustement des axes x et y du TD afin de maximiser le nombre d'ions détectés, de la même façon que pour z, on règle manuellement à tour de rôle l'axe x puis y jusqu'à observer un nombre maximal d'ions.
- Puis, on lance une acquisition sur le tryptophane et selon l'image de photoélectrons on adapte la valeur du potentiel appliqué de manière à obtenir l'image d'électrons la mieux centrée possible. Figure 2.14.



**Figure 2. 14.** Image de photoélectrons 2D du tryptophane à 8 eV. Tension appliquée sur le TD = **-18 V**. Les projections sur les axes x et y montrent que l’image d’électrons est bien centrée.

- Enfin, la position du miroir M5 doit être optimisée de manière à diminuer le rapport électrons/ions sans perdre beaucoup en coups d’ions. Position M5 : **26775**. Les NPs ont une taille importante et leur ionisation produira beaucoup d’électrons mais pas d’ions. Ils seront perdus avant d’arriver au détecteur. C’est pour cette raison que la position de M5 est décalée sur l’axe y de manière à ioniser la plume de molécules neutres vaporisées au niveau du TD et ainsi produire des ions qui pourront arriver au détecteur.



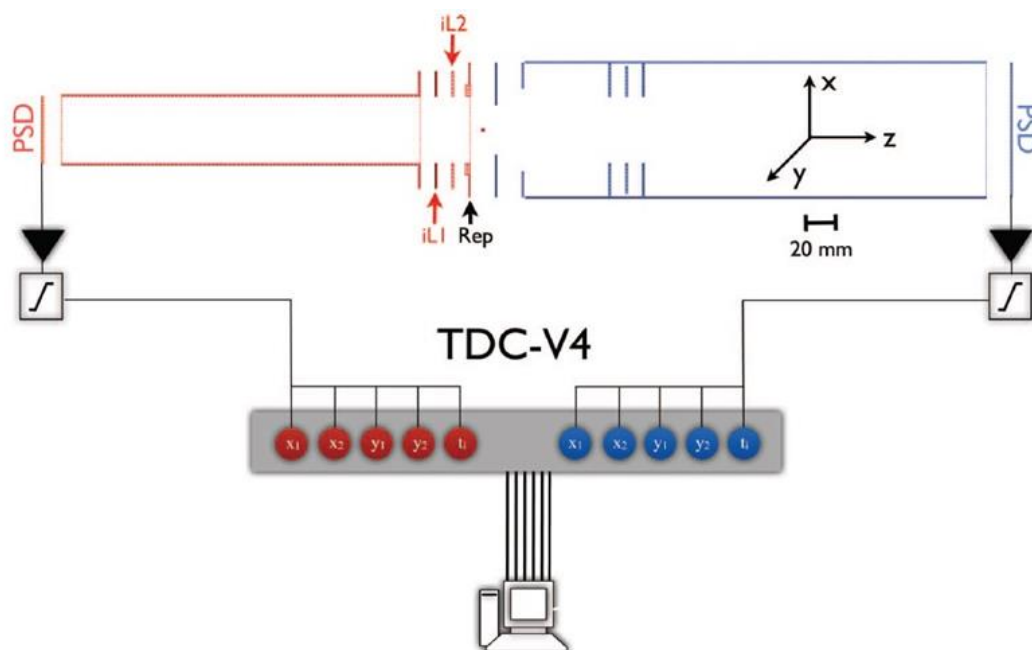
**Figure 2. 15.** Spectre de masse du tryptophane accumulé pendant 60 s à 8 eV d’énergie de photon avec des caches à 1 mm et des fentes à 200  $\mu\text{m}$ . Repeller 500 V,  $T^\circ(\text{TD}) = 300^\circ \text{C}$ .



### 2.2.6. Spectromètre DELICIOUS III

La ligne de lumière DESIRS a connu différents spectromètres dont l'objectif de conception a toujours été de pouvoir couvrir le large domaine d'investigation scientifique de la ligne et également de disposer d'un seul appareil pour réaliser la majorité des expériences scientifiques avec la chambre SAPHIRS (économie de temps de mise en place pour les différents utilisateurs). Il était donc nécessaire d'avoir un spectromètre polyvalent qui pourrait être utilisé de diverses manières et qui permettrait de réaliser, sur le même échantillon, des types de spectroscopie différents et complémentaires.

Le spectromètre à double imagerie à coïncidences d'électrons et d'ions DELICIOUS III (D3) est installé dans la chambre d'ionisation de SAPHIRS et a été conçu pour être capable d'opérer en mode continu. Le faisceau moléculaire, le faisceau synchrotron et l'axe de D3 se croisent à un angle droit dans la région d'ionisation. D3 est conçu sur le couplage en tandem d'un Velocity-Map-Imaging (VMI) à un spectromètre à temps de vol de type Wiley-MacLaren (WM-TOF)<sup>99</sup> afin de pouvoir effectuer des mesures en coïncidences électrons/ions. Les électrons et les ions produits dans le processus de photoionisation sont extraits et accélérés par un champ électrique continu, verticalement, dans des directions opposées : les électrons allant vers le dispositif VMI et les ions se dirigeant vers l'analyseur d'ions (WM-TOF). La Figure 2.16 présente la conception de DELICIOUS III.



**Figure 2. 16.** Schéma à échelle réduite du spectromètre DELICIOUS III et de la chaîne d'acquisition de données. Le côté rouge correspond au côté ionique et le bleu au côté électronique. La longueur totale du spectromètre mesurée entre les deux PSD est de 579 mm.<sup>68</sup>

Depuis leur introduction à la fin des années 80, les techniques d'imagerie d'électrons et d'ions sont devenues des outils largement utilisés en chimie physique.<sup>100</sup> Ces techniques montrant une efficacité de collection de particules importantes, sont bien adaptées aux mesures en coïncidences d'électrons et d'ions (même celles impliquant des électrons lents). De plus, elles offrent des capacités multiplexes qui fournissent des informations vectorielles complètes (énergie et distribution angulaire) sur les fragmentations induites par les photons et la dynamique des réactions chimiques. Lors de l'interaction lumière/matière, les particules sont émises avec une énergie cinétique et l'idée est de dévier les particules chargées, grâce à l'application d'un champ électrique constant extérieur, afin de les projeter sur un détecteur 2D et d'en extraire la mesure de vitesse de celles-ci (i.e. l'énergie) où la position d'impact serait caractéristique de la vitesse initiale dans le plan du détecteur. Ceci serait le cas si la zone d'interaction était ponctuelle. Cependant, en pratique, cette dernière est plutôt étendue et elle entraîne une perte de résolution conséquente au niveau de la détection 2D ce qui donne des images floues.

En 1997, Eppink et Parker<sup>101</sup> ont conçu le Velocity-Map-Imaging (VMI), qui est une technique d'imagerie par carte de vitesse, pour remédier à cette problématique et perfectionner l'approche de projection en deux dimensions d'une sphère de particules chargées sur un détecteur sensible en position (PSD). Ce mode d'imagerie utilise un système de lentilles électrostatiques, qui après application de tensions crée des lignes de champs qui vont focaliser la trajectoire des électrons vers le PSD où la position d'impact d'une particule chargée dépend uniquement du vecteur initial de la vitesse de la particule et non pas de sa position initiale exacte.<sup>102</sup>

Le dispositif VMI mis en place sur D3 et représenté par la partie bleue dans la Figure 2.16 est inspiré de celui développé par Eppink et Parker et comprend un détecteur sensible en position (PSD) de 80 mm basé sur une anode commerciale à ligne de retard Roentdek DLD80. Pour reconstruire l'image 3D à partir de l'image 2D obtenue par le système VMI, différentes méthodes peuvent être utilisées. Le choix de celles-ci dépend de la symétrie de l'image. Dans le cadre des expériences RS-VMI, les projections 2D obtenues sont parfaitement symétriques grâce au vecteur de polarisation du RS qui reste parallèle au plan du détecteur. De ce fait, des méthodes d'inversion a posteriori peuvent être utilisées telle que l'inversée d'Abel (voir chapitre II. 2.2.6.A).

En ce qui concerne les ions, un dispositif WM-TOF modifié a été mis en place et est représenté par la partie rouge dans la Figure 2.16. Celui-ci comprend aujourd'hui, un détecteur sensible en position (PSD) de 40 mm basé sur une anode à ligne à retard placé à l'extrémité du spectromètre avec deux régions d'accélération et une région de champ libre. Le rapport entre la première et

la deuxième région est de 1.8. A l'intérieur de la deuxième région, deux électrodes sans grilles (iL1 et iL2) assurent la focalisation de la vitesse sur le plan du détecteur, ainsi qu'une focalisation temporelle qui est inséparable du concept WM.<sup>99</sup> La lentille électrostatique créée par les électrodes n'est pas située au centre de la région d'ionisation, la résolution énergétique est donc un peu dégradée par rapport au VMI mais elle est compensée par une meilleure résolution masse/temps.

DELICIOUS III a été mis en place pour permettre la détection aussi bien des électrons rapides que des électrons de seuil en coïncidences avec les ions, afin d'étudier la dynamique de photoionisation VUV en couche de valence sur des espèces triées en masse, d'étudier l'énergétique et la dynamique de fragmentation des cations.<sup>103</sup>

L'accumulation du signal et l'acquisition de données s'effectuent grâce aux PSD munis d'une anode à ligne à retard qui mesure la position d'une particule par le temps de propagation vers les quatre coins de l'anode du nuage électronique produit après amplification par les galettes de microcanaux (MCP). Huit signaux de positions, plus deux signaux rapides provenant des MCP électrons et ions sont préamplifiés, discriminés et introduits dans un convertisseur de temps numérique (TDC), qui représente la base de la chaîne d'acquisition de données (Figure 2.16). Le TDC est rattaché à une carte de l'ordinateur offrant une résolution temporelle de 120 ps. Les données peuvent ensuite être visualisées et analysées sous Igor qui est un puissant outil de traitement de données, d'images et de graphiques.<sup>104</sup>

### ***A. Transformée d'Abel***

La projection d'une image 2D par le spectromètre VMI sur le plan du détecteur permet d'avoir accès aux informations énergétiques et angulaires contenues dans la sphère de Newton en 3D. En effet, la distribution de vitesse 3D n'est accessible que dans le cas où la corrélation entre le temps de vol (TOF) d'une particule et sa vitesse sur l'axe z est acceptable. Ceci n'est pas le cas pour les particules légères tels que les électrons, dont le temps de vol est court, la résolution énergétique est limitée par la résolution temporelle qui peut être obtenue. Pour y remédier un traitement numérique de l'image de photoélectrons qui correspond mathématiquement à une inversion d'Abel<sup>105</sup> a été mis en place.

Lorsque la symétrie d'un système est cylindrique et que l'axe de symétrie, qui correspond à la direction de polarisation du faisceau lumineux est contenu dans le plan de détection, la projection des sphères de Newton se traduit mathématiquement par une transformation d'Abel directe :

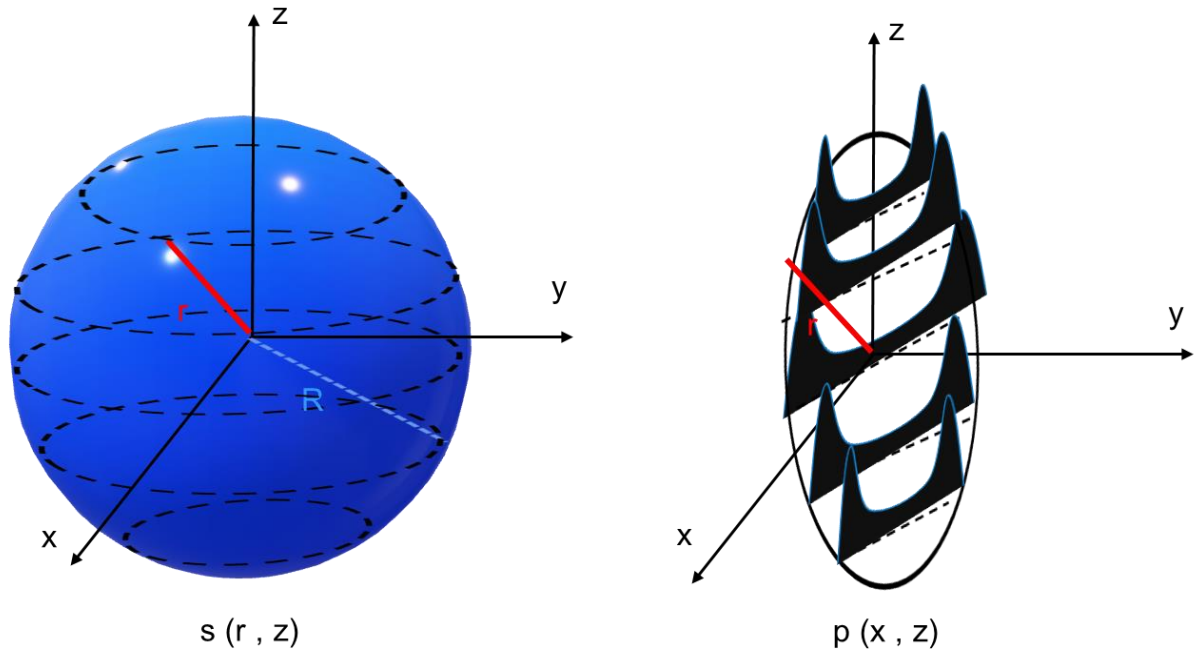
$$p(x, z) = 2 \int_x^\infty \frac{s(r, z)r}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr \quad (2.6)$$

$$\text{Avec } r^2 = x^2 + y^2$$

Où la projection  $p(x, z)$  est obtenue à partir de la distribution  $s(r, z)$ . Les systèmes de coordonnées sont représentés sur la Figure 2.17, R représente le rayon de la sphère proportionnelle à l'énergie cinétique de l'électron ( $EC_{e^-}$ ) selon l'équation :

$$R = \sqrt{\frac{EC}{V_{\text{rep}}}} * C \quad (2.7)$$

Avec  $V_{\text{rep}}$  est le potentiel du « repeller » appliqué, R est la coordonnée radiale du détecteur, et « C » est le coefficient de calibration ( $C_{\text{VMI}} = 48.6 \text{ cm}$ ).



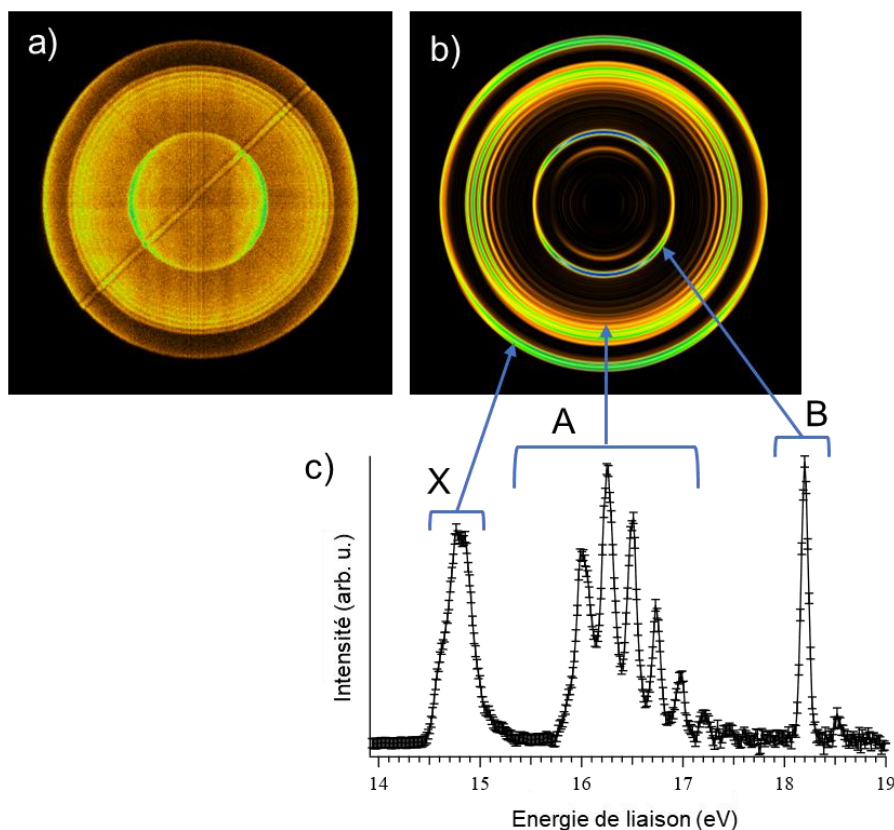
**Figure 2. 17.** Illustration de la projection  $p(x, z)$  d'une distribution  $s(r, z)$  de symétrie cylindrique sur un plan contenant l'axe de symétrie ( $z$ ). Chaque ligne de l'image ionique,  $p(x, z)$ , est la projection bidimensionnelle d'une coupe de  $s(r, z)$ . L'inversée d'Abel est utilisée pour récupérer la distribution dans l'espace  $s(r, z)$  à partir de la distribution mesurée dans l'espace  $p(x, z)$ .

Dans les cas où  $s(r, z)$  montre aussi une forme cylindrique et symétrique autour de  $z$ , sa reconstruction à partir de la projection  $p(x, z)$  est possible. Ceci correspond à la transformation d'Abel inverse (ou inversion d'Abel).

$$s(r, z) = -\frac{1}{\pi} \int_r^\infty \frac{[dp(x, z)]}{\sqrt{x^2 - r^2}} dx \quad (2.8)$$

Toutefois l'application de cette inversée n'est pas triviale sur des images bruitées notamment de par la présence de l'opérateur dérivé, connu pour amplifier le bruit. Pour améliorer la gestion du bruit, de nombreuses techniques ont été mises au point. Dans le cadre de cette étude, une méthode dérivée de celle développée par Dribinski et al<sup>106</sup> a été appliquée. En effet, en 2002, Dribinski et al ont décrit la méthode BASEX (BASis Set EXpansion) qui consiste à effectuer un ajustement de l'image inversée par un ensemble de fonctions de base gaussiennes projetées par transformation d'Abel directe. Les coefficients obtenus sont ensuite appliqués aux fonctions de base initiales (non projetées) pour donner l'image inversée. Le signal obtenu après inversion d'Abel est décomposé sur la base d'un polynôme de Legendre. Malgré un meilleur compromis signal/bruit, du bruit le long de l'axe de symétrie de l'image reste présent. En 2004, Garcia et al<sup>107</sup> ont décrit pBASEX (polar BASis Set EXpansion) qui est une amélioration de BASEX et qui exprime les fonctions de base en coordonnées polaires (dans le plan de projection), ce qui est plus correct, compte tenu de la symétrie de l'interaction rayonnement matière dans la phase gazeuse. Ce changement de coordonnées implique que le bruit produit de la reconstruction de la distribution 3D se situe au centre de l'image et non le long de l'axe de symétrie comme dans les cas précédents.

La Figure 2.18a représente l'image de photoélectrons brute de la molécule N<sub>2</sub>. A cette image est appliquée une inversée d'Abel et donne la Figure 2.18b. L'image inversée obtenue se présente sous forme de cercles concentriques dont la taille est proportionnelle à la coordonnée radiale du détecteur ( $R^2$ ) ; l'énergie cinétique des électrons s'exprime alors selon l'équation 2.7. Chaque cercle est constitué d'électrons ayant la même énergie cinétique. Plus le rayon du cercle est grand, plus l'énergie cinétique de l'électron est élevée. Ce qui signifie que ces électrons sont issus d'états d'énergie plus faibles par rapport à l'énergie de photon appliquée et qu'ils compensent cette différence d'énergie en transportant plus d'énergie cinétique. A partir de ces images inversées, les spectres de photoélectrons sont produits et leurs caractéristiques sont associées aux cercles concentriques de l'image inversée (Figure 2.18c). Le PES obtenu pour la molécule N<sub>2</sub> montre un pic unique pour les états X et B et une distribution de pics pour l'état A. Comme décrit plus haut (voir chapitre II. 1.2.), la structure vibrationnelle est régie par les facteurs de Franck-Condon (FFC). En effet les pics uniques montrent qu'une seule transition est possible de l'état initial à l'état final (i.e. transition adiabatique forte) et que la géométrie des deux états est proche. La distribution des pics (état A) quant à elle, montre que selon les FFC plusieurs transitions sont possibles et la plus probable est celle qui indique le pic le plus intense et qui est cohérente avec une position d'équilibre plus éloignée de celle du neutre pour l'état A du cation.<sup>108</sup>



**Figure 2. 18.** (a) image de photoélectrons sélectionnée en masse et obtenue par photoionisation de  $N_2$  à  $h\nu = 19.5$  eV et  $V_{rep}=750$  V. b) image de photoélectrons inversée. c) spectre de photoélectrons sélectionné en masse, les flèches bleues relient les informations obtenues à celle de l'image b.<sup>90</sup>

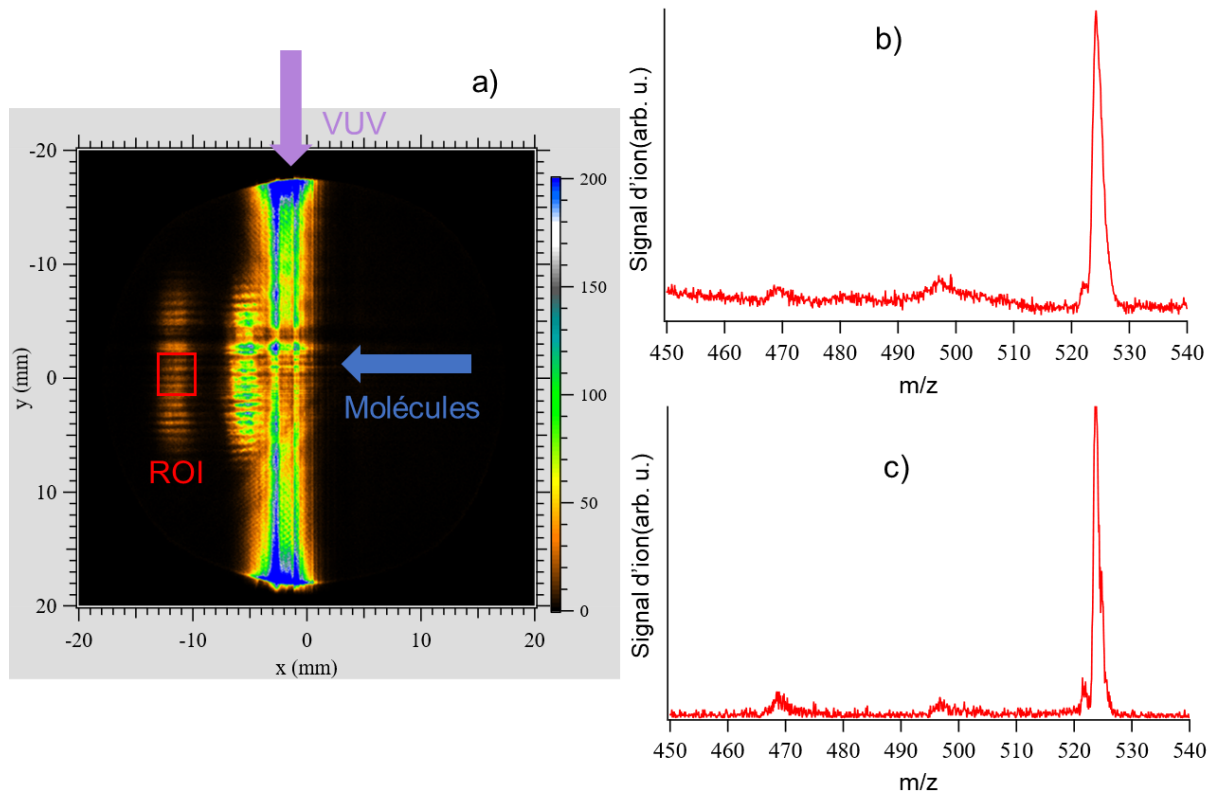
### ***B. Spectrométrie par coïncidences photoélectrons-photoions***

La mesure par coïncidences photoélectrons-photoions (PEPICO) est un outil puissant pour l'étude de la photoionisation. La condition de son application est que la fréquence d'acquisition d'évènements doit être beaucoup moins importante que la fréquence de pulsation de la lumière ( $freq_{aq} < 0.01 freq_{pulse}$ ) afin d'arriver à séparer correctement les évènements.<sup>109</sup> Ceci est plus avantageux pour les sources continues (comme la lumière synchrotron ou les lampes à décharge) que pour les sources laser pulsées. De plus, la mesure PEPICO requiert une fréquence de délivrance d'électrons supérieure à 1 kHz. DELICOUS III effectue les mesures PEPICO en multistart-multistop (MS/MS).<sup>68</sup> Lorsque chaque électron frappe le détecteur, cela déclenche une fenêtre temporelle qui permet d'enregistrer le temps de l'arrivée des ions. Statistiquement, à moins que l'ion incident ne provienne de la même molécule neutre que l'électron, le moment auquel il touche le détecteur est aléatoire. Ce coup est pris en compte, et correspond à une fausse coïncidence (FC) qui contribue au bruit de fond dans les spectres de masse. Cependant, si l'ion

et l'électron proviennent de la même molécule initiale, le temps entre l'arrivée de l'électron et de l'ion se reproduira de manière cohérente pour tous les ions de cette masse sur charge ( $m/z$ ), produisant ainsi un signal dans le spectre de masse.

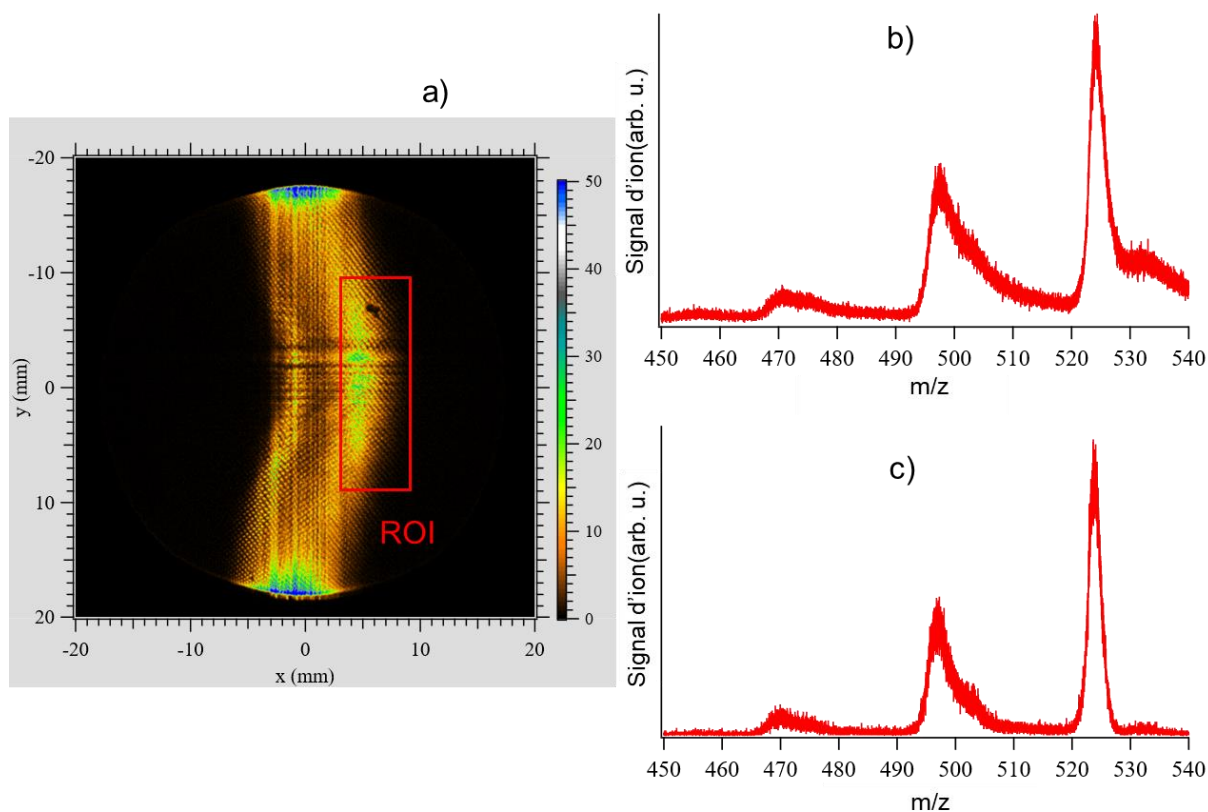
Par l'utilisation d'une source de lumière continue, il est possible alors de séparer les événements dans le temps et de corrélérer les électrons et les ions d'un même événement d'ionisation. Dans le cas du spectromètre D3, une image de photoélectrons peut être filtrée en fonction de la quantité de mouvement de l'ion.

Dans le cadre de ma thèse, nous n'avons pas utilisé l'information complète sur la quantité de mouvements des ions, mais seulement leur temps de vol (TOF,  $m/z$ ) et leur position de formation qui est liée à sa position d'arrivée lorsque la seconde région d'accélération est homogène<sup>68</sup>. Les avantages principaux de la mesure PEPICO sont l'obtention d'images de photoélectrons sélectionnées en masse et la possibilité de s'intéresser aux ions provenant de la molécule d'intérêt et non pas aux impuretés (par exemple de synthèse) et/ou aux produits de thermo-décomposition (qui comme cités précédemment peuvent être obtenus par la vaporisation au RH). Ainsi, à partir des images sélectionnées en masse, des spectres de photoélectrons propres sont acquis et donnent accès à l'information sur la relaxation du cation formé, qui se fait ici par la fragmentation du composé. Le filtrage sur l'arrivée des ions augmente le rapport signal/bruit (S/N) en réduisant le bruit de fond et améliore la résolution en diminuant virtuellement la taille de la région d'interaction. Cette sélection de région d'interaction est plus pertinente quand les molécules étudiées sont vaporisées par RH car on utilise un jet moléculaire pour refroidir les molécules. Toutefois en vaporisant par le TD, ce qui est le cas dans cette étude, le gain en résolution des pics de masse et en rapport S/N est moins important. Les Figures 2.19 et 2.20 représentent les spectres de masse du composé Fe1 vaporisé par RH et TD respectivement avant et après sélection d'une région d'intérêt (ROI).



**Figure 2. 19.** a) Image d'ions obtenue après vaporisation par RH, le rectangle rouge montre la région d'intérêt (ROI) où se fait la sélection des ions provenant du faisceau moléculaire. b) Spectre de masse brut construit en utilisant tous les ions de l'image d'ion a), avec un pouvoir de résolution en  $m/z$  de 99. c) Spectre de masse construit en utilisant les ions sélectionnés par la ROI de l'image d'ion a) avec un pouvoir de résolution en  $m/z$  de 167.



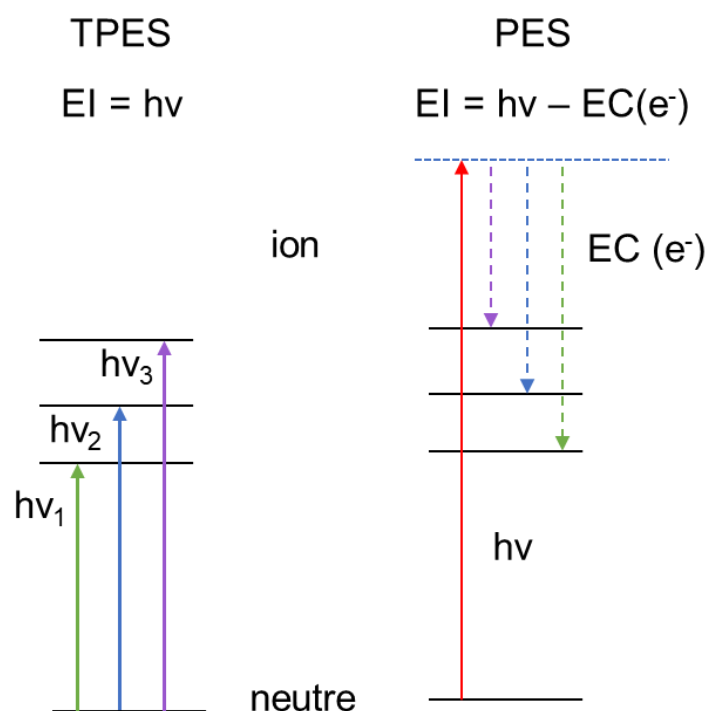


**Figure 2. 20.** a) Image d'ions obtenue après vaporisation par TD, le rectangle rouge montre la ROI où se fait la sélection des ions provenant du TD. b) Spectre de masse brut construit en utilisant tous les ions de l'image d'ion a) avec un pouvoir de résolution en  $m/z$  de 80. c) Spectre de masse construit en utilisant les ions sélectionnés par la ROI de l'image d'ion a) avec un pouvoir de résolution en  $m/z$  de 96.

### C. Spectre de photoélectrons lents

Dans les mesures PEPICO, on peut aussi ne considérer que les électrons de seuil dont l'énergie cinétique est presque nulle. Celles-ci sont appelées TPEPICO pour *threshold photoelectrons photoions coincidences*. Donc selon l'équation 2.2, le photoion en coïncidence avec un photoélectron d'énergie cinétique connue a une énergie interne bien définie.

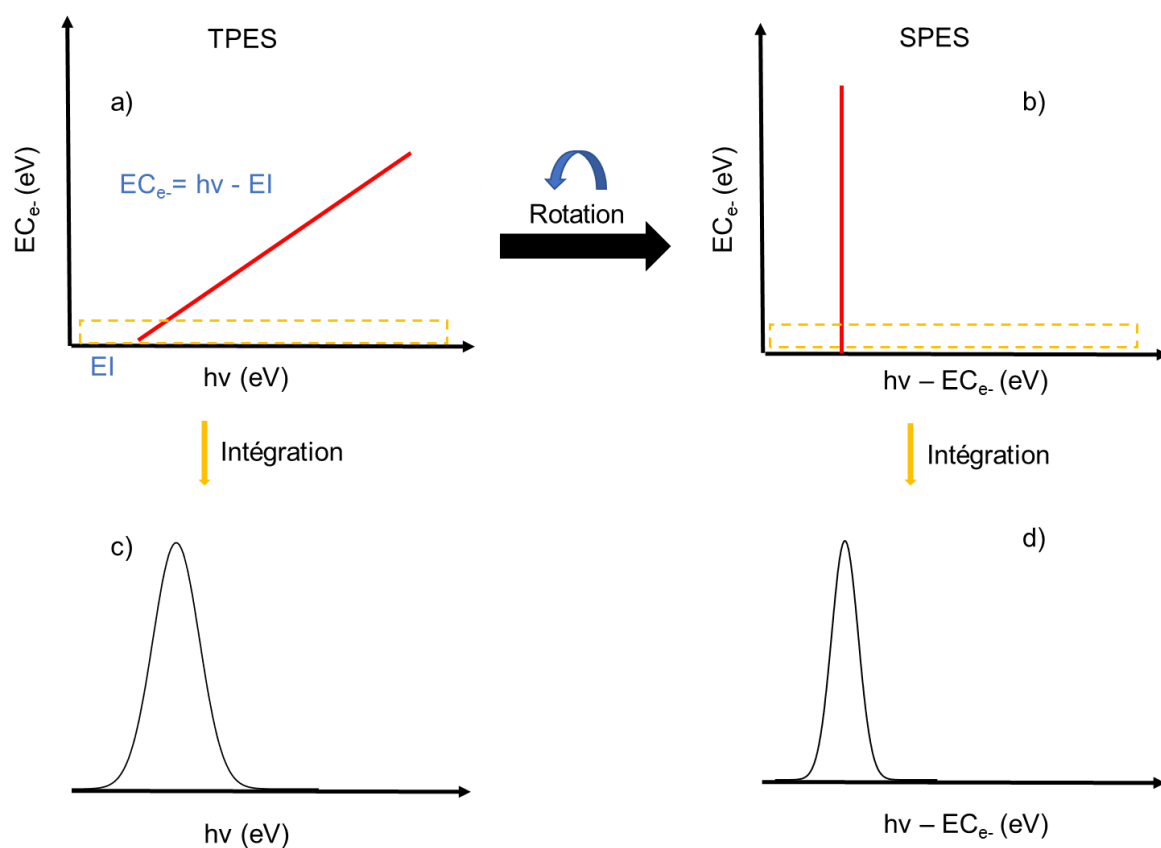
La différence majeure entre PES et la spectroscopie de photoélectrons de seuil (TPES) est que dans le cas du TPES, l'énergie du photon est variable et l'énergie cinétique de l'électron éjecté est fixe et proche de 0 eV (Figure 2.21).



**Figure 2. 21.** Comparaison entre la spectroscopie photoélectronique de seuil (TPES) qui utilise le RS accordable (à gauche), et la spectroscopie photoélectronique (PES) qui utilise une lumière à énergie fixe (à droite).<sup>110</sup>

L'avantage principal de la détection au seuil est une efficacité de collecte beaucoup plus élevée des électrons avec des résolutions en énergie très avantageuses et constantes.<sup>111-113</sup> En se basant sur le dispositif VMI, Baer et al<sup>114</sup>, Garcia et al<sup>115</sup> et Bodi et al<sup>116</sup> ont proposé des solutions performantes où sont utilisés les électrons de seuil (résolution < 1 meV).<sup>115</sup> Néanmoins, la difficulté dans le TPES est la soustraction de la contribution des électrons rapides. En 2010, Pouilly et al<sup>117</sup> ont mis en place un nouveau type de spectre, appliqué jusqu'à présent seulement sur la station SAPHIRS. Ce spectre est basé sur le même principe que le TPES, mais au lieu de ne considérer que des électrons de seuil, des électrons un peu plus rapides (lents) peuvent également être pris en compte, ce qui augmente le signal. Pour se faire, à chaque énergie de photon, une image de photoélectrons est enregistrée. A cette image brute est appliquée une inversée d'Abel, ce qui rend la soustraction des électrons rapides plus exacte. La distribution d'énergie cinétique de l'électron obtenue par ce traitement est représentée sous forme d'une matrice 2D en fonction de l'énergie du photon (Figure 2.22). Cette matrice consiste en un ensemble de lignes parallèles correspondant aux différents états ioniques constants (CIS) (Figure 2.22a). Sur les lignes diagonales CIS, l'énergie des électrons augmente linéairement avec celle des photons en raison de la conservation d'énergie (équation 2.2). Toutefois, comme mentionné plus haut, une perte de résolution électronique est attendue au fur et à mesure que

des électrons rapides sont considérés. La solution proposée par Pouilly et al<sup>117</sup> était de redresser les diagonales de la matrice 2D, de manière à obtenir des lignes verticales (Figure 2.22b). Ensuite, en sélectionnant des électrons dont l'énergie cinétique est entre 0 et 150 meV (dans le cas de cette étude), l'intégration de ces lignes verticales permet l'obtention de spectres de photoélectrons appelés Slow Photoelectrons Spectra (SPES). Cette approche aide à garder une bonne résolution malgré la prise en compte d'électrons un peu plus rapides.



**Figure 2. 22.** a) Matrice PES brute, le rectangle discontinu représente la région d'électrons lents sélectionnés. b) Matrice PES redressée pour rendre les lignes diagonales verticales, le rectangle discontinu représente la région d'électrons lents sélectionnés. c) TPES : intégration du nombre d'électrons de seuil sélectionnés par le rectangle en « a » dans la matrice PES non redressée. d) SPES : intégration du nombre d'électrons lents sélectionnés par le rectangle en « b » dans la matrice PES redressée. Le traitement SPES offre le meilleur compromis entre le rapport signal/bruit et la résolution par rapport au TPES.

Le SPES présente un meilleur rapport signal/bruit pour une résolution donnée. Dans le cadre de ma thèse, des SPES ont été extraits. D'une façon générale, on peut en conclure que le SPES est un TPES amélioré par l'application de la transformée d'Abel inversée qui résout le problème de soustraction d'électrons rapides de façon analytique et par le fait de redresser les lignes CIS de la matrice 2D brute pour une meilleure intégration.

Il est intéressant d'indiquer qu'il est aussi possible de procéder à des mesures au seuil avec des sources pulsées. Ces mesures portent le nom de ZEKE pour *zero electron kinetic energy*<sup>70,111-113</sup> et ont l'avantage d'offrir une très haute résolution (résolution rotationnelle). De plus, elle ne cible qu'une région spectrale de tout le PES (pour déterminer cette région il faut avoir l'information du PES en amont) et enfin le régime pulsé du synchrotron n'est pas très fréquent, rendant le temps d'expérience encore moins accessible.

#### ***D. Relaxation du cation : photoionisation dissociative***

Au-delà de son énergie de dissociation, l'ion précurseur peut se relaxer par fragmentation. La technique de coïncidences photoélectroniques de seuil (TPEPICO) peut être utilisée pour caractériser cette dissociation en sélectionnant précisément l'énergie en excès déposée (voir chapitre III). Il est possible de visualiser la fragmentation des ions et de la représenter sous forme de *breakdown diagrams* (BD). Ces diagrammes représentent le tracé des abondances fractionnelles des différents ions en fonction de l'énergie interne de l'ion (équation 2.9).

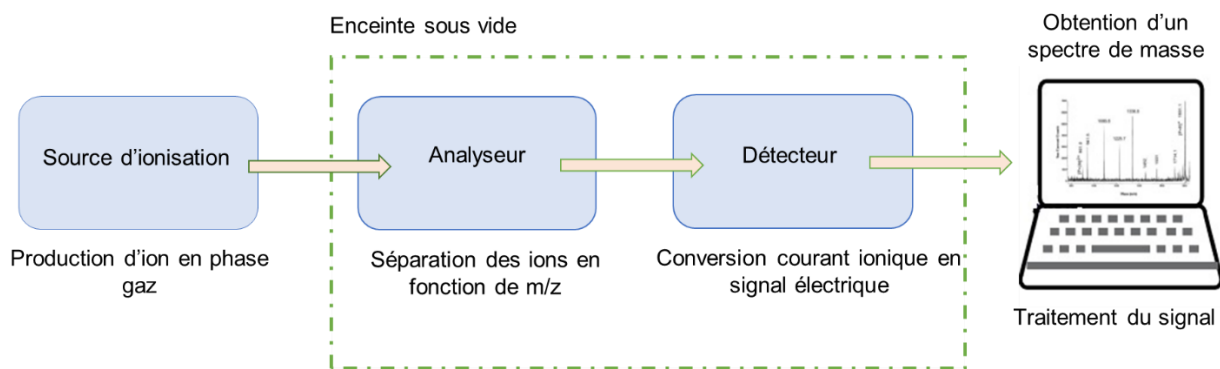
$$BD = \frac{I_{fragment}}{I_{precurseur} + I_{fragment}} \quad (2.9)$$

Où  $I_{precurseur}$  et  $I_{fragment}$  correspondent respectivement à l'intensité de l'ion précurseur et de l'ion fragment.

A partir des BDs il est possible d'extraire les énergies d'apparitions des fragments<sup>70,118</sup> en utilisant un modèle statistique expliqué en détail dans le chapitre suivant (chapitre III).

### **3. Spectrométrie de masse**

La seconde technique expérimentale utilisée dans le cadre de ma thèse pour la mesure des effets de ligands est la spectrométrie de masse disponible au sein de l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire (IPCM). La spectrométrie de masse (MS) est une technique analytique répandue dont le principe repose sur la séparation des ions (de façon plus ou moins résolue selon le type d'appareil utilisé) en fonction de leur rapport masse sur charge ( $m/z$ ). Un spectromètre de masse se compose de trois grandes parties représentées en Figure 2.23.



**Figure 2. 23.** Schéma général d'un spectromètre de masse

La MS est une méthode en phase gazeuse qui permet d'étudier des espèces ioniques provenant de molécules. La source d'ionisation permet la vaporisation et l'ionisation du système étudié. Ces deux étapes peuvent se dérouler simultanément ou bien l'une après l'autre.

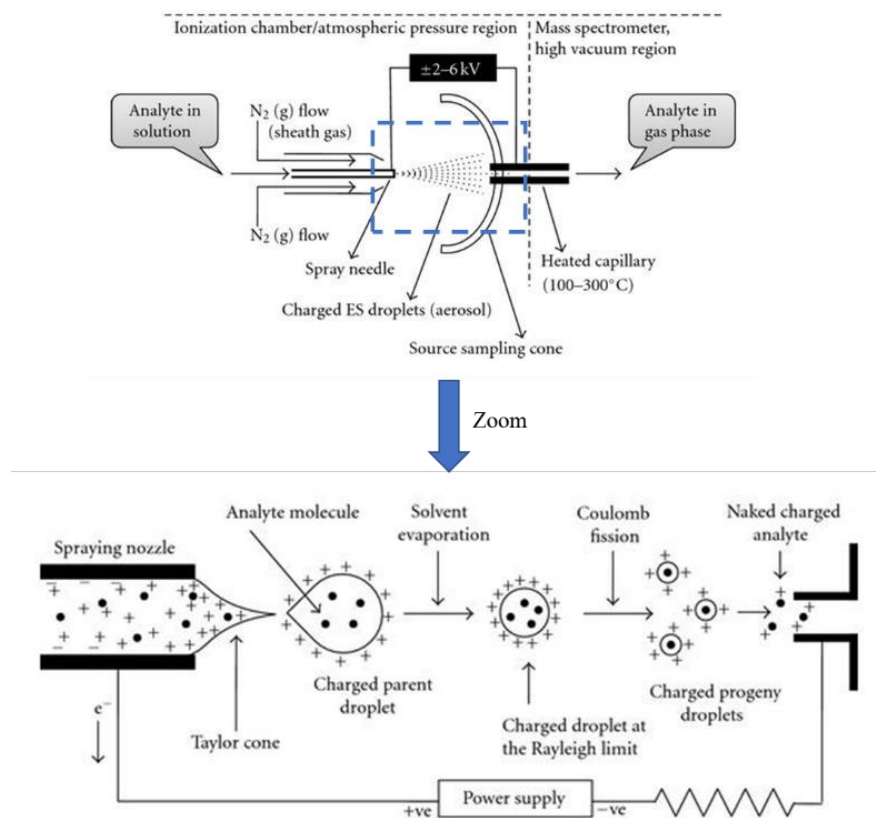
La source d'ionisation est suivie par l'analyseur de masse, où les ions sont séparés selon leur rapport  $m/z$ . Cette séparation se fait par des propriétés physiques impliquant des particules chargées, placées dans des champs électriques et/ou magnétiques. Dans cette partie du spectromètre de masse, règne un vide poussé de l'ordre de  $10^{-5}$ -  $10^{-10}$  mbar, pour éviter aux ions d'entrer en collision avec d'autres molécules durant leur parcours au détecteur et d'y arriver intacts. Cela leur permet également de ne pas avoir une trajectoire perturbée ce qui empêcherait la séparation en  $m/z$ . De plus, il est à noter que la spectrométrie de masse est une méthode destructrice, ce qui signifie que l'échantillon ne peut pas être récupéré après analyse. Néanmoins, les concentrations utilisées sont très petites (de l'ordre du  $\mu$ molaire). Une fois les ions séparés, ils sont détectés soit à des positions différentes (détection spatiale) soit à des temps différents (détection temporelle), cela dépend du type de détecteur utilisé.

Les trois parties constituant le spectromètre de masse peuvent être associées de différentes manières et ainsi créer une grande variété d'appareils. Le choix de l'un ou de l'autre repose sur la nature de l'échantillon à analyser et les données souhaitées (sensibilité, résolution et précision de la mesure). Dans le cadre de ma thèse, les expériences en spectrométrie de masse ont été réalisées sur un spectromètre LTQ-Orbitrap XL de la société Thermo-Fisher, et dans lequel les complexes organométalliques sont vaporisés et ionisés par électrospray (ESI). Leur activation se produit par Higher energy Collision Dissociation (HCD), leur séparation et détection s'effectuent au niveau d'un Orbitrap.

### 3.1. La source d'ionisation par électrospray

Les sources d'ionisation, se répartissent en deux familles : des sources dures et des sources douces. Le choix de l'une ou de l'autre se fait en fonction de la nature des composés : volatilité, thermolabilité, fonctions chimiques, taille, quantité de matériau. Les sources dites « dures », comme : Electronic Ionisation, Inductively Coupled Plasma (ICP) et Atmospheric Pressure Photoionization (APPI), ionisent la molécule neutre par éjection ou par capture d'un électron, forment l'entité  $M^{+\bullet}$  et conduisent à une fragmentation en source importante. Les sources dites « douces », comme : Electrospray ionization (ESI), Matrix-assisted laser desorption/ionization (MALDI) et Chemical Ionization at Atmospheric Pressure (APCI), ionisent la molécule neutre par protonation et forment l'entité  $MH^+$ . Les ions générés sont relativement stables pour traverser l'analyseur, atteindre le détecteur et ainsi être mesurés.

Dans cette étude, l'ESI en mode positif a été utilisé. Une présentation détaillée du dispositif et de son principe de fonctionnement peut être trouvée ailleurs.<sup>119</sup> La Figure 2.24 résume le processus d'ionisation par ESI. L'échantillon en solution est injecté via un pousse-seringue dans un capillaire métallique très fin ( $\text{Ø}_{\text{int}} \approx 0.1 \text{ mm}$ ). Les débits à l'intérieur de ce capillaire sont classiquement compris entre 1 et 100  $\mu\text{L}/\text{min}$ . Une forte différence de potentiel (entre 2 et 5 kV) est appliquée entre le capillaire et une contre-électrode, située entre 1 et 3 cm plus loin, engendrant ainsi un champ électrique élevé qui fait déplacer les ions vers la contre-électrode. A la sortie du capillaire, un cône de Taylor se forme et d'où se détachent par la suite de fines gouttelettes chargées. Grâce à un flux d'air chaud ( $\text{N}_2$ ), le diamètre des gouttelettes diminue jusqu'à atteindre la limite dite de Rayleigh. Ce qui conduit ainsi à une explosion coulombienne. Au fur et à mesure, les gouttelettes filles subissent elles-mêmes le phénomène de fission jusqu'à mener à une molécule unique chargée (formation de l'ion). Différents mécanismes sont généralement proposés pour expliquer la génération d'ions à partir de ces petites gouttelettes chargées.<sup>120-122</sup>



**Figure 2. 24.** Représentation schématique du processus d'ionisation par électrospray, figure tirée de la référence.<sup>123</sup>

### 3.2. L'analyseur

L'analyseur est l'élément du spectromètre de masse qui permet de séparer les ions et de mesurer leur rapport  $m/z$ . De nos jours, de plus en plus d'appareils sont équipés d'analyseurs hybrides pour combiner les spécificités intéressantes de chacun et permettre entre autres de fragmenter les ions d'intérêts via des collisions dans une cellule de collision selon différentes techniques d'activation. Les analyseurs peuvent être classés en deux catégories : des analyseurs à basse résolution qui donnent accès à la masse nominale des molécules (i.e. masse entière de l'isotope stable le plus abondant à l'état naturel) et des analyseurs à haute résolution qui permettent d'accéder à la masse exacte ou masse monoisotopique d'une molécule (i.e. masse exacte de l'isotope stable le plus abondant à l'état naturel).

Les mesures en spectrométrie de masse ont été réalisées sur le spectromètre LTQ-Orbitrap XL contenant un piège à ions linéaire et un Orbitrap.

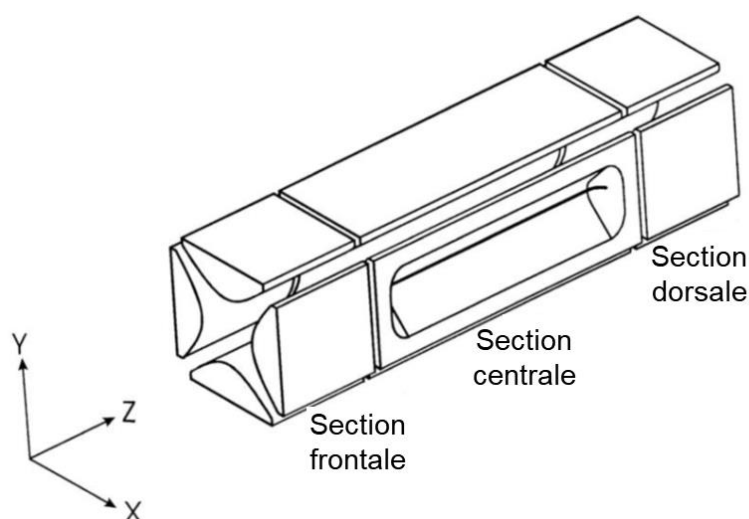
#### 3.2.1. Piège à ions linéaire quadripolaire

Le fonctionnement du piège à ion linéaire quadripolaire (LTQ) est semblable à celui du quadripôle. En effet, il utilise la stabilité des trajectoires dans un champ électrique oscillant

pour séparer les ions selon leur rapport  $m/z$ . Ces trajectoires sont décrites par les équations de Mathieu qui ont été proposées en 1866.<sup>124</sup>

Le LTQ peut être utilisé soit comme un analyseur de masse, soit comme un piège à ions pour l'isolation des ions. Il est constitué de quatre électrodes métalliques qui sont disposées en parallèle et ont une distance de  $r_0$  par rapport à l'axe central et qui forment trois parties : centrale, frontale et dorsale (Figure 2.25). La partie centrale définit le volume de piégeage des ions.

Dans le cadre de ma thèse, le LTQ a été utilisé pour isoler les ions précurseurs avant de réaliser des collisions et former les ions fragments. Afin d'éliminer les ions indésirables du piège à ions un potentiel est appliqué au moment où les ions sont éjectés. Ce potentiel est appliqué radialement en vue d'exciter les ions et de les aider à s'éjecter à travers les fentes des électrodes, augmentant ainsi la résolution en masse.



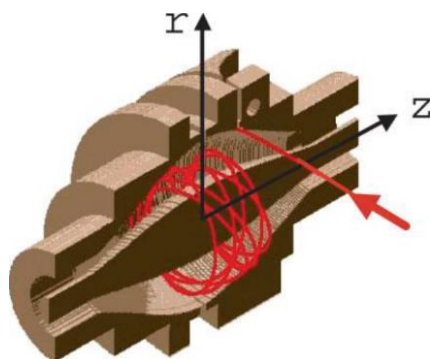
**Figure 2. 25.** Conception de base d'un piège à ions linéaire, image prise de la référence.<sup>125</sup>

### 3.2.2. Orbitrap

Le piège à ions orbital fut conçu pour la première fois par Kingdon en 1923. Les ions y sont capturés par un champ électrostatique et oscillent autour d'une électrode centrale.<sup>126</sup> Initialement, celui-ci n'était pas destiné à la spectrométrie de masse mais plutôt à l'étude de la physique nucléaire. C'est pour cette raison que la notion d'orbite des ions autour du filament rappelle le mouvement des planètes autour d'une étoile, à la différence que les corps célestes utilisent le champ gravitationnel et non électrostatique. Ce n'est qu'en 1999 que l'Orbitrap fut introduit pour la première fois comme nouvel analyseur de MS.<sup>127</sup>

L'Orbitrap se compose de deux électrodes extérieures semblables à la forme d'un baril et d'une électrode centrale de forme fuselée le long de l'axe  $z$  (Figure 2.26).





**Figure 2. 26.** Mouvement des ions dans la cellule Orbitrap. Les trajectoires des ions sont représentées en rouge autour de l'électrode centrale. Les axes r et z représentent, respectivement l'axe radial et l'axe longitudinal.<sup>127</sup>

Ces électrodes agencées ainsi induisent un champ électrostatique (selon z); les ions sont injectés tangentiellement à ce champ et se retrouvent piégés autour de l'électrode centrale. Le mouvement des ions est alors défini de deux manières : un mouvement circulaire autour de l'électrode interne (plan xy) et un mouvement de « va et vient » selon l'axe z. Ainsi, les ions oscillent à des fréquences différentes ce qui entraîne leur séparation. La fréquence de mouvement des ions ne dépend ni de leur vitesse ni de leur énergie, mais elle est inversement proportionnelle à la racine carrée du rapport m/z de l'ion analysé (équation 2.10).

$$\omega = \sqrt{k \frac{e}{m/z}} \quad (2.10)$$

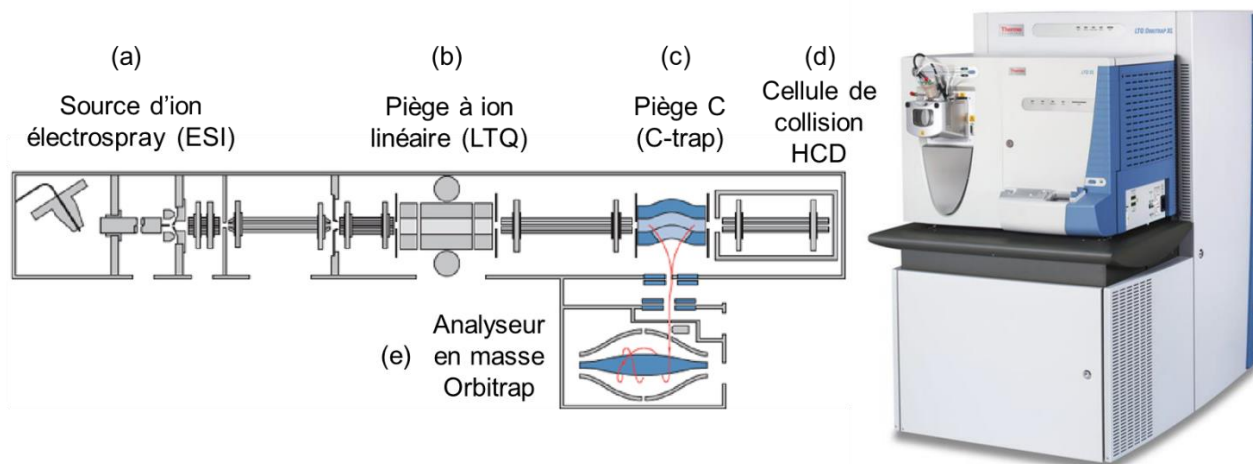
Où k est la courbure du champ, e est la charge élémentaire ( $1.602 \times 10^{-19}$  C) et  $\omega$  correspond à la fréquence d'oscillation axiale.

Le rapport m/z peut alors être déterminé par transformée de Fourier, c'est-à-dire qu'à partir de l'enregistrement et de l'amplification du signal, des spectres de fréquences sont enregistrés puis convertis, par transformée de Fourier, en spectres de masse. En 2005, la société ThermoFisher Scientific commercialise le premier Orbitrap™.

### 3.3. Fragmentation par Higher-energy Collision Dissociation (HCD)

La Figure 2.27, représente un LTQ-Orbitrap XL utilisé dans le cadre de ma thèse. Sur la gauche de cette Figure est présenté également le schéma de construction de l'instrument. On y voit : en (a), le système d'ionisation par ESI, en (b), un LTQ qui permet la sélection et le stockage des ions d'intérêts, à l'image d'un filtre, en (c), le C-trap (piège ionique courbé en forme de « C ») qui donne lieu à une injection pulsée des ions dans l'analyseur. En effet, l'injection des ions dans l'analyseur doit se faire très rapidement pour qu'ils puissent former un paquet oscillant ensemble dans la trappe, et ainsi générer le signal à mesurer. Enfin, on y voit en (d), la cellule

de collision qui permet la formation d'ions fragments grâce au gaz de collision, et en (e), la cellule Orbitrap pour l'analyse en masse et la détection.



**Figure 2. 27.** Illustration d'un Orbitrap commercialisé par ThermoFisher Scientific, modèle LTQ-Orbitrap XL (2005)<sup>128</sup>. A gauche, le schéma de construction depuis la source d'ionisation jusqu'à l'analyseur en masse. A droite, une photo de l'instrument complet.

Le HCD est l'une des techniques d'activation et de fragmentation disponible dans les spectromètres de masse hybrides LTQ-Orbitrap. Au début, cette technique de fragmentation portait le nom de « higher-energy C-trap dissociation » car le but de son développement était d'effectuer la fragmentation des ions précurseurs d'intérêts en les isolant dans le LTQ, puis en les dissociant à l'intérieur du "C-trap" de l'instrument<sup>81</sup> (Figure 2.27 gauche : (c)). Le C-trap est un piège à ions bidimensionnel (2D) incurvé situé entre le LTQ et l'analyseur Orbitrap, sa fonction principale est de collimater les ions et de permettre l'injection pulsée d'un paquet d'ions dans l'Orbitrap. Toutefois, la principale limitation de cette configuration expérimentale est l'efficacité de piégeage insatisfaisante des ions de faible masse à une tension radiofréquence (RF) élevée. En effet, dans des conditions normales, le C-Trap a une efficacité de piégeage élevée pour les ions de faible masse et les ions de masse élevée. Néanmoins, en raison de la grande énergie cinétique des ions qui pénètrent le C-trap et de sa géométrie incurvée, les ions avec une masse élevée sont particulièrement susceptibles d'échapper au piégeage. Pour minimiser ce problème, il est nécessaire d'augmenter l'amplitude de la tension RF appliquée, ce qui engendre un déplacement de la limite de masse faible vers des valeurs  $m/z$  plus élevées. Dans le but de surmonter les limitations du C-trap en tant que cellule de collision, une deuxième configuration d'HCD a été proposée. Dans cette nouvelle conception, un octopôle dédié est utilisé comme cellule de collision au lieu du C-trap. Cette cellule de collision octopolaire (Figure 2.27 gauche : (d)) est située après le piège C et contient généralement de l'azote comme gaz de collision. Ainsi, les ions précurseurs d'intérêts sont d'abord isolés dans le LTQ (Figure

2.27 gauche (b)), puis ils traversent un octopôle de transfert et le C-trap pour entrer dans la cellule de collision octopôle. Après fragmentation, le potentiel de l'octopôle est augmenté, renvoyant ainsi tous les ions vers le C-trap pour une injection collimatée pulsée dans l'Orbitrap permettant une analyse de masse à haute résolution.

Dans cette nouvelle configuration expérimentale, le problème lié aux pertes importantes dans la géométrie courbée du C-trap et par conséquent aux masses faibles est surmonté et l'accès à la gamme basse  $m/z$  est possible. Un autre avantage de la réalisation de l'HCD dans la cellule de collision octopolaire dédiée est la possibilité de modifier l'identité et la pression du gaz de collision, ce qui n'était pas possible dans le C-trap en raison de son influence sur la pression dans l'analyseur Orbitrap.

### 3.4. Spectrométrie de mobilité ionique

En vue de mesurer la section efficace de collision (CCS) des complexes organométalliques d'Au(III) étudiés, des mesures en mobilité ionique sur le temps de vol quadripolaire Bruker timsTOF (Bruker Daltonics, Brême, Allemagne) ont été effectuées.

Brièvement, la spectrométrie de mobilité ionique est une technique de séparation en phase gazeuse d'espèces ioniques sous l'application d'un champ électrique en présence d'un gaz.<sup>129-131</sup>

La mobilité d'un ion donné ( $K$ ) est un paramètre spécifique corrélé à sa vitesse ( $v$ ) lorsqu'il se déplace dans le gaz sous l'influence d'un champ électrique ( $E$ ).  $K$  peut être exprimée par l'équation 2.11 :

$$K = \frac{v}{E} \quad (2.11)$$

Le CCS est un paramètre spécifique dérivé de la mobilité ( $K$ )<sup>132</sup>. Celui-ci représente la zone dans laquelle se produisent les collisions entre l'ion et le gaz. Il ne relève pas de l'instrument mais change en fonction des deux particules en collision. Ainsi, le CCS dépend du gaz utilisé.

## 4. Comparaison des deux approches expérimentales

Afin de pouvoir comparer directement les deux approches expérimentales utilisées (PES et MS), nous avons envisagé d'étudier le même système avec ces deux méthodes. Dans le cas des complexes organométalliques neutres de Fe, une étude par ESI-MS a montré la formation d'un ion à  $m/z + 1$  correspondant à l'entité  $[\text{LFe}(\text{CO})_3\text{H}]^+$ . Pour obtenir la même espèce ionique que celle observée par PES (à savoir  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]^+\bullet$ ), une source APPI (photoionisation à pression atmosphérique) au lieu de l'ESI a été utilisée. Toutefois, l'ion  $\text{MH}^+$  a également été observé. En ce qui concerne les complexes d'Au, l'étude par PES-RS a montré qu'il était possible d'observer

l'espèce  $[\text{LAu-PF}_6]^+$  pour le complexe avec le ligand le plus donneur. Comme les complexes d'Au(III) sont synthétisés en présence de leur contre ion  $[\text{PF}_6]^-$ , l'utilisation d'une vaporisation par thermodesorption (TD) pour l'étude par PES-RS a permis de conserver la liaison ionique. Cette observation avait également été constatée lors d'une étude antérieure réalisée par Dossmann et al. sur la photoionisation d'une vitamine ayant la structure d'un sel.<sup>133</sup> Pour les systèmes d'Au(III) moins solides, il n'a pas été possible d'observer l'ion précurseur ni le fragment d'intérêt. Cela peut s'expliquer par le fait que l'énergie déposée sur les composés pourrait être trop importante. Une optimisation des paramètres, telle que la température appliquée sur le TD, pourrait peut-être permettre d'obtenir des résultats différents.

## 5. Calculs théoriques

Ma contribution dans cette partie a été de lancer les calculs théoriques au moyen des logiciels utilisés. L'étude théorique a été menée par H. Dossmann.

### 5.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité

Dans le cadre de ma thèse, les complexes organométalliques étudiés ont été traités par des méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Au cours de ces dernières décennies, la DFT s'est avérée très puissante pour la simulation de systèmes chimiques de taille importante. Son principe repose sur le fait que l'énergie d'un système à plusieurs électrons peut être exprimée en fonction de sa densité électronique.<sup>134,135</sup> Alors que la complexité de la fonction d'onde augmente avec la taille du système (*ab-initio*), la densité électronique en est indépendante, raison pour laquelle un grand intérêt lui est porté. De plus, elle montre une bonne précision et une capacité de calcul modérée. La DFT est fondée sur le théorème de base de Hohenberg-Kohn,<sup>136</sup> qui stipule que la densité électronique ( $\rho(r)$ ) est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système dans son état fondamental. Par ailleurs Kohn-Sham<sup>137</sup> ont montré que la fonction  $\rho(r)$  exact correspond au minimum de l'énergie. Ceci a conduit aux équations de Kohn-Sham, analogues aux équations de Hartree-Fock (HF), où l'énergie échange-corrélation reste à définir (le terme échange est associé aux interactions entre électrons de même spin, et le terme corrélation représente essentiellement les interactions entre ceux de spin opposé). Afin de définir cette énergie, des fonctionnelles de différents types qui permettent de lier la densité électronique à l'énergie sont utilisées. Dans cette étude deux types de fonctionnelles ont été employées, la fonctionnelle méta *Generalized Gradient Approximation* (méta-GGA) pour laquelle l'énergie échange-corrélation dépend à la fois de la densité électronique, de son gradient et de sa dérivée seconde. Les

fonctionnelles hybrides qui combinent l'échange-corrélation obtenus par des méthodes GGA (i.e. l'énergie d'échange de corrélation dépend à la fois de la densité électronique et de son gradient) avec un certain pourcentage d'échange décrit par la théorie Hartree-Fock. Par ailleurs, le choix de la base a une influence significative sur les calculs de chimie quantique. En effet, une base plus petite nécessitera moins de ressources pour effectuer les calculs. Cependant, une base moins précise peut remettre en question la justesse des résultats obtenus.

L'inconvénient majeur de la DFT est qu'il n'existe pas de voie évidente vers une "fonctionnelle globale parfaite" qui fonctionne pour tout système. C'est pour cette raison que la comparaison avec les résultats expérimentaux est cruciale et permet de répondre à la question fondamentale : "Quelle fonctionnelle utilisée pour prédire la propriété d'intérêt ?"

Les calculs ont été effectués à l'aide du logiciel Gaussian 09<sup>138</sup> et 16<sup>139</sup> et ont servi à obtenir l'optimisation de la géométrie, les calculs de fréquences et les énergies d'ionisations et de dissociations des complexes. Gaussview 6<sup>140</sup> et Chemcraft version d'essai<sup>141</sup> ont été utilisés comme outils de visualisation.

### 5.1.1. Structure électronique

L'interprétation des spectres de photoélectrons SPES obtenus expérimentalement (voir chapitre II. 2.2.6.C) nécessite le calcul des énergies d'ionisation des complexes. Ceci est réalisé à partir des structures optimisées de ces derniers à l'état neutre et à l'état cationique. La fonctionnelle hybride Adamo et Barone hybride, PBE0,<sup>142,143</sup> couplée à l'ensemble de base def2-TZVP,<sup>144</sup> a été utilisée pour l'optimisation de la géométrie, les calculs de fréquences et les calculs d'énergie. La fonctionnelle PBE0 a été choisie en raison de son bon compromis entre précision et temps de calcul et parce qu'elle a été testée et recommandée pour des systèmes de taille importante faisant intervenir des métaux.<sup>142,145,146</sup> L'énergie d'ionisation adiabatique est la différence en énergie entre les structures neutres et cationiques, et la première énergie d'ionisation verticale est la différence entre l'énergie du cation ayant la géométrie du neutre et l'énergie du neutre. Les autres énergies verticales d'ionisation sont obtenues en considérant les inverses des énergies des orbitales moléculaires du complexe neutre (d'après le théorème de Koopmans, voir titre 5.1.1.A).

### A. Théorème de Koopmans

Dans la Théorie Hartree-Fock (HF) l'énergie d'ionisation verticale d'une molécule est déterminé par le théorème de Koopmans.<sup>147</sup> Celui-ci stipule que l'énergie d'ionisation verticale est égale au signe près à l'énergie de l'orbitale moléculaire occupée la plus haute (HOMO), équation 2.12.

$$EI_{\text{vert}} = -E(\text{HOMO}) \quad (2.12)$$

Cette approximation n'est pas toujours valable. En effet, dans la théorie HF, et précisément pour des molécules de taille importante, tous les termes définissant la corrélation électronique ne sont pas pris en compte. Par ailleurs, le théorème de Koopmans ne prend pas en compte les effets de relaxation qui se produisent après l'ionisation d'un électron (il surestime donc les énergies d'ionisation). Lorsqu'un électron est ionisé, les autres électrons peuvent se réorganiser pour minimiser l'énergie totale du système, ce qui peut affecter les énergies d'ionisation.

Néanmoins, l'équation 2.12 peut se généraliser à d'autres théories comme la DFT<sup>148,149</sup> où il reste probable que les valeurs propres des orbitales prédisent des  $EI_{\text{vert}}$  avec de très grandes erreurs absolues.<sup>150</sup> Zhan et al.<sup>151</sup> ainsi que Gengeliczki et al.<sup>152</sup> ont toutefois montré que ces valeurs peuvent être employées en utilisant un facteur de correction.

#### 5.1.2. Energie de dissociation des liaisons

Afin de calculer les BDE correspondant à la variation d'enthalpie de la réaction de dissociation à 0 K, nous avons sélectionné, en plus de la fonctionnelle PBE0, trois autres méthodes DFT. Ces méthodes ont été choisies soit en suivant des travaux précédemment publiés sur des systèmes similaires, soit en tenant compte de leur précision rapportée sur les calculs BDE :

- Méthode B3PW91 : suite à des travaux antérieurs sur des complexes organométalliques d'Au(III) par Rodriguez et al.<sup>153</sup> et Rigoulet et al.,<sup>154</sup> la fonctionnelle hybride B3PW91 avec les ensembles de bases qui prennent en compte les effets relativistes de l'atome d'or et qui décrivent ses électrons de cœur par un potentiel complété par une série de fonctions de polarisation de ses orbitales f : SDD (+f) (Au)<sup>155</sup> et la base 6-31G\*\* pour les autres atomes a été choisie pour l'optimisation de la géométrie et les calculs de fréquences. Dans leur travail, les études théoriques complémentaires en DFT ont permis de mieux comprendre la structure et la réactivité des intermédiaires clés dans les cycles catalytiques comprenant les complexes d'Au(III). En outre, les effets de dispersion, introduits par Grimme sous la forme d'un terme correctif à ajouter à l'énergie totale<sup>156</sup>, ont été pris en compte. Ces effets permettent de considérer les forces intermoléculaires

(forces de van der Waals), qui produisent une force d'attraction intermoléculaire responsable d'une stabilisation non négligeable.

- Méthode TPSSH : dans un rapport de Bochmann et ses collaborateurs sur l'influence de ligands donneurs sur les énergies de liaison dans des complexes d'organo-Au(III),<sup>157,158</sup> des calculs d'énergie ont été effectués en utilisant la fonctionnelle TPSSH de l'approximation (méta-GGA), avec l'ensemble de base de cc-pVDZ<sup>159</sup> et avec la correction de dispersion DFT-D3<sup>156</sup> (en partant des structures optimisées avec B3PW91 et en utilisant les énergies vibrationnelles de point zéro (ZPE) obtenues avec B3PW91).<sup>160</sup>
- Méthode M06 : la fonction hybride meta-GGA Minnesota M06 a été utilisée avec l'ensemble de base def2-TZVP<sup>144</sup> pour l'optimisation de la géométrie, les calculs de fréquences et d'énergie. Cette fonction a été choisie en raison de ses excellentes performances obtenues dans une étude théorique de référence sur les énergies de dissociation des liaisons métal-ligand.<sup>161</sup>

Ainsi à partir de ces méthodes, les BDE respectives à chaque complexe organométallique étudiés ont été obtenues. Le calcul d'énergie par DFT a été réalisé pour le complexe précurseur, le fragment ionique formé et le fragment neutre perdu. Ces énergies sont corrigées par l'erreur de superposition des jeux de base (BSSE) car cette dernière est connue pour augmenter la précision de l'évaluation des quantités thermochimiques.<sup>162,163</sup>

## 5.2. Analyse de décomposition en énergie

Le second type de calcul qui a été réalisé dans le cadre de ma thèse correspond à une analyse de décomposition de l'énergie (EDA) au moyen du programme ADF,<sup>164</sup> au niveau BP86-D3BJ/TZ2P de la théorie, et en tenant compte des effets relativistes via l'approximation régulière d'ordre zéro (ZORA).<sup>165</sup> L'EDA est une approche quantitative puissante qui a été développée à l'origine par Morokuma<sup>166</sup> et améliorée par d'autres.<sup>164,167</sup> Elle permet d'évaluer théoriquement des effets électroniques de ligands et de décrire les différents types d'interactions intervenant dans un système.<sup>52,168,169</sup> Le schéma de cette approche correspond en la décomposition de l'interaction entre deux fragments (ici un ligand et un métal) en trois termes: un terme d'interaction électrostatique,  $\Delta E_{\text{elect}}$ , un terme de répulsion de Pauli,  $\Delta E_{\text{Pauli}}$ , et un terme d'interaction orbitale,  $\Delta E_{\text{orb}}$ , selon l'équation 2.13.

$$\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{elect}} + \Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{orb}} \quad (2.13)$$

Où  $\Delta E_{elect}$  correspond à l'interaction électrostatique classique entre les distributions de charges non perturbées des fragments,  $\Delta E_{pauli}$  est l'interaction d'échange répulsive entre les électrons des deux fragments ayant le même spin et  $\Delta E_{orb}$  provient de la relaxation orbitale et le mélange d'orbitales entre les fragments. Ce dernier terme peut être séparé en contributions d'orbitales de symétrie différente ce qui permet de distinguer les liaisons  $\sigma$ ,  $\pi$  et  $\delta$ .

En combinant l'approche EDA à la théorie des orbitales naturelles pour la valence chimique (NOCV),<sup>170-172</sup> il est possible de décomposer quantitativement et qualitativement le terme  $\Delta E_{orb}$ . La méthode EDA-NOCV permet de visualiser les interactions spécifiques qui conduisent à la liaison métal-ligand, et d'identifier leur contribution (accepteur  $\pi/\sigma$ , donneur  $\sigma/\pi$ ) dans la liaison.





## *Chapitre III. Modélisation cinétique*



# 1. Réaction unimoléculaire

La réaction unimoléculaire<sup>72</sup> est une réaction chimique mettant en jeu une seule espèce réactive. La dissociation est un exemple de processus unimoléculaire. Dans le cadre de cette étude, elle se produit par absorption de photons ou par collisions avec un gaz cible M. La vitesse d'une réaction unimoléculaire s'écrit :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (3.1)$$

Qui, une fois intégrée, donne lieu à la dépendance temporelle de la concentration de A(t) :

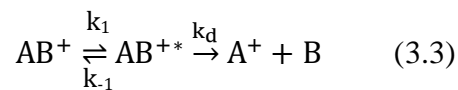
$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \quad (3.2)$$

Où k est la constante de vitesse unimoléculaire et  $[A]_0$  est la concentration de l'espèce A au temps  $t = 0$ . La constante de vitesse k dépend de l'énergie interne E et de la température (T) dans le cas d'un ensemble de A à l'équilibre thermique.

La description de la constante de vitesse  $k(E)$  s'effectue ici par le modèle statistique de Marcus et Rice (1951) et de Rosenstock, Wallenstein, Wahrhaftig and Eyring (1952) connu sous le nom de RRKM/QET.

## 1.1. Détermination de l'équation de la constante de vitesse : RRKM/QET

L'abondance des ions fragments peut être décrite de manière générale par le modèle de Lindemann.<sup>173</sup> Quand l'ion précurseur,  $AB^+$ , acquiert une énergie et devient excité,  $[AB^+]*$ , il peut soit subir une décomposition unimoléculaire pour former les produits ( $A^+$  et B) soit se désactiver et revenir à son état fondamental (équation 3.3).



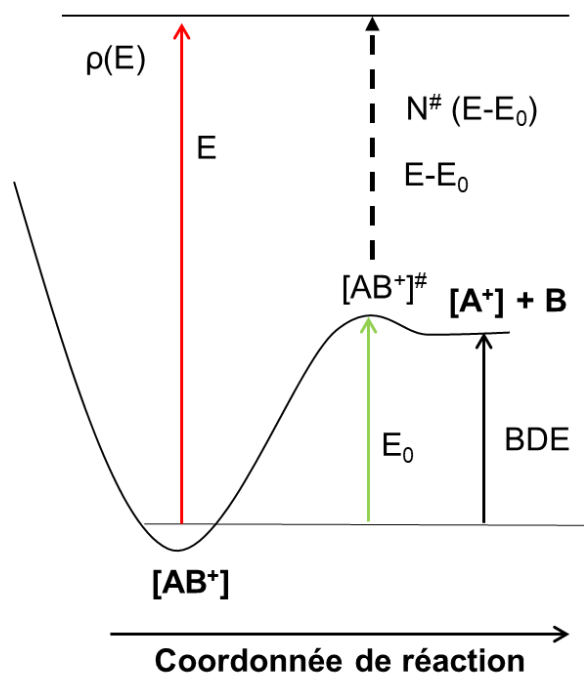
Dans l'équation 3.3,  $k_1$  et  $k_{-1}$  sont respectivement les constantes de vitesse d'activation et de désactivation et  $k_d$  est la constante de vitesse de décomposition unimoléculaire. Dans le cadre de cette thèse,  $k_{-1}$  est considérée comme négligeable.

L'approche statistique RRKM/QET, utilisée pour estimer la constante de vitesse unimoléculaire, tire ses origines de divers mécanismes antérieurs. En 1922, Lindemann a mis en place un mécanisme qui prend en compte l'effet de la pression, où la constante de vitesse de réaction passe du premier ordre à la condition de haute pression au second ordre à la condition de basse pression. En 1926, Hinshelwood apporte une modification au modèle de Lindemann en prenant en compte les degrés de liberté vibrationnels (DOF, *degrees of freedom*).<sup>174</sup> En effet,

l'énergie s'accumule dans les différents modes vibrationnels de l'ion moléculaire. Après chaque étape d'activation, l'énergie interne se redistribue rapidement entre tous les modes vibratoires disponibles. Ce processus se poursuit jusqu'à ce qu'une énergie suffisante et une disposition géométrique appropriée des atomes soient obtenues dans l'ion précurseur excité, pour permettre la réaction de dissociation. Rice, Ramsperger et Kessel (RRK) ont fait l'hypothèse que  $s$  oscillateurs harmoniques identiques sont contenus dans l'ion précurseur. Parmi eux, un est considéré comme oscillateur critique ( $v$ ) et une quantité minimale d'énergie nécessaire doit y être localisée pour permettre la dissociation. Cette quantité d'énergie est appelée énergie critique ( $E_0$ ), dont la constante de vitesse  $k(E)$  va, entre autres, dépendre. En 1952, la théorie RRKM/QET<sup>73-75,77</sup> a été développée. Ses différences majeures avec la théorie RRK sont que la première est fortement liée aux valeurs des fréquences vibrationnelles, alors que la seconde ne l'est pas. De plus, RRKM/QET considère explicitement le concept d'état de transition (i.e. configuration dans laquelle  $k(E)$  est minimale) dans le processus unimoléculaire comme étape intermédiaire qui mène aux produits de la réaction. Ainsi la réaction est estimée en deux étapes, d'abord la formation d'un état activé,  $[AB^+]^*$ , ensuite celle d'un état de géométrie particulière qui conduit aux produits de la réaction. A l'équation 3.3 s'ajoute alors l'étape intermédiaire de l'état de transition (TS) (équation 3.4).



La formation d'une configuration intermédiaire,  $[AB^+]^\ddagger$ , entre celle du réactant et celle du produit est nécessaire, car tous les ions activés ne peuvent pas réagir et former les produits. De ce fait, au lieu de considérer une fréquence identique pour tous les oscillateurs du système, RRKM/QET prend en compte les fréquences réelles des deux espèces mises en jeu ( $[AB^+]^*$  et  $[AB^+]^\ddagger$ ). Pour mieux comprendre le modèle RRKM/QET, considérons un ion précurseur,  $[AB^+]$ , dont l'énergie interne totale est  $E$  (Figure 3.1). À l'état de transition,  $[AB^+]^\ddagger$ , une partie de cette énergie doit être localisée sur l'oscillateur critique ( $E_0$ ). L'énergie de dissociation de la liaison (BDE, *Bond Dissociation Energy*) fait référence à la variation d'enthalpie calculée lors de la dissociation, exprimée à 0 K (Figure 3.1). Pour les processus de fragmentation sans barrière (TS),  $E_0$  et BDE sont égales.<sup>51</sup>



**Figure 3. 1.** Représentation schématique de coordonnées de réaction pour la dissociation d'un ion précurseur  $[AB^+]$  ayant une énergie totale de  $E$  et montrant une barrière  $[AB^+]^\ddagger$ .  $E_0$  est l'énergie critique, BDE est l'énergie de dissociation de la liaison AB. L'énergie en excès,  $E - E_0$ , est l'énergie disponible pour être statistiquement distribuée.<sup>175</sup>

L'énergie restante, dite en excès, qui pourrait être distribuée sur les autres oscillateurs est  $E - E_0$ . Une partie de cette dernière peut être attribuée à l'énergie de translation et de rotation des fragments. Le calcul du nombre d'états se fait par l'addition de tous les états possibles entre deux valeurs limites : 0 et  $E - E_0$ , où le minimum correspond à une importante contribution d'énergie de translation et de rotation. La constante de vitesse unimoléculaire s'écrit (équation 3.5) :

$$k(E) = \frac{\sigma N^\ddagger(E - E_0)}{h\rho(E)} \quad (3.5)$$

En considérant un ion avec une énergie interne de  $E$ ,  $N^\ddagger(E - E_0)$  dans l'équation 3.5 correspond au nombre d'états de l'état de transition qui existent en dessous de l'énergie en excès. Cette somme des états définit le nombre de façons dont on pourrait répartir l'énergie entre les oscillateurs, de manière à ce que l'énergie totale soit comprise entre 0 et  $E - E_0$ . Par exemple, pour un seul oscillateur critique :

$$N^\ddagger(E - E_0) = \frac{E - E_0}{h\nu} \quad (3.6)$$

Où  $\nu$  est la fréquence de l'oscillateur critique. Plus l'énergie interne augmentera, plus  $N^\ddagger(E - E_0)$  augmentera également, car à des énergies plus élevées le nombre de façons de

répartir l'énergie entre tous les oscillateurs est plus grand.  $\rho(E)$  est la densité d'états de l'ion précurseur à l'énergie  $E$ .  $h$  est la constante de Planck et «  $\sigma$  » est la dégénérescence qui correspond au nombre de voies équivalentes de la réaction. Par exemple dans le cas de la perte d'un H dans le benzène ( $C_6H_6$ ) la dégénérescence serait de 6 ( $\sigma = 6$ ).

Afin d'estimer la somme et la densité d'états, un calcul des fréquences vibrationnelles du réactif et de l'état de transition est nécessaire. Une connaissance détaillée de l'état de transition n'est pas triviale<sup>76,176</sup>. Ce dernier peut être décrit par un paramètre d'entropie d'activation du système,  $\Delta S^\ddagger$ , qui dépend des fréquences de vibration du réactif et de la géométrie de l'état de transition. L'entropie vibrationnelle est calculée à partir de la relation thermodynamique :

$$\Delta S^\ddagger = R \ln \frac{Q^\ddagger}{Q} + \frac{U^\ddagger - U}{T} \quad (3.7)$$

Où  $\Delta S^\ddagger$  est l'entropie,  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $U$  et  $U^\ddagger$  sont les énergies internes du réactant et de l'état de transition à la température,  $T$ , à laquelle l'entropie doit être calculée et  $Q$  et  $Q^\ddagger$  sont respectivement la fonction de partition moléculaire vibrationnelle du réactant et de l'état de transition qui s'écrit :

$$Q_v = \prod_{i=1}^s [1 - e^{-h\nu_i/k_B T}]^{-1} \quad (3.8)$$

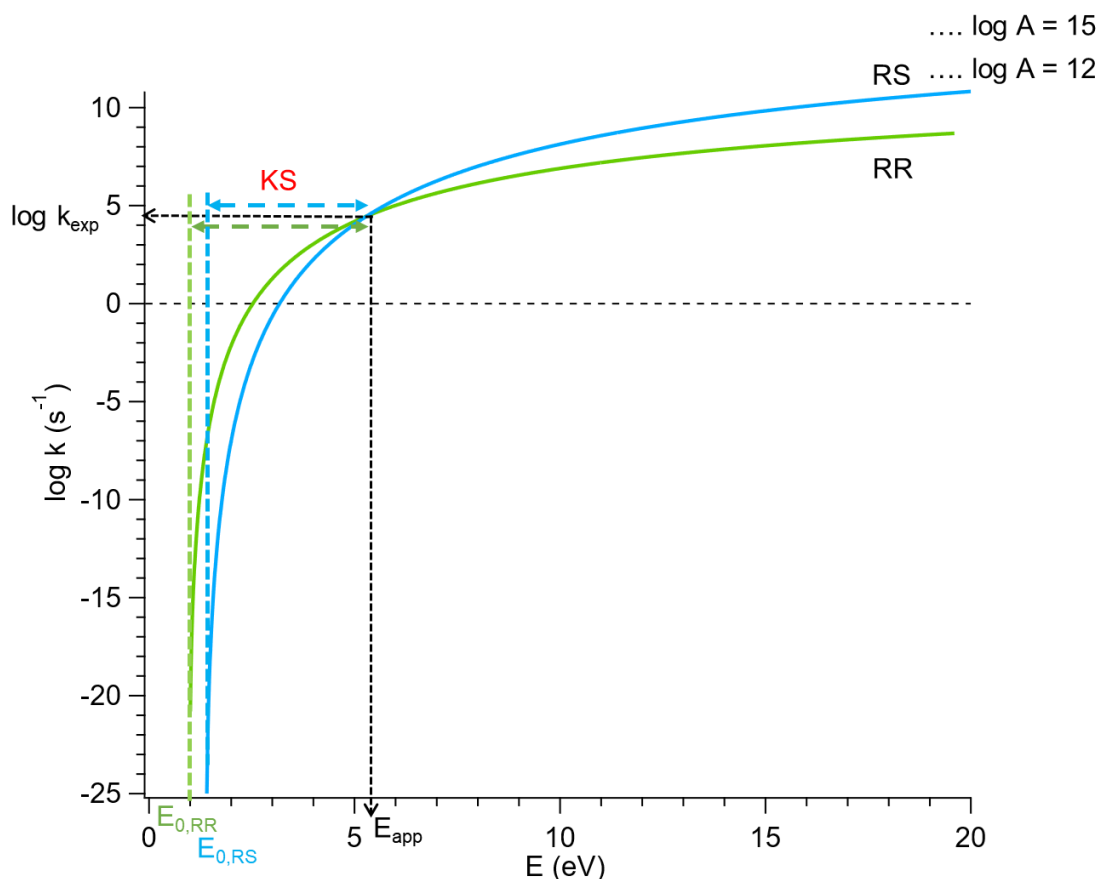
Où  $\nu_i$ , sont les fréquences de vibration,  $s$  est le nombre d'oscillateurs,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $h$  est la constante de Planck et  $T$  est la température à laquelle l'entropie est calculée.

## 1.2. Paramètres influençant la constante de vitesse

Le calcul de  $k(E)$  impose la connaissance des fréquences de vibrations respectives de l'état initial de l'ion considéré (accessible par calcul théorique) ainsi que celles de son TS. Dans cette étude, le TS est construit en considérant cinq fréquences vibrationnelles, qui dans le complexe activé, l'une d'entre elles devient la coordonnée de réaction, tandis que les quatre autres sont réduites par un facteur commun<sup>177</sup>. L'entropie d'activation est directement liée au facteur pré-exponentiel d'Arrhenius ( $A$ )<sup>178,179</sup> qui s'écrit :

$$A = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger / R} \quad (3.9)$$

En général, l'état de transition est décrite comme ayant une géométrie « lâche » ou « tendue », Figure 3.2.



**Figure 3. 2.** Graphe montrant l'influence de la géométrie de l'état de transition sur les courbes de vitesse,  $k(E)$ , en fonction de l'énergie interne. La courbe bleue montre un état de transition « lâche » correspondant à une rupture simple (RS) et la courbe verte montre un état de transition « tendu » lié à une rupture avec réarrangement (RR). KS correspond au déplacement cinétique.

Une géométrie « tendue » correspond à une valeur d'entropie faible ou négative ( $\Delta S^\ddagger \leq 0$ ) et un TS dont la structure est éloignée de celle des fragments, ce qui implique un nombre d'états relativement faible et un facteur de fréquence ( $A$ ) bas (variant généralement entre  $10^6$  et  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ ).<sup>180</sup> Ceci est souvent retrouvé dans les réarrangements (RR).

Une géométrie « lâche » définit une valeur d'entropie d'activation élevée ( $\Delta S^\ddagger \geq 0$ ). Ceci est le cas pour des réactions de ruptures simples (RS) où la structure du TS est très proche de celle des fragments, ce qui implique un nombre d'états important et un facteur de fréquence ( $A$ ) élevé (variant généralement entre  $10^{14}$  et  $10^{17} \text{ s}^{-1}$ ).<sup>180</sup>

L'énergie nécessaire pour observer la fragmentation d'un ion correspond à son énergie d'apparition ( $E_{\text{app}}$ ) (équation 3.10).

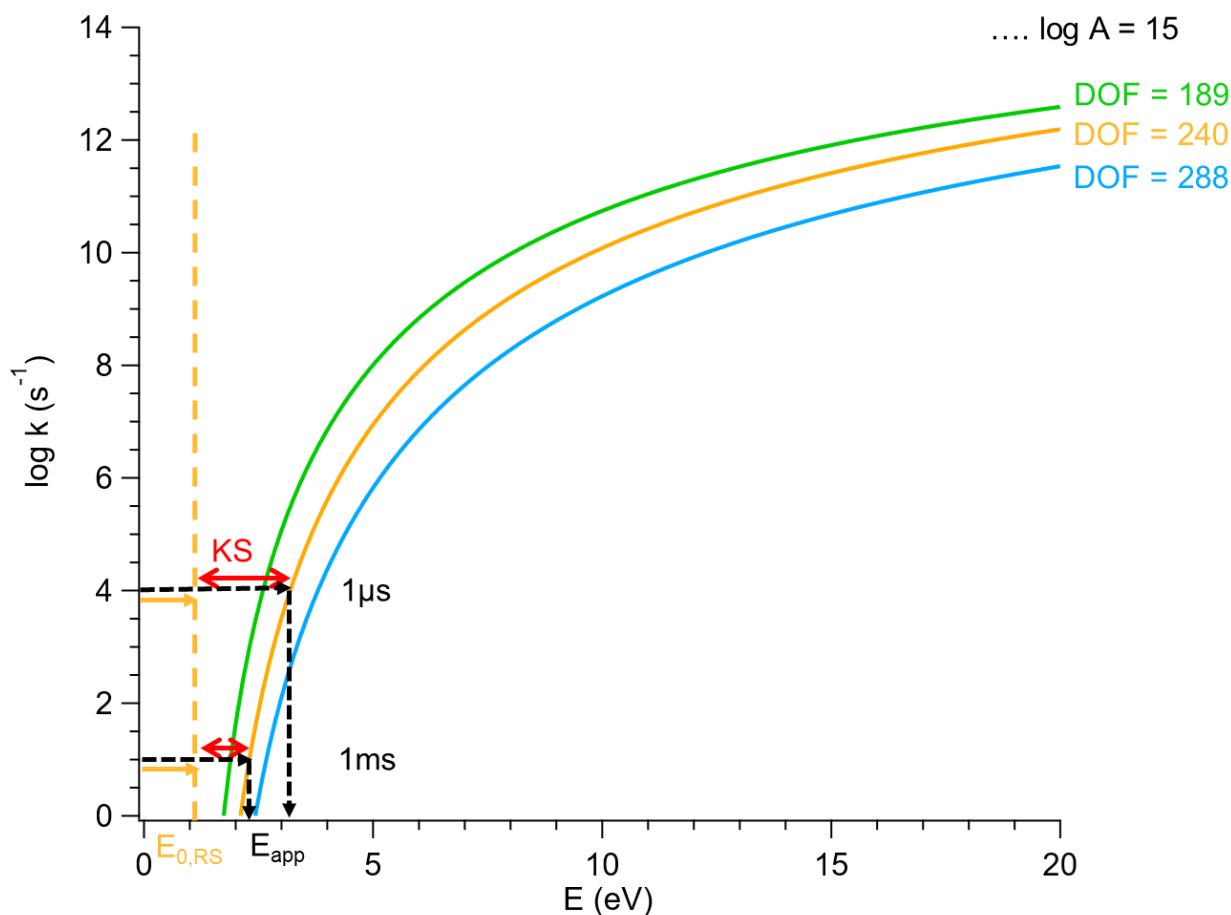
$$E_{\text{app}} = E_0 + \text{KS} \quad (3.10)$$



Où  $E_0$  correspond à l'énergie critique et KS représente le déplacement cinétique. A une même énergie d'apparition ( $E_{app}$ ) et pour un même système (i.e mêmes fréquences de vibration et même nombre de DOF) peuvent correspondre différentes valeurs de  $E_0$  et  $\Delta S^\ddagger$  qui représentent les points extrêmes de la courbe de vitesse. Par exemple dans la Figure 3.2, la réaction de réarrangement (RR), présentée par la courbe verte, est caractérisée par de faibles valeurs de  $E_0$  et  $\Delta S^\ddagger$  en comparaison avec une réaction de rupture simple (RS) montrée par la courbe bleue. Le déplacement cinétique (KS) désigne l'énergie supplémentaire (en excès), au-dessus de l'énergie critique  $E_0$ , nécessaire pour former l'ion fragment dans la limite de détection de l'appareil.<sup>181,182</sup> En d'autres termes, KS est la mesure de l'erreur systématique qui se produirait si la modélisation des courbes n'était pas effectuée. La méthode RRKM/QET permet le calcul de ce dernier qui dépend de différents paramètres : l'énergie critique ( $E_0$ ), l'entropie d'activation ( $\Delta S^\ddagger$ ), la taille de la molécule (fréquences de vibration et degrés de liberté (DOF)), la limite de détection de l'appareil et le temps d'analyse de l'ion lié à la fenêtre d'observation du spectromètre de masse. Le temps de résidence, imposé par l'instrument, limite la production des ions fragments. Dans le spectromètre DELICIOUS III, le temps de résidence des ions est estimé à 3  $\mu$ s et sur le spectromètre LTQ-Orbitrap/XL, à 5 ms.<sup>80</sup> La Figure 3.3 montre que pour un même ion, l'énergie d'apparition ( $E_{app}$ ) de ce dernier ainsi que la valeur du déplacement cinétique (KS) sont plus importantes pour un temps d'analyse court (1  $\mu$ s) mais un temps d'analyse plus long (1 ms) les réduit. Notons que cette comparaison se fait pour une limite de détection typique de 1%,<sup>181</sup> à savoir que l'excès d'énergie (KS) requis pour une dissociation détectable en  $t = 10^{-x}$  s n'est pas forcément égal à l'excès d'énergie nécessaire pour obtenir un coefficient de vitesse  $k = 10^x \text{ s}^{-1}$ .<sup>182</sup> Ceci peut être démontré à partir de la cinétique du premier ordre : si un seul ion fragment,  $A^+$ , est obtenu lors de la fragmentation unimoléculaire de l'ion moléculaire précurseur  $AB^+$  (équation 3.3), alors, après un temps  $t$ , l'abondance fractionnelle  $fr(A^+)$ , de  $A^+$  pour une énergie interne  $E$  dans le précurseur est :

$$fr[A^+]_t = \frac{[A^+]_t}{[A^+]_t + [AB^+]_t} = 1 - e^{-k(E)/t} \quad (3.11)$$

Où  $[A^+]_t$  et  $[AB^+]_t$  désignent les concentrations des ions respectifs au temps  $t$  et  $k(E)$  correspond à la constante de vitesse unimoléculaire. En outre, la Figure 3.3 indique l'influence de la taille de l'ion (DOF) sur la forme des courbes et sur le déplacement cinétique (KS). Plus le nombre de DOF est important, plus le KS sera important car l'énergie déposée aura plus de possibilités de se disperser dans les différents oscillateurs.



**Figure 3. 3.** Influence du temps de résidence des ions dans le spectromètre (1  $\mu$ s et 1 ms) et du nombre de DOF de l'ion sur l'énergie d'apparition et le déplacement cinétique, en considérant une limite de détection typique de 1%.

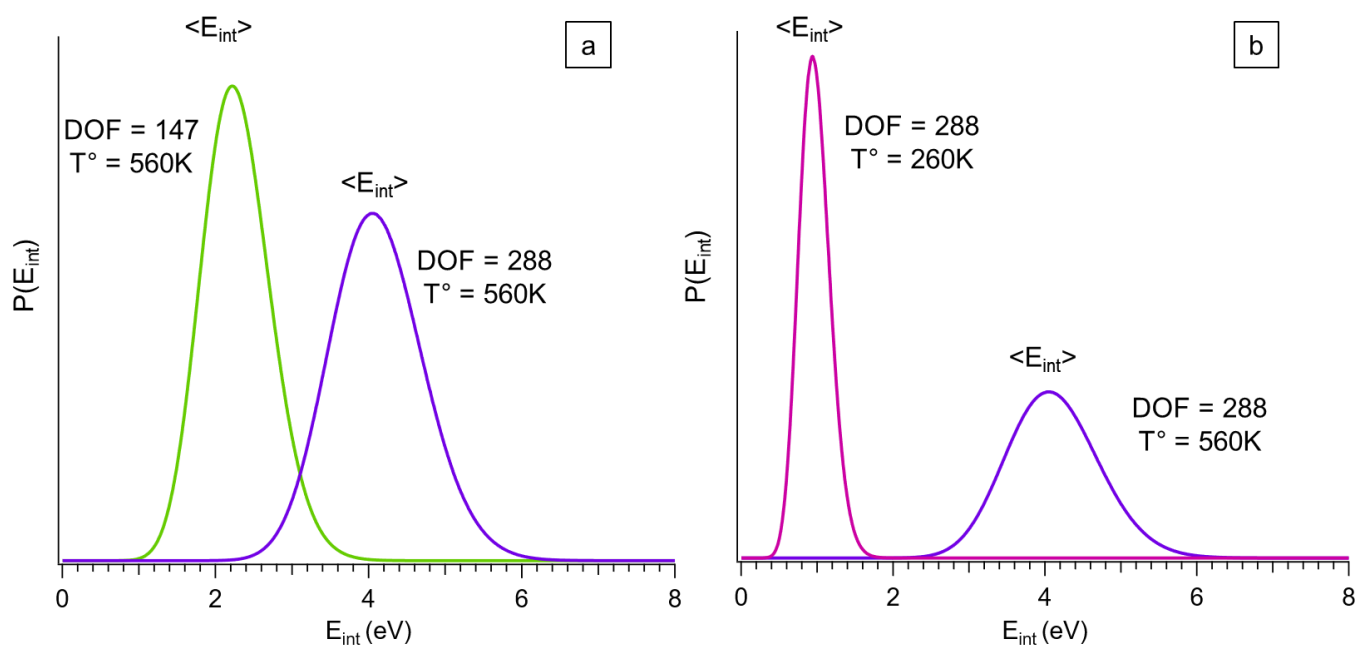
## 2. Application de la modélisation RRKM/QET à la fragmentation sélectionnée en énergie interne (TPEPICO) et à la spectrométrie de masse par collisions (MS-tandem)

L'un des principaux paramètres influençant la forme du spectre de fragmentation (BDs) (voir 2.2.6.D) est la distribution de l'énergie interne des ions précurseurs. L'énergie interne correspond à l'énergie totale de l'ion au-dessus de son état fondamental électronique, vibrationnel et rotationnel.<sup>180</sup> La distribution d'énergie interne,  $P(E,T)$  décrit la probabilité pour la molécule d'avoir une certaine énergie interne  $E$  à une température  $T$ . Cette probabilité est donnée par la densité des états, pondérée par une distribution de Boltzmann<sup>183,184</sup> (équation 3.12).

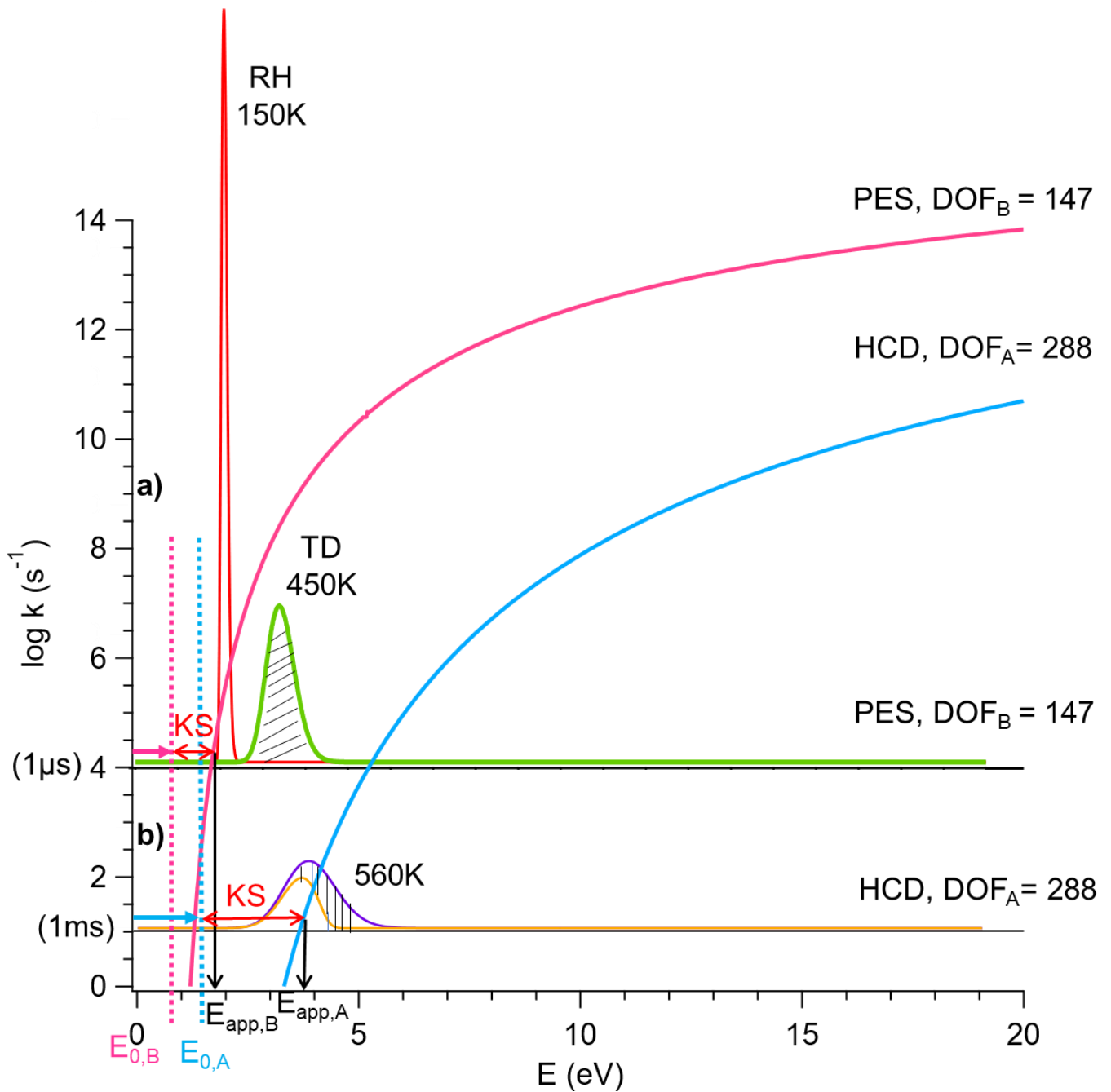
$$P(E, T) = \rho(E) * e^{-E/k_B T} \quad (3.12)$$

Où  $\rho$  est la densité d'états, estimée par le logiciel *MassKinetics* (MK)<sup>78</sup> qui est un programme informatique reposant sur un cadre théorique, développé pour décrire la cinétique de réaction dans les conditions statistiques mais hors équilibre prévalant en spectrométrie de masse. Il suppose que la densité d'états rotationnels est calculée par une méthode classique<sup>72</sup> et la densité d'états vibrationnels par une méthode directe où est utilisé l'algorithme de Beyer et Swinehart<sup>72</sup> en convoluant la densité d'états vibrationnels dans la densité rotationnelle.

L'absorption de photons, ainsi que l'activation par collision peuvent modifier  $P(E,T)$  d'une population d'ions. Dans cette étude, les processus d'activations conduisent à une distribution d'énergie interne et non pas à une valeur unique. La Figure 3.4 montre l'influence de la température ainsi que la densité d'états (i.e. les fréquences de vibration et degrés de liberté) sur l'énergie interne moyenne ( $\langle E_{int} \rangle$ ) et la largeur de la distribution d' $E_{int}$ .



**Figure 3. 4.** Influence du nombre de DOF et de la température sur la distribution d'énergie interne. a) Distribution de l'énergie interne du système A (violet) et B (vert) à des températures égales et des DOF différents. b) Distribution de l'énergie interne du système A (même DOF) à deux températures : 260 K (rose) et 560 K (violet). Courbes obtenues par le logiciel *MassKinetics*.



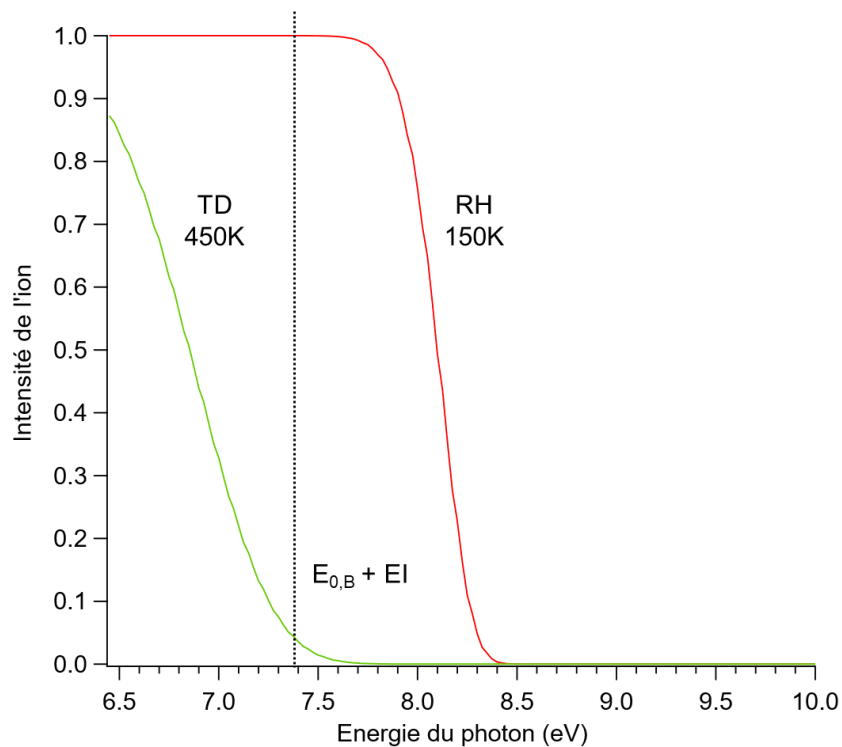
**Figure 3. 5.** Courbes de vitesse en rose et bleu et distribution d'énergie interne obtenues par le logiciel *MassKinetics* pour les systèmes A et B, en considérant une limite de détection typique de 1%. **a)** La courbe rouge représente la distribution d'énergie interne étroite du système B (DOF = 147) étudié par spectroscopie de photoélectrons et vaporisé par chauffage résistif (RH, 150 K). La courbe verte est une distribution d'énergie interne du même système mais vaporisé par thermodésorption d'aérosols (TD, 450 K). **b)** La courbe violette représente la distribution d'énergie interne initiale de type Maxwell-Boltzmann d'un système A (DOF = 288) obtenue par spectrométrie de masse HCD. La courbe jaune représente la population d'ions survivants (distribution troquée) suite à la décomposition après collision HCD. Les parties hachurées correspondent à la partie la plus énergétique de la population qui a subi la dissociation.

La Figure 3.5 représente les courbes de  $k(E)$  en fonction de l'énergie interne pour des systèmes B et A qui ont été étudiés respectivement par spectroscopie de photoélectrons et par fragmentation HCD en spectrométrie de masse. Sur cette même figure sont aussi représentées les distributions d'énergie interne pour chacun des ions. Lors des mesures par spectroscopie de photoélectrons, le photoion en coïncidence avec un photoélectron d'énergie cinétique connue ( $EC_{e^-} \approx 0$  eV) a une énergie interne bien définie qui est donnée par :

$$E_{\text{int}}(M^+) = E_{\text{int}}(M) + h\nu - EI_{\text{ad}} \quad (3.13)$$

Où les termes  $E_{\text{int}}(M^+)$  et  $E_{\text{int}}(M)$  sont respectivement l'énergie interne de l'ion produit et de la molécule neutre ( $E_{\text{int}}(M)$  correspond à une énergie thermique de la molécule, voir Figure 3.4),  $h\nu$  est l'énergie de photon appliquée et  $EI_{\text{ad}}$  est l'énergie d'ionisation adiabatique. Ainsi, à l'exception de l'énergie thermique, la quantité d'énergie déposée sur l'ion est connue (Figure 3.5a).

La Figure 3.5 a présente deux distributions d'énergie interne pour un même système vaporisé différemment (voir chapitre II. 2.2.6). La vaporisation par RH montre une distribution d'énergie interne étroite caractérisée par une faible température due à l'expansion adiabatique qui refroidit les molécules par rapport à la température du four. Pour la vaporisation par TD, une température plus importante est portée par les molécules car elles sont en contact direct avec la pointe de tungstène chauffée et ainsi une distribution plus large d'énergie interne est observée. L'effet de la température peut également être constaté au niveau des diagrammes de fragmentation (BDs), plus exactement au niveau de la pente de la sigmoïde (Figure 3.6).



**Figure 3. 6.** Courbes SY montrant l'influence de la température sur la courbe de rendement de l'ion précurseur (système B) vaporisé par RH et par TD.

Dans la Figure 3.6, seule la courbe de fragmentation de l'ion précurseur (pour le système B) est représentée. Une pente élevée est le reflet d'une faible température, indiquant une distribution étroite de l'énergie interne de l'ion, comme observée dans la Figure 3.6 pour la sigmoïde rouge. En raison de cette faible énergie interne initiale (température initiale), une énergie de photon plus importante est appliquée pour permettre la dissociation. Une température élevée rend la pente plus faible, due à une large distribution des énergies internes des ions, comme observée dans la Figure 3.6 pour la sigmoïde verte (les distributions  $E_{int}$  sont montrées en Figure 3.5). Lorsque  $h\nu = E_{app}$ , toute la distribution d'énergie interne se trouve au-dessus de la limite de dissociation, et l'ion précurseur est entièrement décomposé (partie hachurée sur la Figure 3.5a).<sup>118</sup>

Lors des mesures HCD-MS qui est un processus multicollisionnel, le taux de désactivation est supposé être négligeable, et l'activation puis la fragmentation sont considérées comme des étapes distinctes et consécutives. Ainsi, la température caractéristiques,<sup>183-185</sup>  $T_{char}$ , correspond à une température thermodynamique atteinte très rapidement par les processus d'activation rapides qui ont lieu à la suite de collisions multiples, avant la décomposition des ions.

Dans la Figure 3.5b, la partie la plus énergétique de la population (i.e. celle qui est hachurée et qui a une énergie supérieure à l'énergie critique) est absente de la distribution énergétique interne car elle a subi une dissociation. Dans le cas d'un processus multicollisionnel tel que

l'HCD,<sup>80,81,186</sup> la population des ions aura une distribution de l'énergie interne de type Maxwell-Boltzmann tronquée, caractérisée par une température caractéristique ( $T_{\text{char}}$ ) et une énergie interne moyenne correspondante ( $\langle E_{\text{int}} \rangle$ ).

Ainsi, les différences majeures entre les deux techniques peuvent être résumées en deux points. Le premier est le temps de résidence des ions dans le spectromètre respectif à chaque technique et dont la valeur influera sur le KS. Pour un même ion, un KS plus important est attendu en PES car le temps de résidence des ions est court (3  $\mu\text{s}$ ) contrairement au mode HCD où ce temps est plus long (5 ms), ce qui permet aux fragmentations lentes de se produire. Le second point est l'information sur l'énergie déposée sur la molécule. Celle-ci est mieux définie en PES car l'énergie de photon déposée sur la molécule est connue et l'accès à la température de la molécule est possible, ce qui n'est pas le cas en HCD où il est nécessaire de faire une calibration en température pour estimer sa valeur. La modélisation RRKM/QET, en utilisant le logiciel *MassKinetics* (MK), permet de prendre en compte ces paramètres et de simuler au mieux les courbes de fragmentation afin d'en tirer l'information sur l'énergie nécessaire à la dissociation ( $E_0$ ).

La forme des diagrammes de fragmentation (BDs) dépend de l'énergie interne de la molécule (fréquences de vibration, DOF, température) et de  $k(E)$  (entropie d'activation, temps de décomposition et énergie critique). Les courbes BDs sont également appelées courbes de rendement d'ion survivant SY (Survival Yield)<sup>180,187,188</sup> quand on ne s'intéresse qu'à l'ion précurseur (équation 3.14).

$$SY = \frac{I_p}{I_p + \sum I_f} \quad (3.14)$$

Où  $I_p$  et  $I_f$  sont respectivement l'intensité de l'ion précurseur et de l'ion fragment. L'intérêt de l'estimation de la constante de vitesse  $k(E)$  et de la distribution d'énergie interne  $P(E,T)$  à partir du modèle cinétique décrit plus haut, est de permettre la modélisation par MK des courbes de fragmentation (BDs) obtenues expérimentalement, afin de pouvoir en extraire l'énergie critique ( $E_0$ ) nécessaire à la formation de chaque fragment. Dans une réaction de dissociation, tous les ions dont l'énergie est supérieure à la limite de dissociation ( $E_0$ ) se décomposent, conduisant ainsi à la formation de l'ion fragment. Le rapport de l'ion précurseur est donné par l'équation :

$$BD(h\nu) = \int_0^{E_0 - E_I} P_i(E, h\nu) dE \quad (3.15)$$

Où  $P_i$  est la distribution d'énergie interne normalisée de l'ion parent en fonction de l'énergie interne à une énergie de photon donnée. Pour les ions qui ne se dissocient pas dans le temps d'analyse de l'expérience malgré une importante énergie déposée, il est nécessaire d'ajouter un

terme à l'équation précédente qui correspond à la distribution d'énergie interne de l'ion multipliée par la probabilité que l'ion ne se dissocie pas dans le temps d'analyse de l'appareil ( $t$ ). Ce terme rend compte des effets cinétiques présents dans l'expérience.

$$BD(h\nu) = \int_0^{E_0 - EI} P_1(E, h\nu) + \int_{E_0 - EI}^{+\infty} P_1(E, h\nu) * e^{(-k(E)*t)} dE \quad (3.16)$$

Où le terme  $(-k(E) * t)$  représente la fraction des ions qui ne se fragmentent pas pendant le temps d'analyse de l'appareil.

Afin de garantir la précision de la modélisation cinétique, il est nécessaire de s'appuyer sur des données expérimentales. En effet, l'énergie peut être répartie de manière non statistique entre les différents modes rovibrationnels du système. De plus, en présence de barrières (TS), les valeurs d'énergies critiques ( $E_0$ ) mesurées sont différentes des valeurs d'énergie de liaison (BDE). Par ailleurs, le calcul de la constante de vitesse  $k(E)$ , de la distribution d'énergie interne et du déplacement cinétique par le modèle RRKM requiert l'ajustement de plusieurs paramètres qui nécessite la présence de données expérimentales.



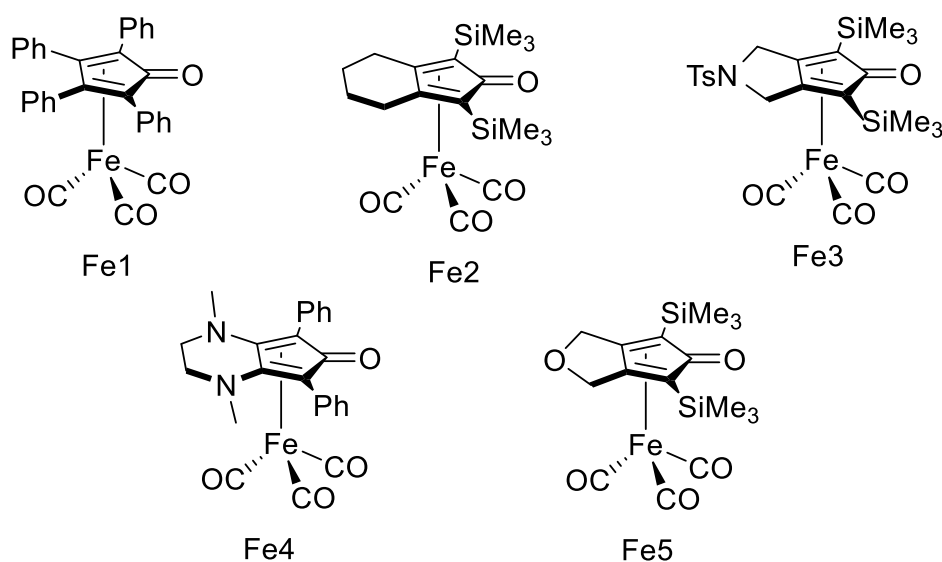


*Chapitre IV. Etude de complexes  
organométalliques de fer par  
spectrométrie de masse couplée à la  
spectroscopie de coïncidence de  
photoélectrons de seuil.*



# 1. Introduction

Le fer, à la fois abondant et inoffensif pour l'environnement, est considéré comme un élément prometteur pour remplacer les métaux nobles coûteux utilisés dans la catalyse homogène actuelle. Dans ce contexte, le composé de Knölker<sup>65,66,189</sup> (Fe2 dans Schéma 4.1), dont la structure correspond à du fer tricarbonyle portant un motif cyclopentadiénone lié par des interactions  $\pi$ , est un bon candidat. L'équipe du Pr. Jean-Luc Renaud de l'université de Caen travaille, entre autres, sur cette idée d'une catalyse plus écologique et économiquement durable en utilisant des catalyseurs organométalliques de fer(II) inspirés par le complexe de Knölker (Schéma 4.1).



\*TsN : tosylo ( $C_7H_7SO_2$ ).

\* Fe2 correspond au complexe de Knölker.

**Schéma 4. 1.** Structure des cinq complexes organométalliques de fer (0) étudiés dans ce travail.

Ces systèmes sont utilisés dans des réactions de réduction de liaisons polarisées (cétones, aldéhydes, imines) sous pression d'hydrogène<sup>57-60</sup> où le complexe de fer active l'hydrogène (il permet la rupture de la liaison H-H) (Schéma 1.10) et des réactions d'alkylation par auto-transfère d'hydrogène<sup>61-63</sup> où le complexe de fer catalyse la déshydrogénation des alcools (formellement une oxydation de l'alcool en aldéhyde ou cétone). En 2013, l'équipe Renaud a montré que la modification du substituant sur le motif cyclopentadiénone dans le complexe (complexe de type Knölker) améliore non seulement la réactivité (rendement de réaction) mais aussi la chimio-sélectivité (i.e. ordre de réactivité des différents groupes fonctionnels d'une molécule). Certains de ces résultats sont résumés dans le Tableau 4.1.

**Tableau 4. 1.** Exemples d'application des complexes catalyseurs de fer dans différentes réactions. Dans chaque réaction la comparaison des complexes se fait pour les mêmes conditions d'optimisation.

Nom de réaction	Réaction	Complexes catalyseur	Rendement de réaction
Amination réductrice sous pression d'hydrogène <sup>58</sup>		Fe2 Fe4 Fe5	67% 83% 23%
N-Méthylation des Anisidinea <sup>190</sup>		Fe1 Fe2 Fe4	0% 35% >99%
$\alpha$ -Alkylation de cétones avec des alcools secondaires <sup>61</sup>		Fe1 Fe2 Fe4	84% 80% 98%
Synthèse de cycloalcanes via la stratégie d'emprunt d'hydrogène <sup>62</sup>		Fe1 Fe2 Fe4	4% 19% 84%

L'objectif de mes études est de catégoriser les ligands cyclopentadiénone différemment substitués en fonction de leurs effets électroniques d'une manière qui serait utile à la communauté de la catalyse en utilisant diverses approches expérimentales et théoriques. Le but expérimental, dans un premier temps, est d'enregistrer les spectres de photoélectrons de seuil (SPES) des complexes donnant accès à leur structure électronique, leur énergie d'ionisation adiabatique et leurs énergies d'ionisations verticales, puis dans un second temps, de mesurer l'énergie critique correspondant aux pertes successives de CO dans le complexe. La mesure de la force de liaison M-CO est une mesure indirecte des effets de ligand dans la liaison M-L car, sur le même principe que Tolman (voir chapitre I. 3.1.1), le CO montre un effet de  $\pi$  rétro-donation. D'une façon simple, plus le ligand enrichit le métal, plus ce dernier va rétro-donner au CO ce qui aura pour effet de renforcer la liaison M-CO (Schéma 1.2). Par conséquent sa mesure peut apporter une information indirecte sur les propriétés donneur ou accepteur d'électrons du ligand.

## 2. Paramètres expérimentaux

Les expériences sur les complexes organométalliques de Fe(0) (Schéma 4.1) ont été réalisées sur la ligne de lumière DESIRS (dans le domaine du VUV) du centre synchrotron SOLEIL. Un réseau de 200 gr/mm a été utilisé, ce qui offre un flux de photons dans la gamme  $10^{12}$ - $10^{13}$  ph/s avec une résolution énergétique modérée (12 meV à une énergie de photon de 10 eV). La pureté spectrale dans la gamme de 6 à 12 eV a été assurée par l'utilisation du filtre à gaz, contenant du Xénon (Xe) à une pression d'environ 0.1 mbar, pour éliminer les fréquences harmoniques élevées de l'onduleur (voir chapitre II. 2.2.1 et 2.2.2). La mise en phase gazeuse des complexes a d'abord été réalisée par chauffage résistif (RH) (voir chapitre II. 2.2.6.A). 500 mg d'échantillon ont été déposés sur un nid de laine de verre afin d'éviter le contact direct entre l'échantillon et le métal du réservoir ce qui favoriserait la décomposition thermique du composé. Ensuite le four est chauffé à 80°C, 90°C et 140°C pour Fe5, Fe2 et Fe1 respectivement. Seulement trois des complexes organométalliques de fer ont pu être vaporisés par RH, les autres complexes, Fe3 et Fe4, se sont rapidement décomposés avant d'arriver à une pression de vapeur suffisante. Ces derniers, ainsi que Fe1, ont par conséquent été vaporisés par thermodésorption d'aérosols (TD) (voir chapitre II. 2.2.6.B). Les solutions d'échantillons ont été préparées à une concentration de 0.05 g/L et la température du TD obtenue après calibration est de 423 K. La détection des ions et des électrons se fait en coïncidences (voir chapitre II. 2.2.6.B) ce qui permet d'obtenir des images de photoélectrons sélectionnées en masse et d'éliminer les ions qui ne proviennent pas de la molécule, notamment le gaz résiduel dans la chambre d'ionisation et les impuretés dues à la synthèse ou à la décomposition thermique. Les coïncidences permettent aussi d'obtenir la fragmentation de l'ion précurseur en fonction de son énergie interne car l'énergie cinétique du photoélectron est connue.<sup>70</sup> Cette technique de détection et l'accordabilité du rayonnement synchrotron (RS) permettent de réaliser un balayage de l'énergie des photons en ne considérant que les électrons lents, ainsi des spectres SPES sont enregistrés (voir chapitre II. 2.2.6.C). Ici, l'énergie des photons a été balayée par pas de 2.5 meV et les SPES ont été obtenus par scans de 6 à 10 h avec en moyenne 200 s d'acquisition par pas. La résolution maximale des spectres est de 30 meV, le SPES fournit un compromis idéal entre le rapport signal/bruit et la résolution.<sup>117</sup>

## 3. Modélisation cinétique

Dans le but de déterminer l'énergie critique ( $E_0$ ) (i.e. le minimum d'énergie nécessaire à la dissociation) à partir des courbes de fragmentations (BDs) une modélisation cinétique utilisant

le model Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM)<sup>73-77</sup> par le logiciel MassKinetics<sup>78</sup> (version 2.1.2.696) est nécessaire (voir chapitre III). Les paramètres utilisés pour modéliser les courbes BDs par RRKM sont présentés ci-dessous. Dans le spectromètre DELICIOUS III, les ions passent un temps très court dans les régions d'accélération, où ils sont sensibles à la fragmentation. Le temps de décomposition pour la modélisation est alors de 3  $\mu\text{s}$  selon des simulations électrostatiques réalisées par G. A. Garcia. L'entropie d'activation des systèmes a été estimée à partir de la littérature sur la fragmentation du fer pentacarbonyl ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ), pour lequel Russell et al<sup>69</sup> ont montré, qu'une perte de CO nécessite  $46 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  à 600 K. Les jeux de fréquences des états de transition ont été construits à partir de ceux du réactif en supprimant une fréquence unique à  $500 \text{ cm}^{-1}$  (correspondant à la coordonnée de réaction représentant la fréquence d'élongation symétrique du CO qui permet la formation de  $[\text{LFe}(\text{CO})_2]^+$  et en abaissant d'un facteur commun 4 valeurs de fréquences harmoniques principales impliquées dans le processus de fragmentation<sup>177</sup> (ces fréquences correspondent à celles qui ont été affectées par la perte du CO). Les fréquences modifiées pour la première, seconde et troisième perte de CO en utilisant un facteur de 0.2 (valeur qui permet d'atteindre une entropie de  $46 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  à 600 K) sont :  $80 \rightarrow 16 \text{ cm}^{-1}$ ,  $90 \rightarrow 18 \text{ cm}^{-1}$ ,  $350 \rightarrow 70 \text{ cm}^{-1}$  et  $580 \rightarrow 116 \text{ cm}^{-1}$ . Le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius (A) mesuré résultant est égal à  $10^{16} \text{ s}^{-1}$ , ce qui est cohérent avec les ruptures simples, généralement proches de  $10^{14} \text{ s}^{-1}$  et augmentant à  $10^{18} \text{ s}^{-1}$  pour les états de transition très lâches.<sup>191-194</sup>

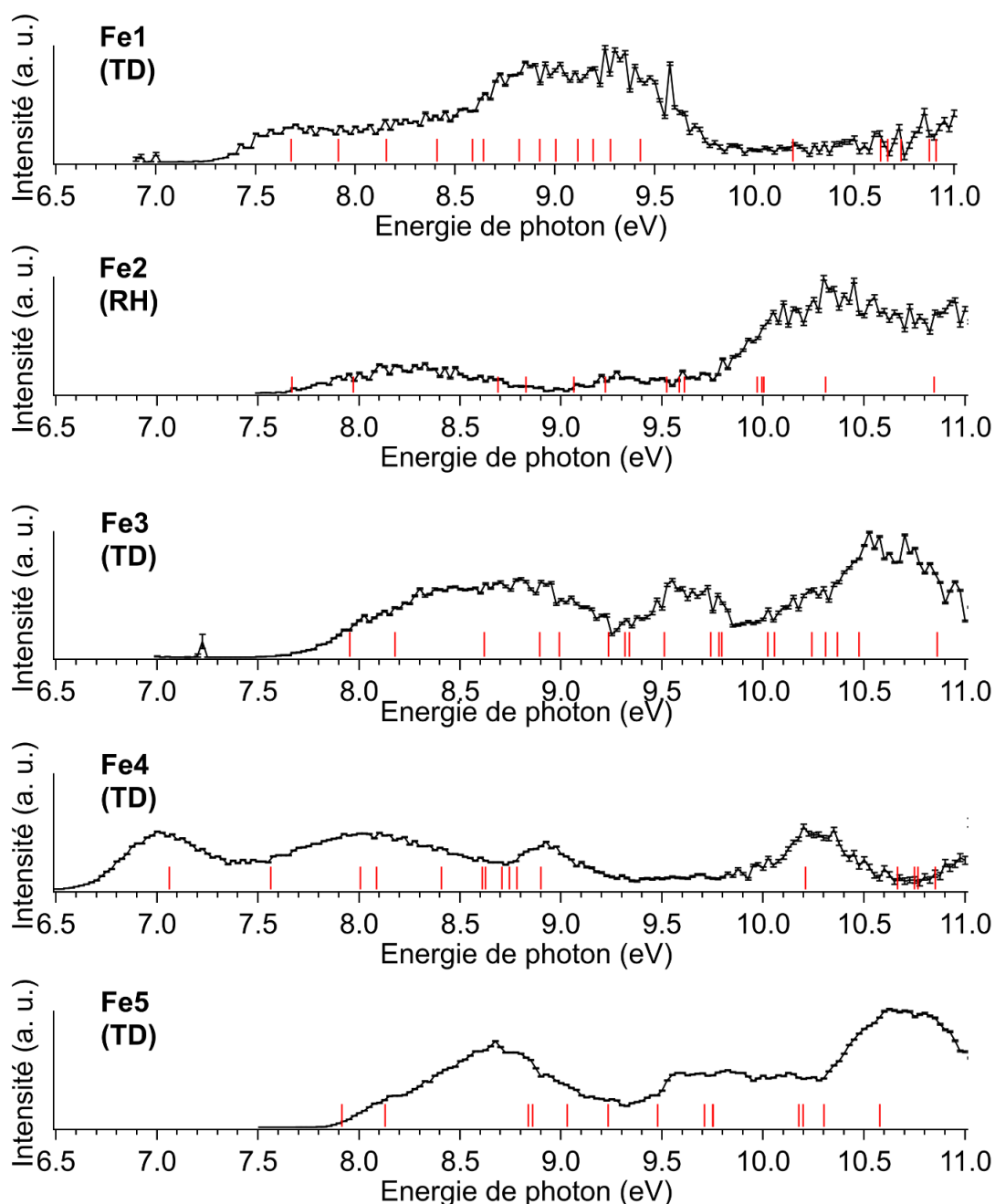
## 4. Calculs théoriques

Dans cette étude, les méthodes expérimentales et théoriques sont complémentaires. Nous avons effectué des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour accéder à la structure électronique des complexes étudiés. Les optimisations de géométrie, les calculs de fréquences et d'énergies ont été réalisés à l'aide du logiciel GAUSSIAN 09<sup>138</sup> et 16<sup>139</sup> au niveau de théorie PBE0/Def2-TZVP<sup>138,195,196</sup>. Cette méthode permet de déterminer les  $\text{EI}_{\text{ad}}$  ainsi que les BDEs. Les énergies des orbitales moléculaires (MOs) des complexes neutres ont également été calculées avec la fonctionnelle LC- $\omega$ PBEh accordée à l'IP<sup>197</sup> ( $\omega = 0,18 \text{ Bohr}^{-1}$ ) et avec la même base citée ci-dessus. Ce calcul servira à l'analyse des SPES suivant le théorème de Koopman (voir chapitre II. 5.1.1.1). Pour explorer plus en détail la liaison métal-ligand, une analyse de décomposition d'énergie (EDA),<sup>169</sup> utilisant le programme ADF<sup>164</sup> a été réalisée au niveau BP86-D3BJ/TZ2P (ZORA).<sup>165</sup> Cette analyse a par la suite été combinée à la théorie des orbitales naturelles pour la chimie de la valence (NOCV)<sup>52,169,198</sup> (voir chapitre II.5.2).

## 5. Résultats et discussion

### 5.1. Spectroscopie des complexes de fer

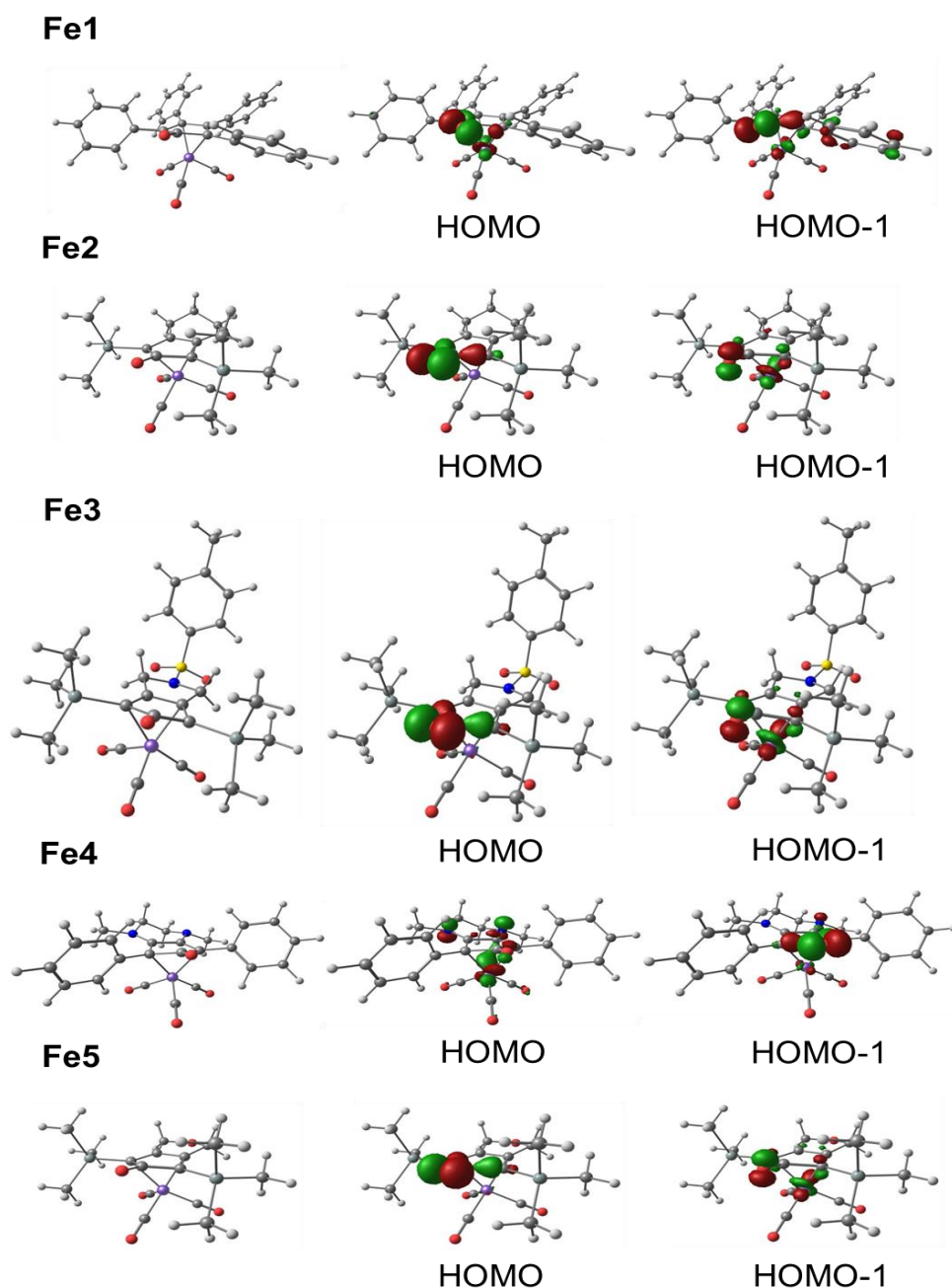
Les spectres de photoélectrons de seuil (SPES) obtenus pour les cinq complexes organométalliques de fer étudiés sont présentés sur la Figure 4.1.



**Figure 4. 1.** SPES des complexes de fer enregistrés dans une gamme d'énergie allant de 6.5 eV à 11 eV. Les traits rouges représentent les énergies d'ionisation calculées des orbitales moléculaires des complexes. RH = vaporisation par chauffage résistif et TD = vaporisation thermodésorption d'aérosols.



Les spectres présentent plusieurs bandes larges non-résolues correspondant à la structure électronique de chaque complexe étudié dans la gamme d'énergie de 6.5 à 11 eV. La largeur des bandes observée dans les spectres ne correspond pas à la largeur spectrale (30 meV) de l'expérience et cela est due à l'éventuelle présence de conformères ainsi qu'à la congestion des différents états rovibrationnels en raison de la température appliquée (voir tableau 4.4) et d'un important nombre d'oscillateurs des systèmes étudiés. Pour les complexes Fe2, Fe3, Fe4 et Fe5, on observe trois bandes distinctes, ce qui n'est pas le cas pour Fe1. Les traits rouges tracés sur chaque spectre correspondent aux énergies d'ionisation des différentes orbitales moléculaires obtenues par un calcul LC-PBE0/Def2-TZVP. La structure électronique des complexes de fer est difficile à décrire. En effet, l'ionisation de la couche de valence donne lieu à plusieurs états électroniques, et la correspondance directe entre les orbitales et les bandes du spectre de photoélectrons est complexe. Même la comparaison avec le calcul théorique ne nous a pas éclairés davantage sur l'attribution des bandes expérimentales dans les SPES en raison de la faible résolution spectrale due à la congestion et probablement aux limitations du modèle théorique, notamment les effets de relaxation et de corrélation électronique qui ne sont pas prises en compte dans le théorème de Koopman. Il nous a toutefois été possible de mesurer le seuil d'apparition correspondant à la transition adiabatique (voir chapitre II. 1.3). Les structures des orbitales HOMO et HOMO-1 respectives aux complexes étudiés sont présentées dans la Figure 4.2.



**Figure 4. 2.** Structures des deux premières orbitales moléculaires (HOMO et HOMO-1) des complexes  $\text{LFe}(\text{CO})_3$  obtenues au niveau de théorie LC- $\omega$ PBEh/Def2-TZVP. Valeur de l'isosurface : 0.08 a.u.

On observe à partir de la Figure 4.2 que les complexes Fe2, Fe3 et Fe5 montrent tous les trois la même contribution d'orbitales dans l'HOMO. Cette dernière fait intervenir un très faible pourcentage d'orbitale 3d du métal et majoritairement des orbitales  $\pi$  antiliantes du ligand cyclopentadiénone. Plus précisément, les orbitales p des doublets non liants de l'atome d'oxygène (O) du ligand cyclopentadiénone interagissent de manière antiliante avec les atomes de carbone adjacents. Pour les complexes Fe1 et Fe4, on observe que les orbitales 3d du fer ainsi que les orbitales  $\pi$  du ligand cyclopentadiénone contribuent fortement à l'orbitale HOMO

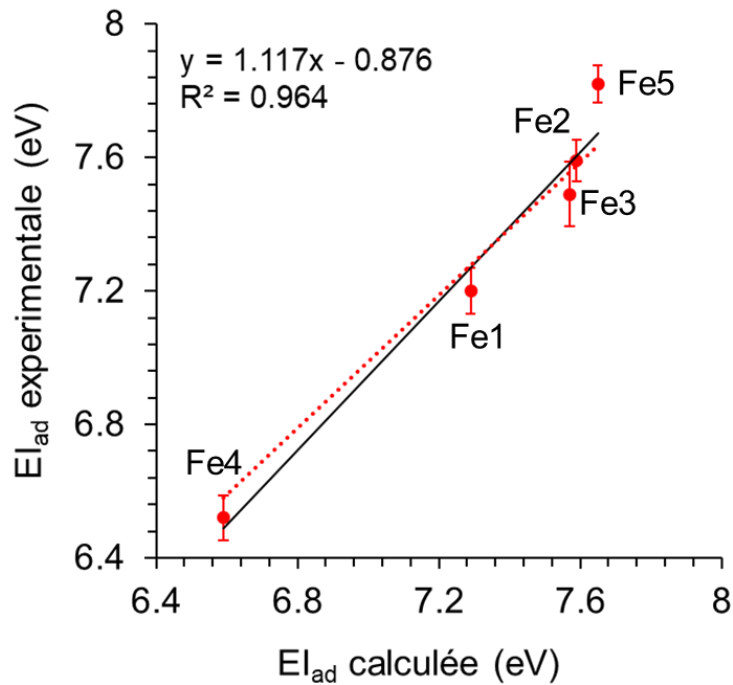
respective de chacun. Dans le complexe Fe1, on remarque une contribution des orbitales  $\pi$  antiliantes du groupement CO porté par le ligand cyclopentadiénone. Ces orbitales présentent une légère torsion due à la substitution du cyclopentadiénone par les groupes phényles. Dans le complexe Fe4, on constate une contribution des orbitales p des doublets non liants respectifs aux atomes d'azote (N) et d'oxygène (O) portés aussi par le ligand cyclopentadiénone. Une analyse NBO (Neutral Bond Orbital) a également été réalisée. Cette dernière permet de calculer les charges partielles des atomes dans la molécule neutre et ionique, et ainsi indiquer comment la densité électronique change lors de l'ionisation. Les variations de charge partielle sur le métal et sur le ligand pour les complexes organométalliques neutres et ioniques sont présentées dans le Tableau 4.2.

**Tableau 4. 2.** Charges partielles (q) du ligand et du métal dans les complexes LFe(CO)<sub>3</sub> neutres et chargés, obtenues par l'analyse NBO réalisées au niveau théorique PBE0/Def2-TZVP.

	Charge partielle sur le ligand		$\Delta(q)$	Charge partielle sur le métal		$\Delta(q)$
	M	M <sup>+</sup>		M	M <sup>+</sup>	
<b>Fe1</b>	0.20	0.78	0.58	-1.70	-1.41	0.29
<b>Fe2</b>	0.25	0.71	0.46	-1.74	-1.28	0.46
<b>Fe3</b>	0.19	0.66	0.47	-1.72	-1.26	0.46
<b>Fe4</b>	0.39	0.93	0.54	-1.76	-1.37	0.39
<b>Fe5</b>	0.22	0.72	0.51	-1.72	-1.36	0.36

En comparant les charges partielles des complexes neutres (M) avec les complexes chargés (M<sup>+</sup>), on observe une augmentation de ces dernières à la fois pour le ligand et le métal dans les complexes chargés. Les valeurs de  $\Delta(q)$ , qui représentent le changement de charge partielle entre les complexes neutres et chargés, sont similaires. Cela suggère que la redistribution des charges entre le ligand et le métal est relativement équilibrée et signifie que la formation de l'ion chargé ne conduit pas à une prédominance claire d'une charge partielle sur le ligand ou sur le métal. Au lieu de cela, il y a une contribution équilibrée des électrons provenant à la fois du ligand et du métal pour former l'ion chargé.<sup>199,200</sup>

La Figure 4.3 présente une comparaison entre les valeurs expérimentales d'énergies de seuil d'apparition et les valeurs d'énergies d'ionisation adiabatique calculées ( $E_{I,calc}$ ).



**Figure 4.3.** Valeurs des énergies de seuil d'apparition ( $EI_{ad,exp}$ ) mesurées à partir de l'expérience en fonction des énergies d'ionisation adiabatique ( $EI_{ad,calc}$ ) calculées. La ligne continue noire représente la diagonale et la ligne discontinue rouge représente la relation linéaire obtenue et montre un coefficient de corrélation de 0.964.

Le seuil d'apparition des ions moléculaires est mesuré par une extrapolation linéaire au début de chaque spectre (intersection entre la première bande et la ligne de base). La corrélation entre calcul et expérience est satisfaisante et inattendue en vue de la complexité de structure électronique des systèmes. Ce résultat suggère alors qu'il est possible d'assimiler les énergies de seuil d'apparition déterminées à des énergies d'ionisation adiabatique ( $EI_{ad,exp}$ ). Le Tableau 4.3 résume les valeurs d'énergies d'ionisation verticale ( $EI_{vert,exp}$ ) et supposées adiabatiques ( $EI_{ad,exp}$ ) mesurées expérimentalement et obtenues par la différence d'énergie entre le cation et le neutre dans le calcul théorique ( $EI_{vert,calc}$  et  $EI_{ad,calc}$ ).

**Tableau 4. 3.** Energies d'ionisation adiabatique et verticale expérimentales et calculées des complexes de fer (en eV).

	$EI_{ad}$		$EI_{vert}$	
	exp.	calc.	exp.	calc.
<b>Fe1</b>	$7.20 \pm 0.07$	7.29	$7.68 \pm 0.07$	7.68; 7.92; 8.16; 8.41; 8.59; 8.64; 8.82; 8.92; 9.00; 9.11
<b>Fe2</b>	$7.59 \pm 0.06$	7.59	/	7.67; 7.97; 8.69; 8.82; 9.06; 9.22; 9.52; 9.58; 9.61; 9.97
<b>Fe3</b>	$7.56 \pm 0.10$	7.57	/	7.95; 8.18; 8.61; 8.89; 8.99; 9.23; 9.32; 9.34; 9.51; 9.74
<b>Fe4</b>	$6.52 \pm 0.07$	6.59	$7.01 \pm 0.07$	7.06; 7.56; 8.01; 8.09; 8.41; 8.61; 8.63; 8.71; 8.74; 8.78
<b>Fe5</b>	$7.82 \pm 0.06$	7.65	/	7.92; 8.13; 8.84; 8.86; 9.03; 9.23; 9.48; 9.71; 9.75; 9.75

\*Les barres d'erreurs sont déterminées par calcul de variance sur  $EI_{ad,exp}$  (intersection ligne de base et *onset*).

On observe une différence de 0.07 eV entre le calcul de  $EI_{ad}$  et la mesure expérimentale de l'énergie supposée adiabatique ( $EI_{ad,exp}$ ). On remarque également que  $EI_{vert,exp}$  est très différente de l'énergie supposée adiabatique ( $EI_{ad,exp}$ ) (en moyenne 0.4 eV de différence), ce qui prédit un changement de géométrie entre le neutre et l'ion lors de l'ionisation. De plus, nous ne pouvons pas exclure la présence de bandes chaudes dues à l'énergie interne de chaque système, ce qui aura l'effet de décaler les spectres vers de plus faibles énergies, ainsi que la possible contribution de plusieurs conformères qui auront pour effet d'élargir les bandes.

Par ailleurs, la corrélation satisfaisante observée entre les calculs théoriques et les résultats expérimentaux suggère que les mesures expérimentales réalisées peuvent servir à valider les méthodes théoriques choisies.

L'énergie d'ionisation montre la facilité avec laquelle un électron est arraché lors de l'ionisation. Est-il possible, à partir de ces résultats, de tirer des informations sur l'influence du ligand sur le métal ?

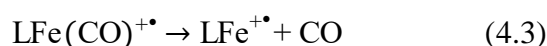
Dans une étude antérieure portant sur des complexes organométalliques modèles de type  $LMo(CO)_5$  (où L représente un ligand de phosphine tertiaire, Schéma 1.7), l'énergie d'ionisation adiabatique a été utilisée comme descripteur de l'effet donneur global du ligand L.<sup>49</sup> Selon l'environnement à partir duquel l'électron est éjecté, on peut s'attendre à ce qu'un ligand qui interagit plus fortement ou plus faiblement avec le métal ait tendance à déstabiliser ou stabiliser ce dernier au sein du complexe, entraînant ainsi une diminution ou une augmentation de l'énergie d'ionisation. Cependant, cette correspondance devient beaucoup plus difficile lorsque l'on passe à des systèmes réels, qui ne sont pas décrits dans la littérature, comme ceux étudiés

dans cette partie. En effet, afin de comparer l'influence du ligand sur le métal à partir de la mesure de l'énergie d'ionisation, il serait préférable que l'électron soit arraché d'une orbitale de même nature et de même localisation (ligand ou métal) pour tous les complexes. Or à partir de la Figure 4.2 et Tableau 4.2, on constate qu'il est difficile de déterminer avec certitude le site d'éjection de l'électron. Néanmoins à partir de la Figure 4.3 on remarque que les complexes Fe4 et Fe1 présentent des énergies d'ionisation inférieures à celles des autres complexes, ce qui indique une plus grande facilité à leur arracher un électron et qui suggérerait une densité électronique plus importante surtout pour le complexe Fe4. Le complexe Fe5 présente la plus grande valeur d'énergie d'ionisation, ce qui montrerait qu'il est plus difficile de lui arracher un électron en comparaison aux autres complexes.

En conclusion de cette première partie, la spectroscopie des complexes organométalliques de fer a révélé les limites de la technique expérimentale utilisée. En raison de la taille des systèmes étudiés, les orbitales moléculaires impliquées dans le processus d'ionisation sont très nombreuses et présentent des caractères mixtes (orbitale d du métal + orbitale  $\pi$  du ligand) ce qui rend l'attribution des effets électroniques extrêmement complexe. Toutefois, il est important de souligner que malgré ces limitations, les résultats expérimentaux ont montré une corrélation très satisfaisante avec les calculs théoriques et peuvent ainsi être utilisés comme référence.

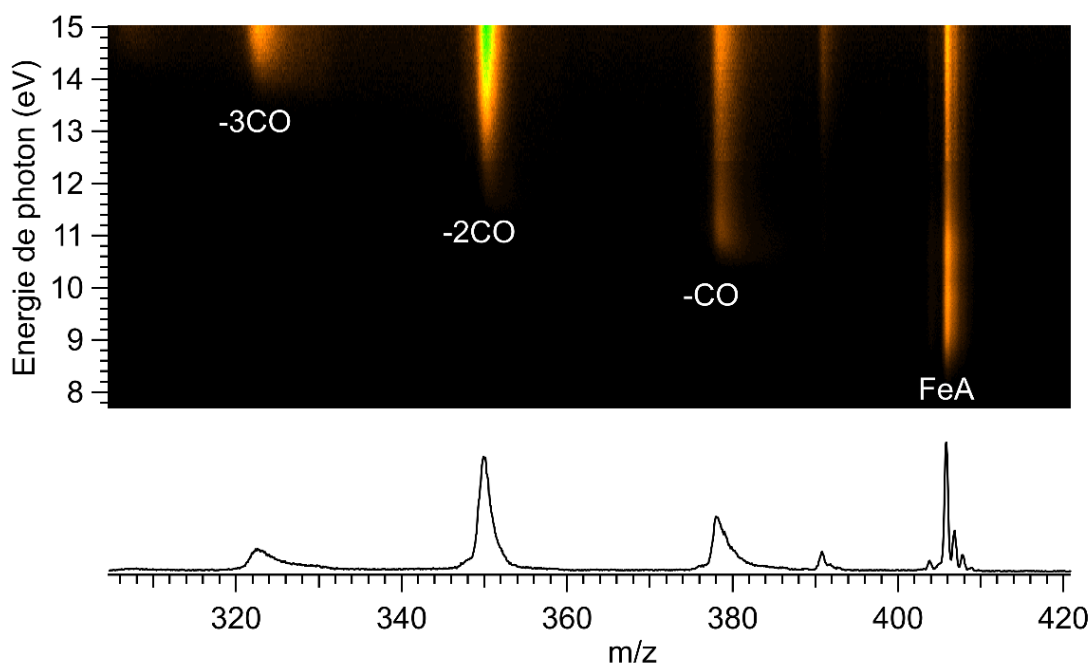
## 5.2. Dissociation des complexes de fer

La spectroscopie de photoélectrons a également permis l'exploration du processus de fragmentation des complexes organométalliques ioniques de fer. Leur dissociation peut être observée au niveau d'une matrice 2D, où le nombre d'évènements est représenté en fonction de l'énergie de photon ( $h\nu$ ) et du  $m/z$  de l'ion formé. Dans le cas des complexes organométalliques ioniques de fer, trois pertes de CO sont observées selon les équations suivantes :



La Figure 4.4 représente la matrice 2D du complexe Fe5 dans une gamme d'énergie de photons allant de 8 à 15 eV ainsi que son temps de vol (TOF). Sur cette matrice, on note que l'ion précurseur du complexe ( $\text{Fe5}^{+\bullet}$ ) apparaît à environ 8 eV d'énergie de photon. À 10 eV nous observons le premier fragment correspondant à une première perte de CO, suivie d'une deuxième et d'une troisième perte. Pour le TOF, on constate que la résolution de DELICIOUS

III nous permet d'observer le massif isotopique de l'ion précurseur ( $\text{Fe}5^{+\bullet}$ ). Le TOF des ions fragments montre un pic asymétrique en raison de leur dissociation pendant leur déplacement dans la région d'accélération. Si un ion se dissocie dans cette région, sa vitesse finale lorsqu'il entre dans la région de champ libre sera supérieure à celle de l'ion précurseur, mais inférieure à celle d'un ion fragment produit rapidement. Ainsi la forme du pic TOF montre la vitesse de fragmentation. Une fragmentation rapide donnera une forme symétrique, le plus souvent gaussienne, tandis qu'une fragmentation lente (métastabilité) ajoutera une composante exponentielle vers des TOF plus longs.<sup>70,118</sup>

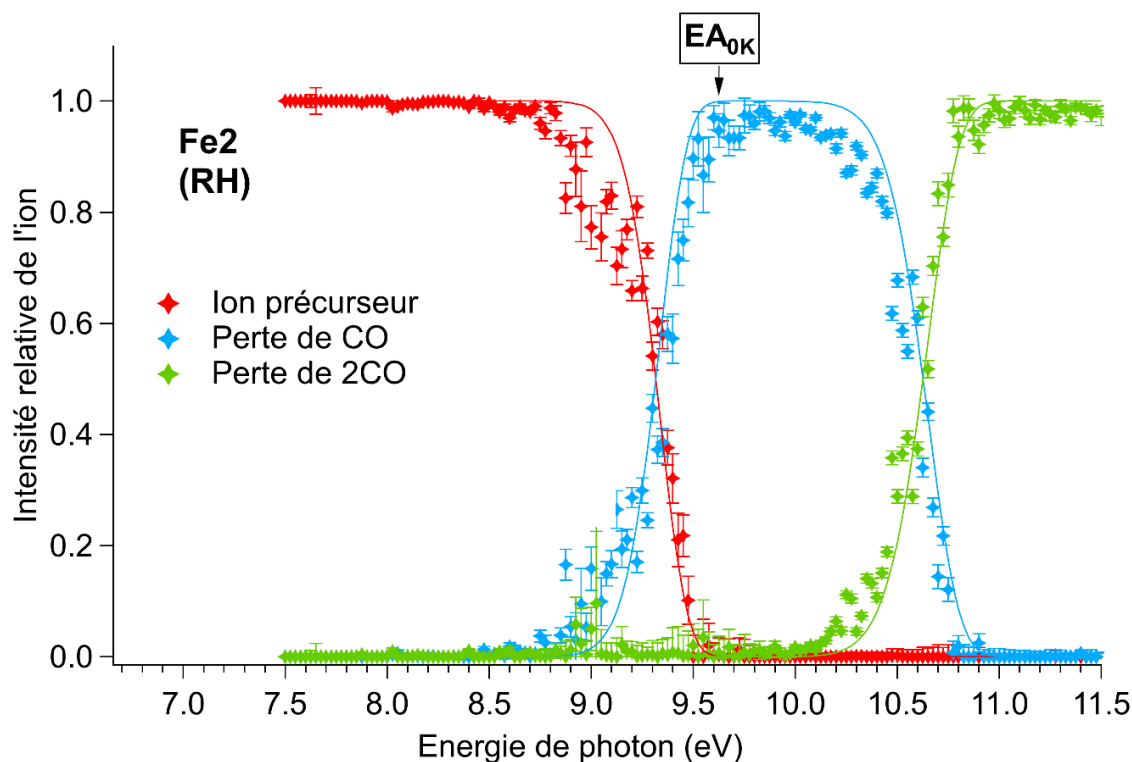


**Figure 4. 4.** Matrice 2D du complexe  $\text{Fe}5^{+\bullet}$  et spectre de temps de vol enregistré dans la gamme d'énergie des photons 8 – 15 eV.

La dissociation des complexes ioniques est aussi présentée sous forme de diagramme de fragmentation (BDs) (voir chapitre II. 2.2.6.D) où la disparition progressive de l'ion précurseur et l'apparition successive des ions fragments formés est observée. En outre, à partir de ces courbes, il est possible d'extraire précisément l'énergie nécessaire à chaque dissociation successive (i.e. énergie critique  $E_0$ ) en utilisant une modélisation cinétique afin de tenir compte de l'influence des effets thermiques et des effets cinétiques (voir chapitre III).

Dans ce but, une première modélisation, qui tient compte de l'énergie thermique du système mais pas des effets cinétiques, a été effectuée. La Figure 4.5 montre le diagramme de fragmentation obtenu pour le complexe  $\text{Fe}2^{+\bullet}$  qui présente deux pertes successives de CO. Pour la première perte de CO, l'ion précurseur dispose d'une certaine énergie thermique qui peut être

mise au service de la fragmentation, de sorte que l'énergie d'apparition (EA) observée pour le premier fragment est décalée vers des énergies plus faibles. Ainsi, la forme des courbes expérimentales de fragmentation sera influencée par l'énergie interne de l'ion précurseur (équation 3.12). L'ajustement des courbes modélisées est alors réalisé par la modification de deux paramètres, qui sont la température et les énergies d'apparition des ions fragments.



**Figure 4.5.** Diagramme de fragmentation du  $\text{Fe}2^{+\bullet}$  obtenu avec une résolution de 30 meV. Les points expérimentaux sont représentés par des cercles pleins, tandis que les lignes pleines correspondent au modèle statistique.

**Tableau 4.4.** Températures expérimentales de vaporisation du neutre, températures modélisées, énergie d'apparition à 0 K ( $EA_{0K}$ ) de la première perte de CO obtenues par modélisation, BDE calculées pour la première perte de CO et estimation du KS. Les valeurs d'énergies sont obtenues pour les fragments ioniques et sont données en eV.

	$T_{\text{exp}}$ (K)	$T_{\text{modèle}}$ (K)	Perte de CO		KS = $EA_{0K} - \text{BDE}$
			$EA_{0K}$	BDE	
<b>Fe1(RH)</b>	413	199	2.69	0.85	1.84
<b>Fe1(TD)</b>	423	451	2.77	0.85	1.92
<b>Fe2(RH)</b>	363	260	2.29	0.82	1.47
<b>Fe3(TD)</b>	423	451	/	0.49	/
<b>Fe4(TD)</b>	423	451	2.40	0.58	1.82
<b>Fe5(RH)</b>	353	232	2.76	0.96	1.80

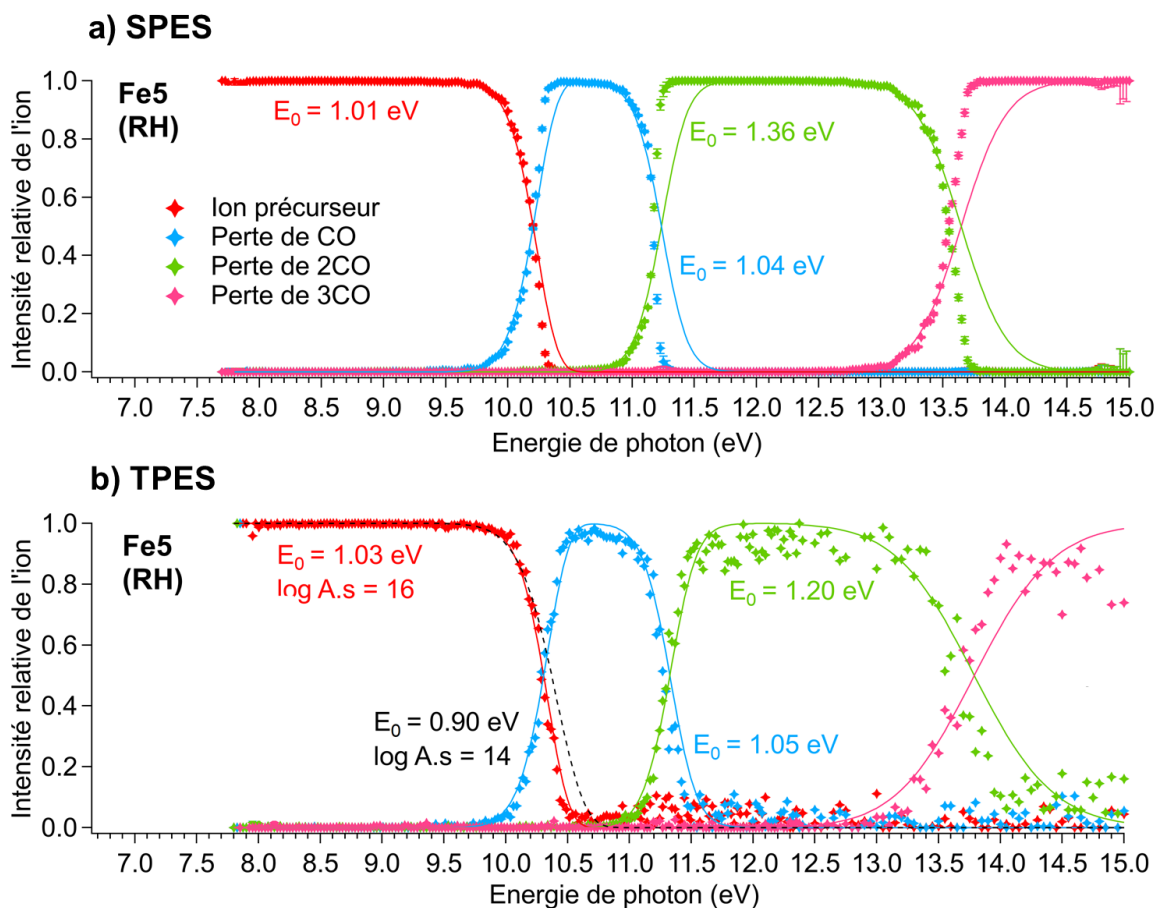


On constate à partir de la Figure 4.5 que les sigmoïdes sont correctement modélisées (i.e. le modèle utilisé reproduit bien les données expérimentales) et que visuellement il n'est pas possible de suspecter l'éventuelle influence d'effets cinétiques (déplacement cinétique, *kinetic shift*, KS). Néanmoins, à partir du Tableau 4.4 où sont reportées les valeurs  $EA_{0K}$  obtenues pour la première perte de CO dans les différents complexes ioniques étudiés, on observe que ces dernières sont surestimées par rapport aux valeurs calculées (BDE); ceci est dû à la contribution non négligeable du KS qui peut être estimée à une valeur moyenne de 1.8 eV (différence entre  $EA_{0K}$  et BDE). Par conséquent, l'énergie d'apparition ( $EA_{0K}$ ) déterminée par ce premier traitement s'écrirait :

$$EA_{0K} = (E_0 + KS) - EI_{ad} \quad (4.4)$$

Où  $E_0$  est l'énergie critique, KS est le déplacement cinétique et  $EI_{ad}$  est l'énergie d'ionisation adiabatique. Par ailleurs, d'après le Tableau 4.4, on constate que les températures expérimentales et modélisées des complexes vaporisés par thermodésorption (TD) sont proches, contrairement à ceux vaporisés par chauffage résistif (RH). Ceci s'explique par l'expansion adiabatique présente dans la méthode de vaporisation par RH qui entraîne un refroidissement des molécules (voir chapitre II. 2.2.6.A).

Dans le but de corriger les valeurs  $EA_{0K}$  de l'erreur systématique due au KS, le modèle cinétique RRKM/QET a été utilisé pour la modélisation des courbes de fragmentation (BDs) en s'appuyant sur l'équation 3.16. Les paramètres utilisés sont cités dans la partie modélisation cinétique de ce chapitre (chapitre IV. 3.). La Figure 4.6 montre le diagramme de fragmentation (BD) du complexe  $Fe5^{+\bullet}$  obtenu à partir d'un traitement SPES (a) et d'un traitement TPES (b) (voir chapitre II. 2.2.6.C).



**Figure 4. 6.** Diagramme de dissociation du complexe  $\text{Fe5}^{+\bullet}$  entre 8 et 15 eV. a) obtenu à partir d'un traitement SPES, b) obtenu à partir d'un traitement TPES. Les traits pleins représentent la modélisation RRKM/QET des courbes en utilisant un facteur pré-exponentiel de  $10^{-16} \text{ s}^{-1}$ . Le trait discontinu représente la modélisation de la sigmoïde de l'ion précurseur en TPES avec un facteur pré-exponentiel de  $10^{-14} \text{ s}^{-1}$ .

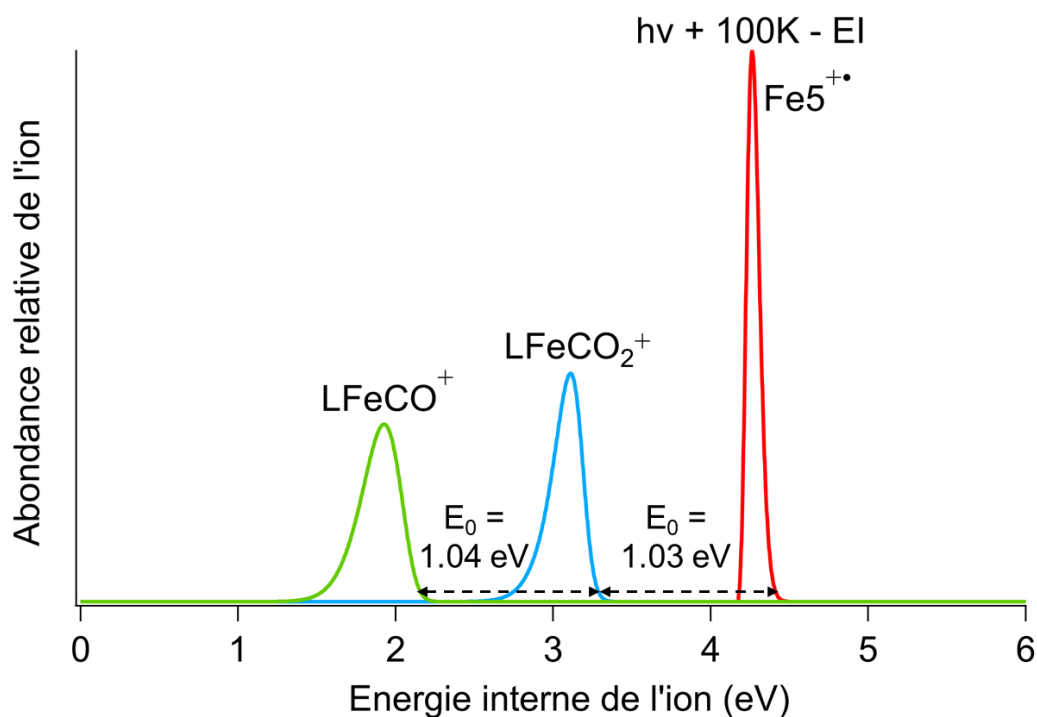
Les courbes modélisées sont présentées par des traits pleins. On constate pour le traitement SPES (Figure 4.6a), que les courbes de la première et la deuxième perte de CO sont correctement ajustées aux courbes expérimentales, toutefois, la fin des sigmoïdes ainsi que la troisième perte de CO restent difficiles à modéliser. Ce phénomène est observé en raison de la saturation des galettes à microcanaux (MCP) dans DELICIOUS III ce qui produit des artéfacts qui comptent pour un signal négatif que la transformée d'Abel (voir chapitre II. 2.2.6.A) traduit par une pente plus abrupte des sigmoïdes quand l'énergie de photon augmente, une autre possibilité pourrait être une distribution non statistique de l'énergie en excès.<sup>201</sup> La distribution d'énergie interne de l'ion précurseur ( $[\text{Fe5}]^{+\bullet}$ ) est présentée en Figure 4.7. La largeur de cette dernière est relativement étroite en raison de la faible température de la molécule (environ 100 K). Les distributions d'énergie interne des ions fragments,  $[\text{LFe}(\text{CO})_2]^{+\bullet}$  et  $[\text{LFe}(\text{CO})]^{+\bullet}$ , sont calculées par l'équation 3.11. On constate à partir de la Figure 4.7 que la distribution d'énergie

interne du fragment  $[\text{LFe}(\text{CO})_2]^{+\bullet}$  est beaucoup plus large que celle de l'ion précurseur. En effet, les ions  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]^{+\bullet}$  d'une énergie  $E$ , se dissocient, ils forment les produits  $[\text{LFe}(\text{CO})_2]^{+\bullet}$  et  $\text{CO}$  dont l'énergie totale est de  $E - E_0$ . Plus le fragment neutre est gros, plus large sera la distribution d'énergie interne du fragment ionique. L'excès d'énergie ( $E - E_0$ ) est distribué en énergie interne entre les deux fragments, et, une partie est convertie en énergie rotationnelle et translationnelle pour les deux partenaires selon l'équation 4.5.

$$P_{\text{LFe}(\text{CO})_2^+}(E_i, E - E_0) = \rho_{\text{LFe}(\text{CO})_2^+}(E_i) \int_0^{E - E_0 - E_i} \rho_{\text{CO}}(x) \rho_{r,t}(E - E_0 - E_i - x) dx \quad (4.5)$$

$$\text{Avec : } \rho_{r,t}(E) = E^{(n-2)/2}$$

Où  $P$  est la probabilité de distribution d'énergie interne du fragment cationique,  $\rho$  est la densité d'état et  $n$  correspond au nombre de degrés de liberté, 2 pour la translation et 3 pour la rotation pour chaque fragment.  $\text{CO}$  est une molécule diatomique linéaire, il ne présente que 2 rotations. L'équation 4.5 montre toutes les possibilités dont l'énergie peut être répartie en ne tenant compte que de des densités d'états.

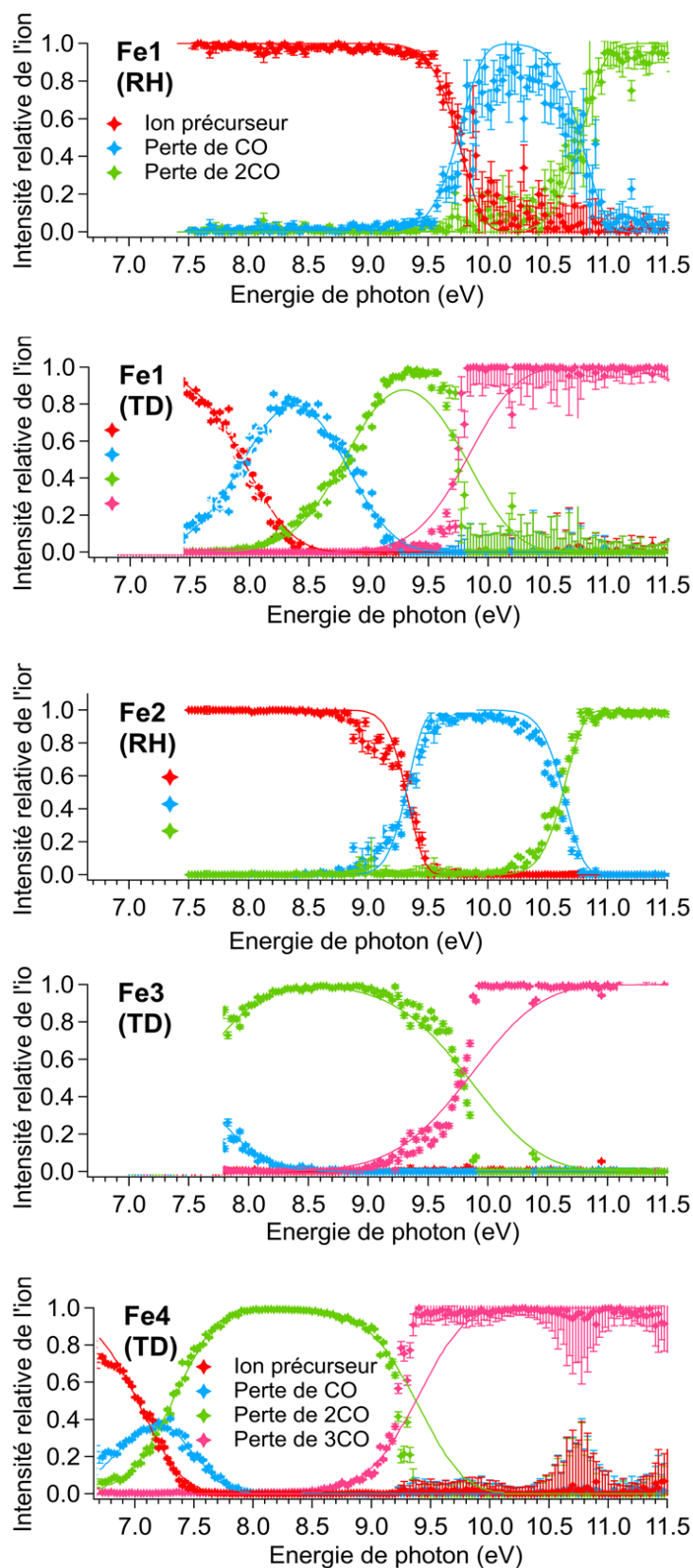


**Figure 4. 7.** Distributions d'énergies internes des ions  $[\text{Fe}5]^{+\bullet}$ ,  $[\text{LFe}(\text{CO})_2]^{+\bullet}$  et  $[\text{LFe}(\text{CO})]^{+\bullet}$  à une énergie de photon de 12 eV.<sup>202</sup>

Afin de tenir compte correctement de l'excès d'énergie, il est préférable sur MK de faire le traitement en mode « statistique » (équation 4.5) et non en mode « équipartition », ce qui permet

un calcul plus précis de la répartition de l'énergie en excès entre les fragments formés. La distribution d'énergie interne du deuxième fragment,  $[\text{LFe}(\text{CO})]^+$ , est décrit de la même manière, et, comme le montre la Figure 4.7, cet ion a une distribution d'énergie encore plus large que celle de  $[\text{LFe}(\text{CO})_2]^+$ . Cependant, cet élargissement n'est pas aussi important que lors du passage de l'ion parent au premier fragment. Le choix du traitement « statistique » ou « équipartition » ne modifiera pas la modélisation de la sigmoïde de la première perte de CO car ce traitement ne concerne que les fragments.

Pour le traitement TPES (Figure 4.6b), on remarque que la modélisation est meilleure pour les sigmoïdes car la pente et le seuil sont beaucoup mieux simulés, y compris pour la troisième perte de CO. La raison est que la transformée d'Abel, qui est responsable de la déformation des sigmoïdes expérimentales, n'est pas appliquée dans le traitement TPES (voir chapitre II. 2.2.6.C). Le TPES est ainsi mieux représentatif de la forme réelle des courbes, et, il est alors possible d'en extraire les valeurs combinées de l'entropie de fragmentation, d'énergie critique ( $E_0$ ) et de température de la molécule (voir chapitre III.) avec plus de précision qu'en SPES. On constate qu'une variation de la température entre 30 et 100 K n'apporte que peu de changement à la courbe modélisée en raison de la faible largeur des distributions d'énergie interne pour cette gamme de température. Par contre, une modification de la valeur d'entropie liée à la fragmentation, de  $46 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  ( $A = 10^{16} \text{ s}^{-1}$ ) à  $6 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  ( $A = 10^{14} \text{ s}^{-1}$ ) à 600 K, montre qu'il n'est plus possible d'ajuster correctement la sigmoïde calculée aux données expérimentales (sigmoïde en pointillés gris en Figure 4.6b) ce qui valide le choix d'une entropie de  $46 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Néanmoins, en raison d'un taux de statistique moins important en TPES certains des diagrammes de fragmentation deviennent bruités, voire illisibles. Ceci a été le cas pour tous les complexes de fer (à l'exception de Fe5). Par conséquent le traitement SPES a été préféré pour tous. La Figure 4.8 regroupe les diagrammes de fragmentation (BDs) pour chacun des complexes de Fe(0) étudiés.



**Figure 4. 8.** Diagrammes de fragmentation des complexes ioniques de fer obtenus par un traitement SPES avec une résolution énergétique de 30 meV. Les cercles pleins sont les points expérimentaux et les lignes pleines correspondent au modèle statistique. Le mode de vaporisation est indiqué pour chacun d'entre eux.

Le complexe Fe1 a été vaporisé par RH et TD. Dans la gamme d'énergie de photons 7.7-11.0 eV, on note que lors de sa vaporisation par RH, il présente deux fragmentations successives de CO et lors de sa vaporisation par TD, il en montre trois. Ceci s'explique par le fait qu'une température plus importante est appliquée avec le TD et ainsi le complexe neutre dispose d'une énergie thermique (équation 3.13) plus importante disponible pour la fragmentation. Dans des gammes d'énergie différentes, les complexes Fe4<sup>+</sup>• et Fe5<sup>+</sup>• (dans la Figure 4.6) présentent trois fragmentations successives de CO et le complexe Fe2<sup>+</sup>• n'en montre que deux. Pour le complexe Fe3<sup>+</sup>•, en raison de sa thermolabilité, il n'a pas été possible d'observer la première perte de CO, seulement la deuxième et troisième pertes ont été enregistrées.

Les valeurs de température et d'énergie critiques (E<sub>0</sub>) extraites des courbes de BDs pour la première et deuxième perte de CO de chaque complexe de Fe(0) sont présentées dans le Tableau 4.5. La Figure 4.6 montre une différence non négligeable (160 meV) des valeurs de E<sub>0</sub> entre TPES et SPES pour la troisième perte de CO pour les raisons citées précédemment, par conséquent cette dernière ne sera pas discutée par la suite.

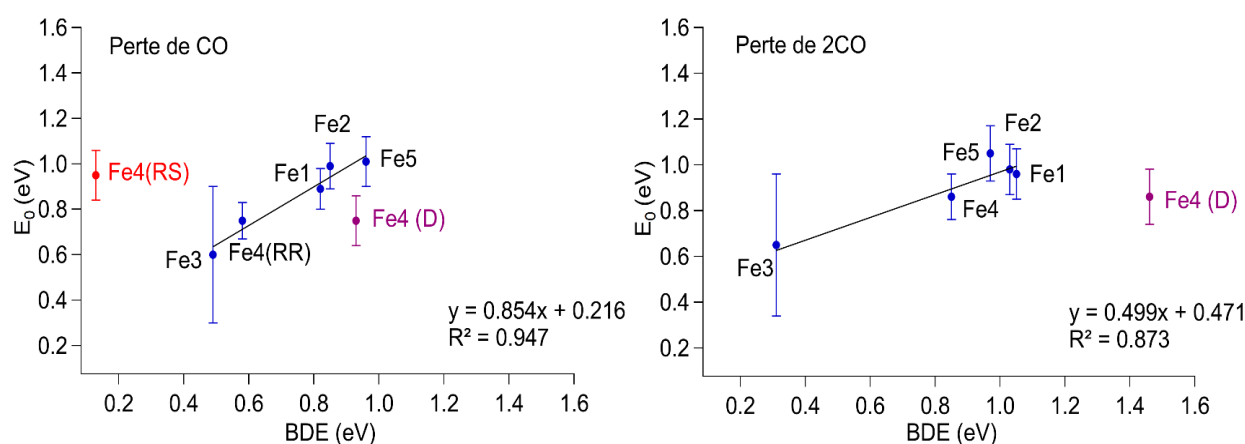
**Tableau 4.5.** Valeurs de E<sub>0</sub> déterminées et de BDE calculées en eV pour la première et deuxième perte de CO des différents complexes Fe<sup>+</sup>• étudiés.

	T <sub>modèle</sub> (K)	Perte de CO			Perte de 2CO	
		E <sub>0</sub>	*E <sub>0,calc</sub>	BDE	E <sub>0</sub>	BDE
<b>Fe1(RH)</b>	150	1.04 ± 0.11	0.85	0.85	1.05 ± 0.12	1.05
<b>Fe1(TD)</b>	450	0.99 ± 0.10	0.85	0.85	0.96 ± 0.11	1.05
<b>Fe2(RH)</b>	180	0.89 ± 0.09	0.82	0.82	0.98 ± 0.11	1.03
<b>Fe3(TD)</b>	450	≤ 0.60 ± 0.30	0.49	0.49	0.65 ± 0.31	0.31
<b>Fe4(TD)</b>	450	0.75 ± 0.08	0.58	0.13	0.86 ± 0.10	0.85
<b>Fe5(RH)</b>	100	1.01 ± 0.10	0.96	0.96	1.04 ± 0.12	0.97

\* E<sub>0,calc</sub> correspond au calcul de l'état de transition (TS) respectif du complexe (voir Figure 3.1). Pour le complexe Fe4 la valeur d'énergie calculée est celle d'un TS et non pas une BDE.

Au niveau de la première perte de CO, Fe3<sup>+</sup>• ainsi que Fe4<sup>+</sup>• dans leur état fondamental respectif présentent une multiplicité quadruplet, tandis que Fe1<sup>+</sup>•, Fe2<sup>+</sup>• et Fe5<sup>+</sup>• une multiplicité doublet. Lors de la deuxième perte de CO, tous les complexes présentent un état de spin quadruplet. La Figure 4.9 illustre la comparaison entre les valeurs expérimentales obtenues pour E<sub>0</sub> et les valeurs calculées pour la première et la deuxième perte de CO. On observe une bonne corrélation entre les mesures et les calculs pour les différents ions fragments. Pour estimer les incertitudes sur les énergies critiques (E<sub>0</sub>), différents paramètres du modèle ont été variés. Les températures des molécules désorbées ont été modifiées de ± 20 K, tandis que le facteur pré-exponentiel pour la première et la deuxième perte de CO a été varié de 10<sup>16 ± 1.2</sup> s<sup>-1</sup>.

Comme nous n'avons pas accès expérimentalement à la première perte de CO pour le complexe  $\text{Fe}^{3+\bullet}$ , une valeur maximale de  $E_{0,\text{max}} = 0.65 \text{ eV}$  a été estimée, avec une incertitude plus importante. Pour la première perte de CO (Figure 4.9),  $\text{Fe}^{3+\bullet}$  présente  $E_0$  le plus bas, tandis que  $\text{Fe}^{5+\bullet}$  montre  $E_0$  le plus élevé. Pour la deuxième perte de CO,  $\text{Fe}^{3+\bullet}$  présente également  $E_0$  le plus bas, tandis que  $\text{Fe}^{1+\bullet}$  présente  $E_0$  le plus élevé.

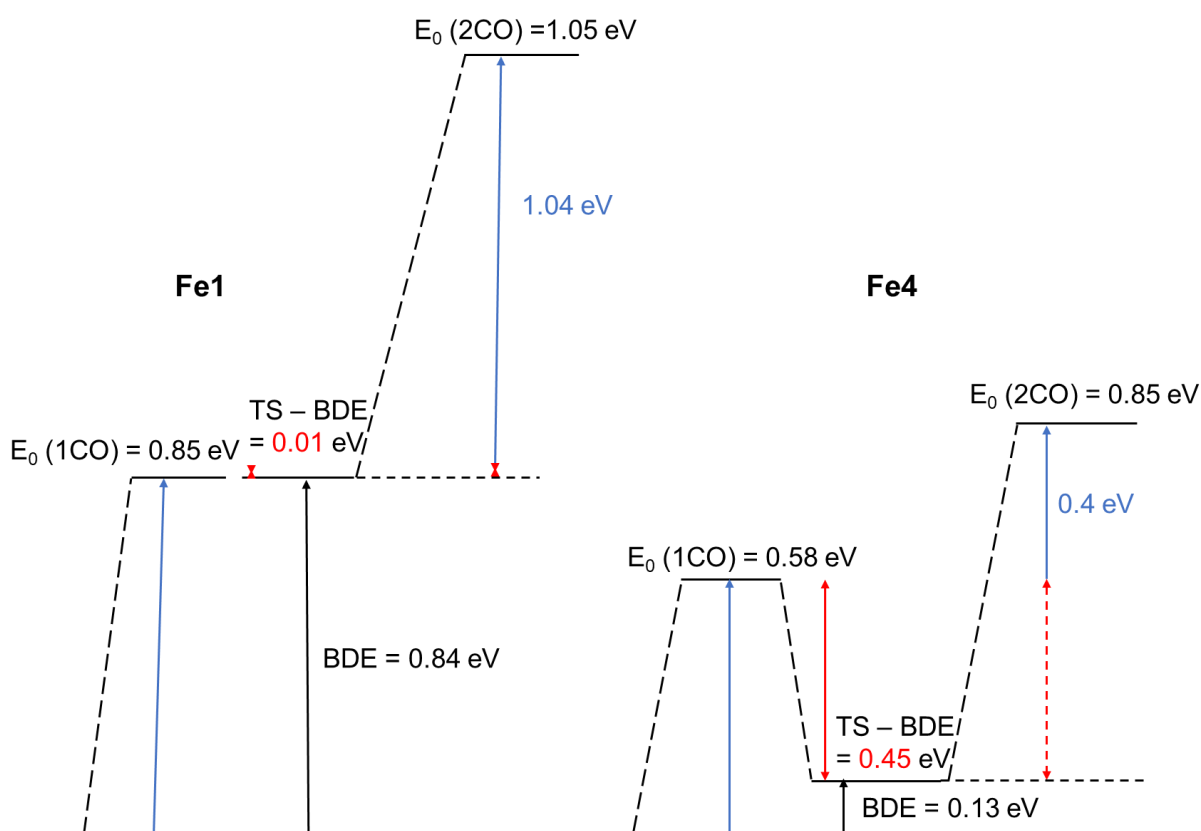


**Figure 4. 9.** Energies critiques ( $E_0$ ) déterminées en fonction des valeurs BDE en eV pour la première et la deuxième perte de CO. Les points violets représentent les valeurs d'énergie du complexe  $\text{Fe}^{4+\bullet}$  dans un état de spin doublet. Le point rouge sur la figure de gauche correspond aux valeurs d'énergie du  $\text{Fe}^{4+\bullet}$  sans réarrangement.

Le complexe  $\text{Fe}^{4+\bullet}$  a suscité de nombreuses interrogations tout au long de ma thèse, car les calculs théoriques étaient incapables de rendre compte des observations expérimentales. Plusieurs hypothèses ont été émises quant à sa réactivité, telles qu'une molécule  $\text{N}_2$  qui se substitue au CO perdu, une compétition entre les fragments correspondant à la première et la deuxième perte de CO ou la présence d'une énergie retour (i.e. *reverse barrier*), mais aucune n'a fonctionné, comme le montrent les points violets sur la Figure 4.9. En considérant Fe4 dans un état de spin doublet pour la première perte de CO, aucun changement significatif n'a été observé, mais pour la deuxième perte, un point aberrant a été constaté. Par la suite, à partir de calculs réalisés par H. Dossmann, nous avons découvert que dès la première perte de CO dans le complexe  $\text{Fe}^{4+\bullet}$ , l'état de spin doublet se transforme en quadruplet, passant par un état de transition (TS) pour la dissociation.

La dissociation des complexes  $\text{Fe}^{1+\bullet}$ ,  $\text{Fe}^{2+\bullet}$ ,  $\text{Fe}^{3+\bullet}$  et  $\text{Fe}^{5+\bullet}$  ont été traités selon la méthode décrite dans la section de modélisation cinétique, en supposant une réaction de rupture simple avec une entropie de  $46 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à 600 K. En revanche, le complexe  $\text{Fe}^{4+\bullet}$  a été traité différemment. Contrairement aux autres complexes, il a été possible de calculer un état de

transition pour la première perte de CO et ainsi une énergie retour (i.e. *reverse barrier*) pour ce complexe. Cette réaction de réarrangement est caractérisée par une entropie de l'état de transition (TS) de  $-15 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (un TS tendu). Dans le cas où Fe4 est traité comme les autres complexes (avec une entropie de  $46 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (un TS lâche)), une valeur aberrante (représentée par un point rouge sur la Figure 4.9) est observée. Par conséquent la prise en compte du TS calculé est indispensable. De plus, la présence du TS au niveau de la première perte de CO agit aussi sur la deuxième perte. En effet, par le phénomène de réarrangement, le premier fragment formé se stabilise grâce à l'énergie retour (i.e. *reverse barrier*) et accumule une quantité d'énergie interne. Une partie de cette énergie sera disponible pour la formation du deuxième fragment, ce qui signifie qu'une faible quantité d'énergie supplémentaire est nécessaire pour obtenir le deuxième fragment (Figure 4.10). Cette observation explique pourquoi la sigmoïde de la perte du deuxième CO est très proche de celle de la première perte (courbe bleue et verte du complexe Fe4 dans la Figure 4.8).



**Figure 4. 10.** Influence de l'état transition (TS) sur la première et deuxième perte de CO pour le complexe Fe1 (RS) et Fe4 (RR).

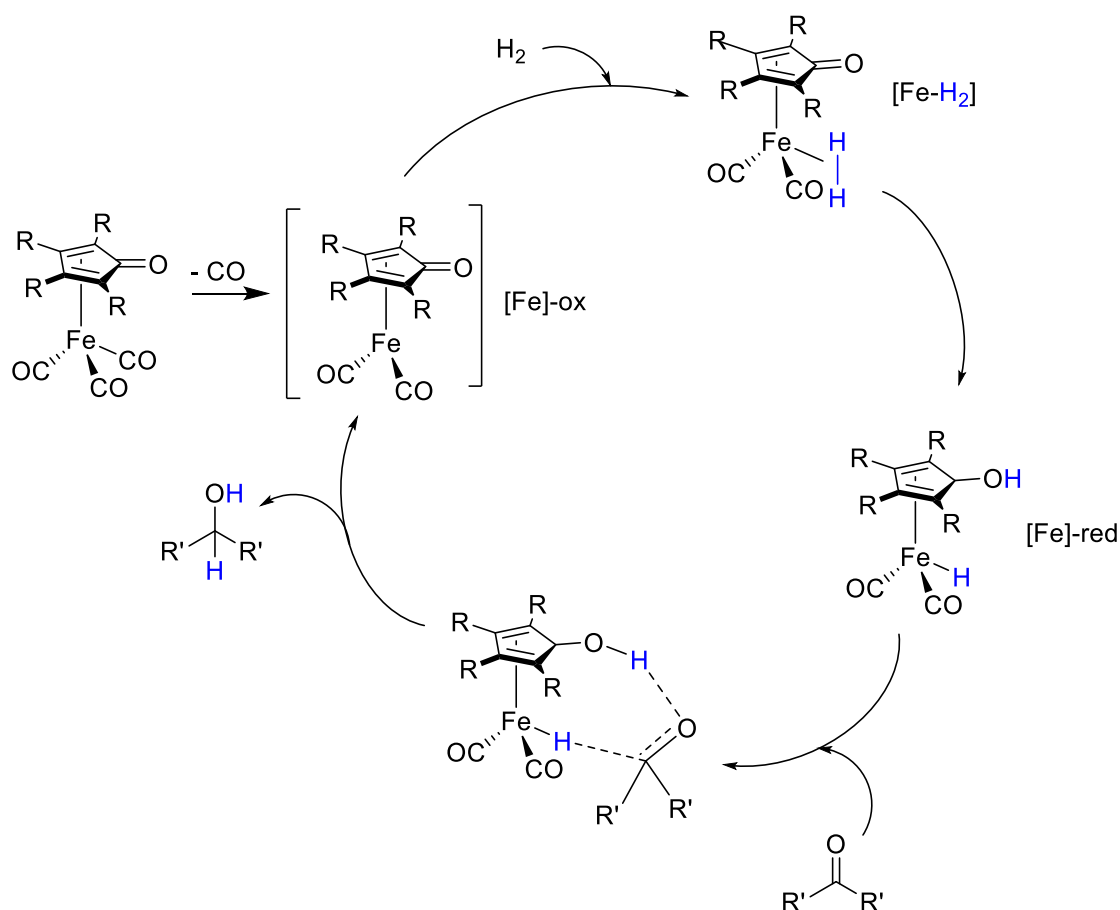
En conclusion de cette deuxième partie, la spectroscopie de photoélectrons couplée à la spectrométrie de masse a permis d'avoir accès au processus de fragmentation des complexes



organométalliques de fer ioniques. Grâce à la modélisation des courbes de fragmentation expérimentales par le modèle cinétique RRKM/QET, il a été possible de déterminer les énergies critiques ( $E_0$ ) nécessaires à la dissociation des complexes. D'une manière semblable à Tolman, la force de liaison M-CO a été mesurée pour évaluer l'influence du ligand sur le métal. Plus le ligand est électron-donneur plus la liaison M-CO sera forte et nécessitera une énergie importante pour la rompre. A partir des résultats obtenus pour la première perte de CO, le complexe Fe3 semble présenter le ligand le moins électron-donneur, tandis que le complexe Fe5 est associé au ligand le plus électron-donneur.<sup>50</sup>

### 5.3. Application à la catalyse

Les complexes sous forme de fer tricarbonyl,  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$ , sont des espèces catalytiquement inactives. L'entité réactive clé de ces complexes a été découverte par Knölker en 1999 et correspond à l'espèce dicarbonylé  $[\text{LFe}(\text{CO})_2]$ .<sup>189</sup> Cette dernière est obtenue de différentes façons : activation photolytique,<sup>65</sup> ajout de  $\text{Me}_3\text{NO}$  ( $\text{Me}_3\text{NO}$  réagit avec un ligand CO sur le centre métallique libérant le site vacant et une quantité stœchiométrique de  $\text{CO}_2$  et de triméthylamine comme produits secondaires)<sup>58</sup> ou méthode de Hieber (ajout de l'hydroxyde ( $\text{NaOH}$ ) sur un ligand CO suivi de la formation d'hydruure et de la libération de  $\text{CO}_2$ ).<sup>66,203</sup> Le mécanisme qui a été proposé pour décrire la réactivité de l'espèce  $[\text{LFe}(\text{CO})_2]$  est montré en Figure 4.11.



**Figure 4. 11.** Mécanisme de réaction proposé pour une réaction de réduction de liaison polarisée.

La forme oxydée du catalyseur, [Fe]-ox, présentant un site de coordination libre sur le fer permet à  $H_2$  de venir se ligander sur le Fe pour former le complexe [Fe- $H_2$ ] intermédiaire. Dans ce dernier, le dihydrogène se sépare rapidement en un hydruure et un proton, ce qui produit une espèce réduite, [Fe]-red. Ainsi, un composé carbonylé, tel qu'une cétone ou un aldéhyde, peut être réduit en l'alcool correspondant par transfert d'hydrogène à partir de l'espèce réduite et régénère simultanément les espèces [Fe]-ox initiales.<sup>59,63,203,204</sup> Les deux étapes importantes et limitantes du cycle catalytique présenté en Figure 4.11, sont la formation de l'espèce active (i.e. libération d'un CO) et la rupture de la liaison  $H_2$  pour former un hydruure et un proton. Récemment, Martí Gimferrer et al<sup>205</sup> ont effectué une étude prédictive sur les complexes catalyseurs de fer où différentes modifications sur ces derniers ont été explorées pour améliorer l'efficacité et orienter les expériences vers de meilleures conditions. Il a été constaté qu'un complexe catalyseur portant un ligand à caractère donneur d'électrons a tendance à rendre le CO moins labile au sein du complexe  $LF_2(CO)_3$ , en raison d'un effet important de rétro-donation du métal vers le CO, mais facilite la rupture de la liaison  $H_2$  et par conséquent la

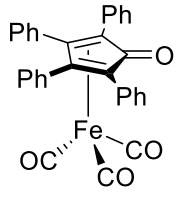
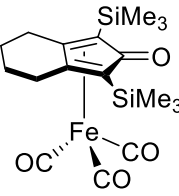
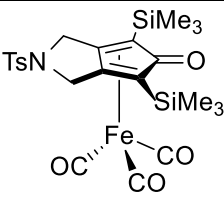
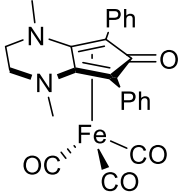
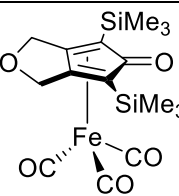
formation de l'hydrure et du proton en raison de la richesse du métal en densité. Un ligand à caractère accepteur d'électrons quant à lui facilite la libération du CO et donc la formation de l'espèce active mais rend la rupture de la liaison H<sub>2</sub> plus coûteuse en énergie.

Les travaux de l'équipe du Pr. Renaud ont montré que le complexe Fe4 présente la meilleure réactivité, avec un rendement de réaction > 90% dans différents types de réaction (Tableau 4.1). Le complexe Fe1 montre la moins bonne réactivité et les complexes Fe2, Fe3 et Fe5 présentent une réactivité proche, moins importante que celle du Fe4 mais meilleure que celle du Fe1.

Comme la première étape limitante du cycle catalytique proposé est la formation de l'espèce active qui correspond à une perte de CO, les valeurs d'énergies critiques mesurées ( $E_0$ ) peuvent être un bon descripteur de l'influence du ligand sur le métal et de la facilité à former l'espèce catalytique. L'expérience réalisée donne accès aux valeurs de  $E_0$  dans l'ion et le cycle catalytique fait intervenir des espèces neutres.

En nous appuyant sur les corrélations très satisfaisantes obtenus jusqu'à présent entre valeurs d'énergie mesurées et calculées sur les radical cations (Figure 4.3 et Figure 4.9), nous supposons que les calculs sont aussi performants sur le neutre. Ainsi nous allons nous référer aux valeurs de BDE calculées sur les complexes organométalliques de Fe(0) neutres pour arriver à expliquer les effets électroniques de ligand, observés dans la catalyse. Le Tableau 4.6 présente les valeurs de BDE calculées pour les fragments neutres des complexes organométalliques de fer étudiés.

**Tableau 4. 6.** BDE calculés ( $BDE_{\text{calc}}$ ) pour la première et la deuxième perte de CO en eV dans les complexes organométalliques de Fe(0) neutres.

	BDE perte 1CO	BDE perte 2CO
 <p><b>Fe1</b></p>	1.70	1.86
 <p><b>Fe2</b></p>	1.77	1.84
 <p><b>Fe3</b></p>	1.77	1.93
 <p><b>Fe4</b></p>	1.59	2.01
 <p><b>Fe5</b></p>	1.77	1.94

On constate que les valeurs des BDE pour la première perte de CO sont très proches pour tous les complexes, à l'exception du Fe4 qui présente la BDE la plus faible (1.59 eV). Cela indique que le Fe4 requiert moins d'énergie pour libérer le premier CO et former ainsi l'espèce active. Cette observation suggère donc que, dans cette configuration, le ligand est moins disposé à donner des électrons.

En ce qui concerne les BDE des fragments correspondant à la deuxième perte de CO, il est observé que l'énergie nécessaire pour arracher le deuxième CO du Fe4 (2.01 eV) est plus élevée

que celle des autres complexes. Cela suggère que, dans cette configuration, le ligand du Fe4 présente une plus grande disposition à donner des électrons, favorisant ainsi la dissociation du H<sub>2</sub> qui correspond à la seconde étape limitante du cycle. De plus, cette observation suggère également que l'espèce active du Fe4 peut se régénérer plus facilement dans le cycle par rapport aux autres complexes. Ces observations montrent que le complexe Fe4 est particulier en comparaison aux autres complexes de la série.

Par ailleurs, un calcul EDA a été effectué sur l'interaction M-L dans les complexes neutres dicarbonylés (espèce active en catalyse), L-Fe(CO)<sub>2</sub> pour accéder quantitativement aux différents termes énergétiques liés à la liaison métal-ligand. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 4.7. L'énergie d'interaction ( $\Delta E_{int}$ ) obtenue par cette approche est une estimation directe du caractère donneur global du ligand. En effet, les énergies d'interaction entre les fragments, ligand (L) et FeCO<sub>2</sub>, suggèrent qu'un complexe où l'interaction entre le métal et le ligand (M-L) est importante, présente une liaison L-Fe(CO)<sub>2</sub> plus forte qu'un complexe où l'interaction M-L est moins importante.

**Tableau 4. 7.** Résultats d'EDA de la liaison L-Fe(CO)<sub>2</sub> dans les complexes de fer neutres en kcal/mol.

	$\Delta E_{Pauli}$	$\Delta E_{elstat}^a$	$\Delta E_{orb}^a$	$\Delta E_{int}$
<b>Fe1</b>	240.88	-144.74 (42.9%)	-192.63 (57.1%)	-96.49
<b>Fe2</b>	253.89	-161.14 (45.2%)	-195.61 (54.8%)	-102.86
<b>Fe3</b>	255.85	-158.69 (44.5%)	-197.84 (55.5%)	-100.71
<b>Fe4</b>	312.13	-171.15 (34.2%)	-330.03 (68.9%)	-189.05
<b>Fe5</b>	315.41	-159.45 (34.8%)	-299.38 (65.3%)	-143.42

<sup>a</sup> Les valeurs entre parenthèses correspondent à la contribution de  $\Delta E_{elstat}$  et  $\Delta E_{orb}$  dans les interactions attractives totales ( $\Delta E_{elstat} + \Delta E_{orb}$ ).

On constate que le complexe Fe4 présente la plus grande énergie d'interaction (189.05 kcal/mol) contrairement à Fe1 qui montre la plus petite énergie d'interaction (96.49 kcal/mol). Cela montre que l'interaction entre le métal et le ligand est beaucoup plus importante dans le Fe4 que dans les autres complexes. Les forces attractives composant l'énergie d'interaction L-Fe(CO)<sub>2</sub> indiquent que la contribution de l'attraction orbitale  $\Delta E_{orb}$  (54.8% - 68.9%) est plus importante que l'attraction électrostatique  $\Delta E_{elect}$  (34.2% - 45.2%). La combinaison de l'approche EDA avec la méthode NOCV (orbitales naturelles pour la valence chimique) permet de décomposer qualitativement et quantitativement le terme  $\Delta E_{orb}$ , et de visualiser les différentes déformations de densité qui contribuent à la liaison. Nous avons appliqué l'approche EDA-NOCV aux complexes neutres LFe(CO)<sub>2</sub> (l'espèce réactive) et nous nous sommes

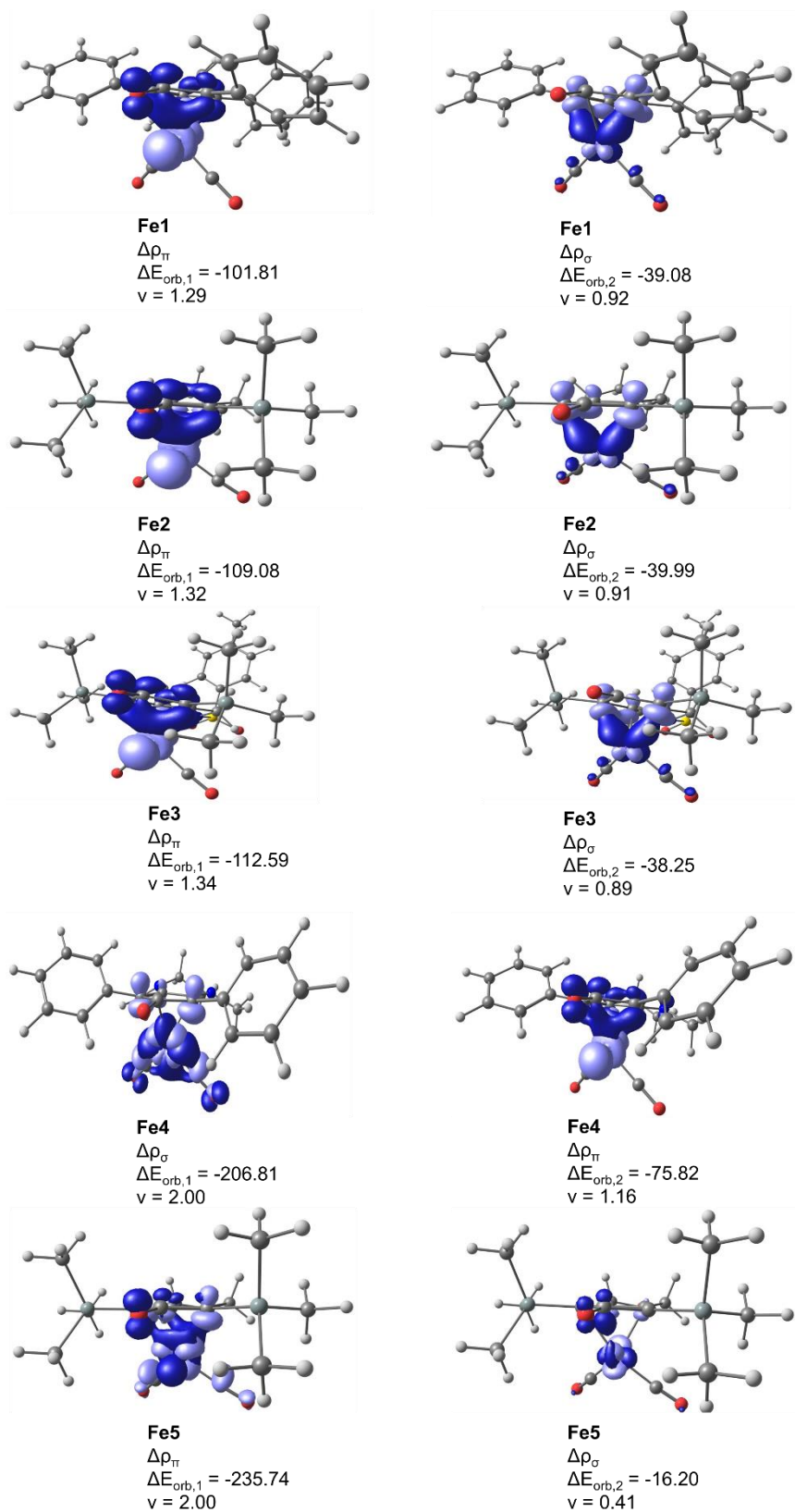
intéressés aux trois premières composantes,  $\Delta E_{\text{orb},1}$ ,  $\Delta E_{\text{orb},2}$  et  $\Delta E_{\text{orb},3}$ , constituant le terme  $\Delta E_{\text{orb}}$  dans chaque complexe étudié. Les résultats sont résumés dans le Tableau 4.8.

**Tableau 4. 8.** EDA-NOCV des complexes neutres L-Fe(CO)<sub>2</sub> (en kcal/mol).

	$\Delta E_{\text{orb},1}^b$	$\Delta E_{\text{orb},2}^b$	$\Delta E_{\text{orb},3}^b$
<b>Fe1</b>	-101.81 (66.7%)	-39.08 (25.6%)	-11.71 (7.7%)
<b>Fe2</b>	-109.08 (68.0%)	-39.99 (24.9%)	-11.36 (7.1%)
<b>Fe3</b>	-112.59 (68.8%)	-38.25 (23.4%)	-12.85 (7.9%)
<b>Fe4</b>	-206.81 (70.7%)	-75.82 (25.9%)	-10.01 (3.4%)
<b>Fe5</b>	-235.74 (88.2%)	-15.29 (5.7%)	-16.20 (6.1%)

<sup>b</sup> La contribution de chaque densité de déformation dans interactions orbitales ( $\Delta E_{\text{orb},1} + \Delta E_{\text{orb},2} + \Delta E_{\text{orb},3}$ ) est indiquée entre parenthèses.

On constate à partir du tableau 4.8 que la contribution  $\Delta E_{\text{orb},1}$  présente le plus grand pourcentage pour tous les complexes étudiés; ceci indique alors que cette composante a la plus grande influence sur l'interaction orbitalaire au sein des systèmes. La Figure 4.12 représente  $\Delta E_{\text{orb},1}$  et  $\Delta E_{\text{orb},2}$  respectives à chaque complexe étudié. Dans cette dernière, il est possible de visualiser les contours de déformation de la densité liés aux paires d'orbitales en interaction. Les zones bleu clair correspondent aux pertes de densité électronique et les zones bleu foncé aux gains de densité électronique.



**Figure 4. 12.** Contours de déformation de la densité reliés aux paires d'orbitales en interaction dans le complexe neutre L-Fe(CO)<sub>2</sub>. Les surfaces bleu clair représentent une perte de densité électronique et les surfaces bleu foncé, un gain de densité électronique. Valeur de l'iso-surface pour la 1<sup>ère</sup> et 2<sup>ème</sup> composantes : 0.0082 a.u.

Pour les complexes Fe1, Fe2, Fe3 et Fe5, on constate une perte de densité électronique au niveau du métal de fer et un gain de densité électronique au niveau du ligand : cela correspond à une  $\pi$  rétro-donation du métal vers le ligand. Pour la deuxième composante, on observe une perte de densité au niveau du ligand et un gain de densité électronique au niveau du fer; cela est représentatif d'une  $\pi$  donation du ligand vers le métal. Pour le Fe4, l'inverse est observé. La composante majoritaire,  $\Delta E_{orb,1}$ , indique une  $\pi$  donation du ligand vers le métal par une perte de densité électronique au niveau du ligand et un gain de densité électronique au niveau de l'atome de fer. La seconde composante,  $\Delta E_{orb,2}$ , montre un caractère de  $\pi$  rétro-donation du métal vers le ligand par une perte de densité au niveau du fer et un gain de densité électronique au niveau du ligand. Ainsi l'effet de donation du ligand vers le métal est plus important dans le complexe Fe4, ce qui implique qu'en comparaison aux autres complexes de la série, il formera plus facilement l'hydrure et le proton résultant de la rupture hétérolytique du  $H_2$  qui représente la seconde étape limitante du cycle catalytique proposé.

En conclusion de cette troisième partie, l'objectif était d'évaluer si les mesures expérimentales réalisées pouvaient refléter l'efficacité catalytique des systèmes étudiés. Le cycle catalytique proposé fait intervenir des espèces neutres et son mécanisme présente deux étapes limitantes, la formation de l'espèce active (perte de CO) et la formation de l'hydrure et du proton résultant de la rupture hétérolytique du  $H_2$  qui se substitue au CO perdu. Pour la première étape limitante, la mesure de l'énergie de dissociation ( $E_0$ ) du CO peut être un bon descripteur de la facilité à former l'espèce active. Cependant, les mesures expérimentales n'ont pas montré la même tendance que celle attendue en catalyse. La raison est que les mesures expérimentales sont réalisées sur des espèces radicales cations et non pas sur des neutres. Néanmoins, les énergies calculées pour le radical cation ont été validées par l'expérience, ce qui confirme la fiabilité de la méthode théorique et permet d'utiliser les valeurs calculées pour le neutre. Les BDE de la première et deuxième perte de CO sur le neutre ont montré que Fe4 présente la plus petite BDE pour la perte du premier CO, ce qui suggère qu'il lui est plus facile de former l'espèce active par rapport aux autres complexes. De plus, il présente la plus grande BDE pour la deuxième perte de CO, ce qui montre une forte interaction entre le métal et le ligand. Cette caractéristique est très favorable pour la dissociation du  $H_2$ , qui correspond à la deuxième étape limitante du cycle catalytique proposé. Le calcul EDA-NOCV a révélé que le ligand du complexe Fe4 est plus électron-donneur que les ligands des autres complexes. Ainsi, il fournit une densité électronique suffisante au métal, favorisant la rupture de la liaison  $H_2$  liée à l'espèce active. Ces résultats expliquent les raisons pour lesquelles le complexe Fe4 montre la meilleure réactivité.





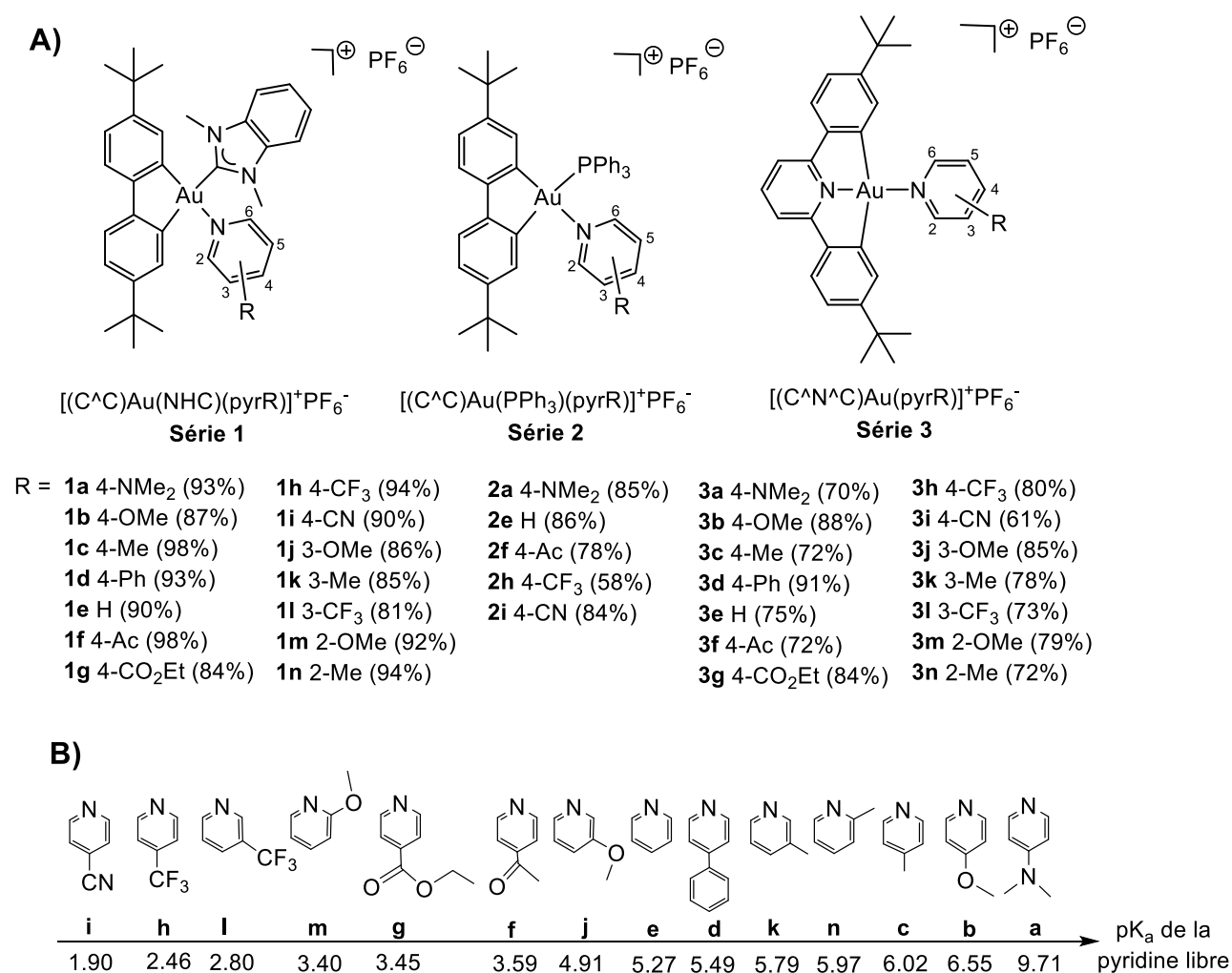


*Chapitre V. Etude de complexes  
organométalliques d'or par  
spectrométrie de masse par collisions*



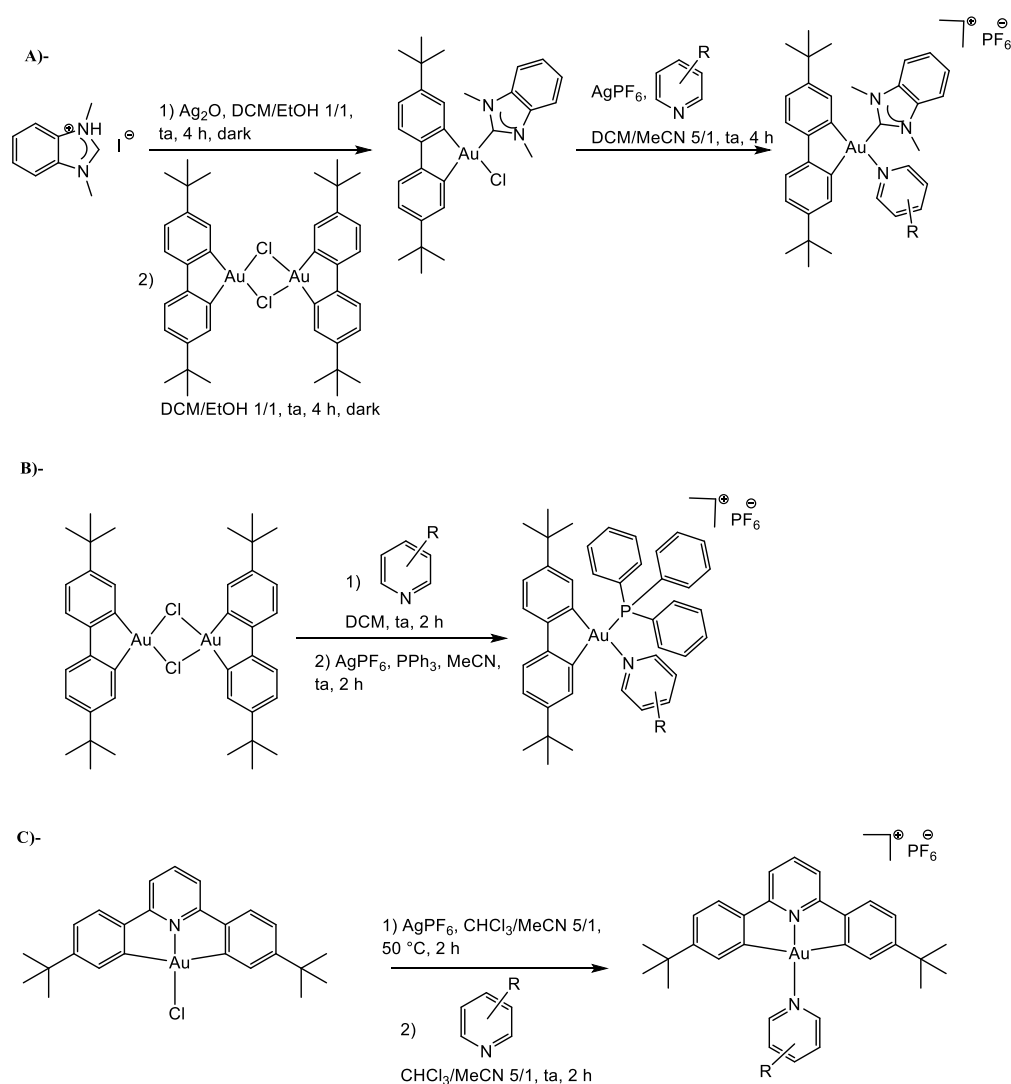
# 1. Introduction

En raison de leurs propriétés catalytiques intéressantes, nous avons porté notre attention sur les complexes organométalliques d'Au(III). Ainsi, une synthèse de 33 nouveaux composés organométalliques d'Au(III) a été réalisée. Ces complexes sont séparés en trois séries distinctes dont la structure respective est  $[(C^C)Au(NHC)(N(pyrR))]^+PF_6^-$  (Schéma 5.1 série 1),  $[(C^C)Au(PPh_3)(N(pyrR))]^+PF_6^-$  (Schéma 5.1 série 2) et  $[(C^N^C)Au(N(pyrR))]^+PF_6^-$  (Schéma 5.1 série 3). Au sein de chaque série, le ligand pyridine (N(pyrR)) est différemment substitué (R) allant d'une pyridine avec un caractère plus électro-donneur à une pyridine avec un caractère moins électro-donneur en fonction de leurs valeurs de  $pK_a$  (Schéma 1.4) qui décrivent la capacité de donation de la pyridine libre (Schéma 5.1).



**Schéma 5.1.** A) Structures des 33 complexes d'Au(III) étudiés. Le rendement de la réaction est indiqué entre parenthèses pour chaque substituant R. Les nombres sur la pyridine indiquent la position du H (2,6 = ortho ; 3,5 = méta et 4 = para). B) Classement des ligands pyridines libres selon leur valeur de  $pK_a$  obtenus à partir de la littérature : pyridines a, e, k,<sup>206</sup> pyridines b, c, g, j, m, n,<sup>207</sup> pyridine d,<sup>208</sup> pyridines f, I,<sup>209</sup> pyridine h<sup>43</sup> et pyridine l.<sup>210</sup>

Ces complexes d'Au(III) ont été produits et fournis par notre collaborateur, le Dr. Benoit Bertrand de l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire. Leur protocole de synthèse est décrit en détail ailleurs<sup>211</sup> et la réaction de synthèse respective à chaque famille est présentée en Schéma 5.2.



**Schéma 5.2.** Réaction de synthèse des complexes.

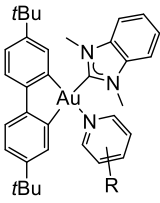
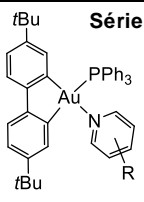
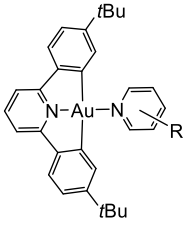
Dans un premier temps, afin d'estimer l'effet électronique des ligands pyridines sur le métal Au(III) dans les complexes organométalliques étudiés, deux approches expérimentales de caractérisation telles que la diffraction des rayons X et la RMN du proton ont été réalisées. Les résultats obtenus respectifs à chaque technique sont présentés et discutés dans ce qui suit.

### 1.1. Analyse par diffraction des rayons X

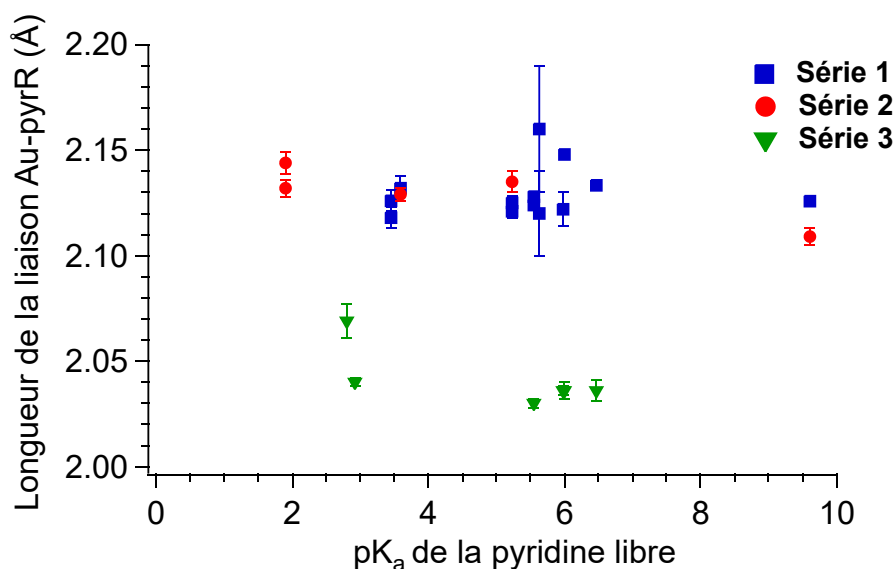
Les paramètres structuraux des complexes étudiés ont été utilisés comme première sonde pour indiquer la capacité de donation des pyridines envers le métal. Les structures

cristallographiques d'un certain nombre de complexes étudiés ont été obtenues et les longueurs de liaison Au-N(pyrR) sont indiquées dans le Tableau 5.1 et représentées en fonction des valeurs de pK<sub>a</sub> des pyridines libres dans la Figure 5.1. Les mesures par DRX ont été réalisées par Jeremy Forte et Geoffrey Gontard de la plateforme DRX de l'IPCM.

**Tableau 5. 1.** Longueur de la liaison Au-N(pyrR) mesurée par DRX pour les complexes étudiés.

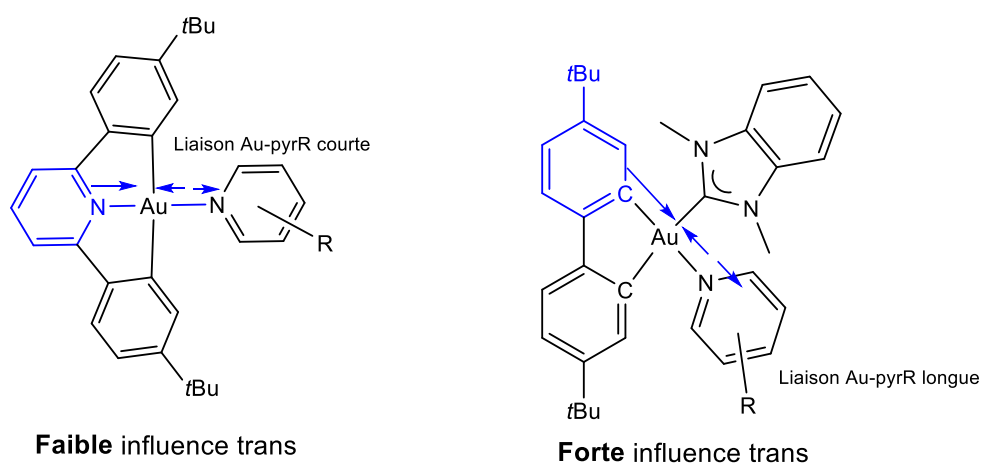
Structure	Complexes	R	Longueur de liaison Au-N(pyrR)* (Å)
<p style="text-align: center;"><b>Série 1</b></p> 	<b>1a</b>	4-NMe <sub>2</sub>	2.1258(19)
	<b>1b</b>	4-OMe	2.1333(17)
	<b>1c</b>	4-Me	2.122(8)
	<b>1d</b>	4-Ph	2.128(2)/ 2.124(2)
	<b>1e</b>	H	2.121(3)/2.125(3)
	<b>1f</b>	4-Ac	2.132(6)
	<b>1g</b>	4-CO <sub>2</sub> Et	2.118(5)/2.126(5)
	<b>1h</b>	4-CF <sub>3</sub>	
	<b>1i</b>	4-CN	
	<b>1j</b>	3-OMe	
	<b>1k</b>	3-Me	2.12(2)/2.16(3)
	<b>1l</b>	3-CF <sub>3</sub>	
	<b>1m</b>	2-OMe	
	<b>1n</b>	2-Me	2.148(2)
<p style="text-align: center;"><b>Série 2</b></p> 	<b>2a</b>	4-NMe <sub>2</sub>	2.109(4)
	<b>2e</b>	H	2.129(3)
	<b>2f</b>	4-Ac	2.129(3)
	<b>2h</b>	4-CF <sub>3</sub>	
	<b>2i</b>	4-CN	2.144(5)/2.132(4)
<p style="text-align: center;"><b>Série 3</b></p> 	<b>3a</b>	4-NMe <sub>2</sub>	
	<b>3b</b>	4-OMe	2.036(5)
	<b>3c</b>	4-Me	2.036(2)
	<b>3d</b>	4-Ph	2.030(2)
	<b>3e</b>	H	2.043(7)
	<b>3f</b>	4-Ac	
	<b>3g</b>	4-CO <sub>2</sub> Et	
	<b>3h</b>	4-CF <sub>3</sub>	2.040(2)
	<b>3i</b>	4-CN	
	<b>3j</b>	3-OMe	
	<b>3k</b>	3-Me	
	<b>3l</b>	3-CF <sub>3</sub>	2.069(8)
	<b>3m</b>	2-OMe	
	<b>3n</b>	2-Me	2.036(4)

\* Les valeurs entre parenthèses indiquent l'écart-type.



**Figure 5.1.** Longueur de la liaison Au-N(pyrR) mesurée par diffraction des rayons X en fonction des valeurs de pK<sub>a</sub> des pyridines libres correspondantes.

La première observation concerne les complexes de la série 3 (à base de C<sup>^</sup>N<sup>^</sup>C), Schéma 5.1) qui présentent une longueur de liaison Au-N(pyrR) significativement plus courte que les complexes de la série 1 et série 2 (à base de C<sup>^</sup>C), Schéma 5.1) (environ 2.05 Å contre 2.13 Å, respectivement). Cette observation est en accord avec l'influence trans connue des ligands donneurs par rapport aux ligands aryles<sup>212</sup> (i.e. groupe fonctionnel qui dérive d'un cycle aromatique, exemple : phényl). L'influence trans des ligands définit la capacité d'un ligand N à donner des électrons au métal, ce qui entraîne la réduction de la longueur de liaison entre le métal et le ligand en trans du ligand donneur (Figure 5.2).



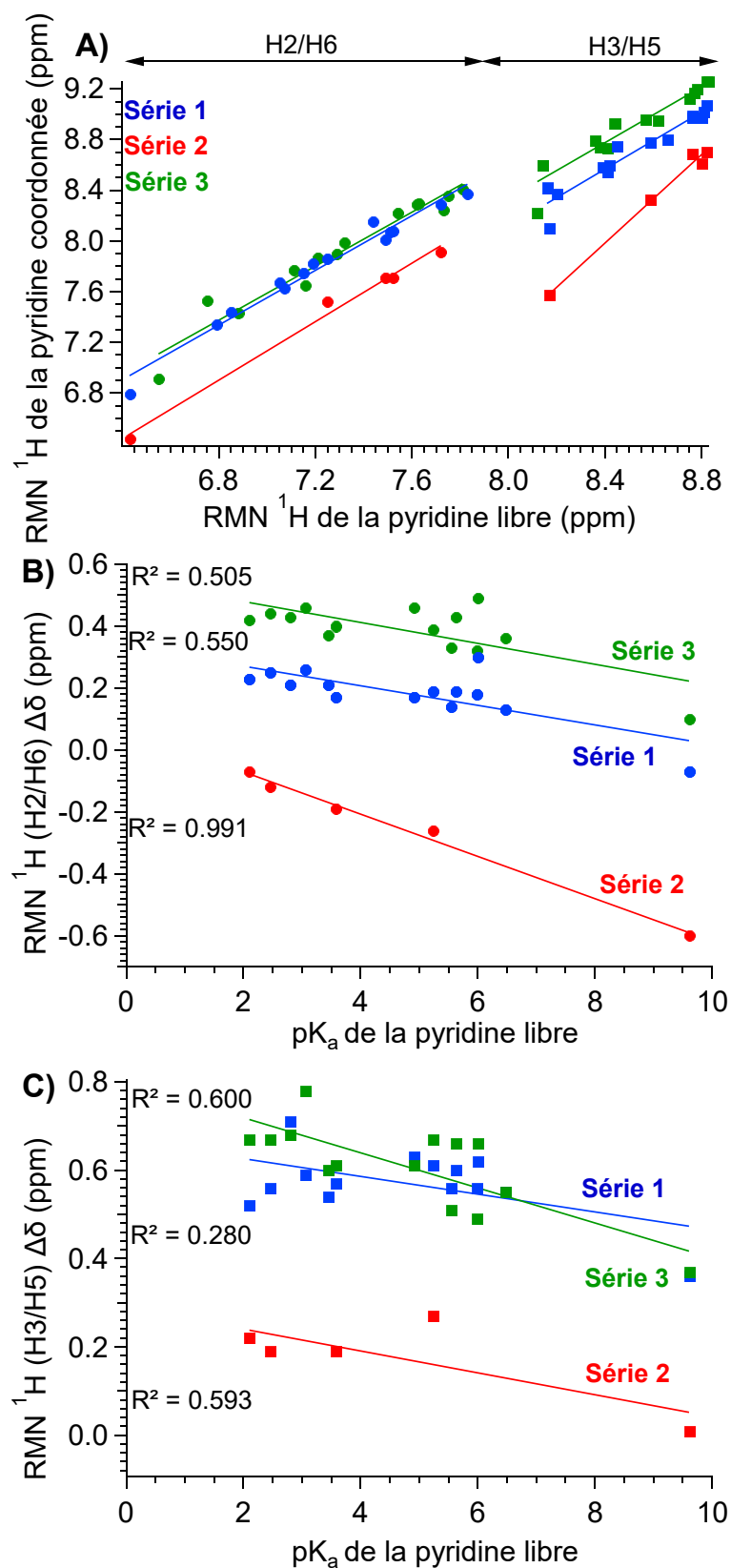
**Figure 5.2.** Influence trans du squelette C<sup>^</sup>N<sup>^</sup>C et C<sup>^</sup>C sur la longueur de liaison Au-N(pyrR) dans les séries 3 et 1 respectivement.



De plus, à l'exception du complexe 3l de la série 3 qui présente une longueur de liaison Au-N(pyrR) légèrement plus longue (2.069 Å) par rapport aux autres complexes  $[(C^N^C)Au(N(pyrR))]^+$ , aucun effet significatif de la pyridine substituée n'a pu être observé sur la longueur de liaison Au-N(pyrR), dans aucune des trois séries des complexes étudiées. Dans l'ensemble, ces données permettent de faire la distinction entre les différentes séries, mais ne permettent pas de distinguer les effets de la substitution des ligands au sein d'une même série.

## 1.2. Analyse par RMN du proton

Un autre descripteur classique de l'influence électronique du ligand est la différence du déplacement chimique en RMN  $^1H$  ( $\Delta\delta$ ) (voir chapitre I. 3.2). Cette différence peut être observée lors de la coordination du ligand et est liée à la capacité de donation du ligand envers le métal. Des travaux antérieurs sur des complexes de Pt(II) et de Pd(II) liés à des pyridines substituées ont montré la corrélation linéaire observée entre les valeurs de  $pK_a$  des pyridines libres et la variation du déplacement chimique RMN  $^1H$  ( $\Delta\delta$ ) des protons de la pyridine lors de la coordination avec les métaux.<sup>42,43</sup> Cette comparaison entre le descripteur choisi ( $^1H \Delta\delta$ ) et le  $pK_a$  semble très intéressante car les  $pK_a$ s reflètent directement la capacité de donation de la pyridine et sont facilement manipulés par les chimistes. Une analyse similaire a donc été réalisée sur les complexes Au(III). Les mesures par RMN ont été effectuées par le Dr. B. Bertrand. Comme le montre la Figure 5.3A, les déplacements  $^1H$  mesurés pour les protons H2/H6 et H3/H5 de la pyridine coordonnée montrent une dépendance presque linéaire avec les déplacements  $^1H$  des pyridines libres. Cela indique que la diminution de la densité électronique des protons pyridine suit la même tendance lors de la coordination. En outre, la modification des déplacements chimiques lors de la coordination a été calculée et est apparue plus prononcée sur les protons méta (H3/H5) que sur les protons ortho (H2/H6), comme cela a déjà été observé dans la littérature pour les complexes Au(III) (Figure 5.3B et C).<sup>213</sup>



**Figure 5.3.** Relation entre A) le déplacement chimique RMN  $^1\text{H}$  des pyridines coordonnées et libres (pour les trois séries de complexes), B) le déplacement chimique RMN  $^1\text{H}$  des protons H2/H6 avec le  $\text{pK}_a$  des pyridines libres et C) le déplacement chimique RMN  $^1\text{H}$  des protons H3/H5 avec le  $\text{pK}_a$  des pyridines libres.

La comparaison des valeurs  $\Delta(\delta)$  avec les  $pK_a$  des pyridines libres montre que seuls les complexes de la série 2 H2/H6  $^1H$   $\Delta(\delta)$  présentent une dépendance linéaire par rapport aux  $pK_a$  ( $R^2 = 0.991$ , Figure 5.3C). Dans cette série, contrairement aux autres, seules des pyridines substituées en para ont été considérées, comme dans les travaux de Kurpik et al.<sup>42</sup> et de Lewis et al.<sup>43</sup>, ce qui peut expliquer ce résultat. Le passage du substituant de la position para à la position méta ou ortho sur la pyridine peut augmenter l'interaction stérique entre la pyridine et le squelette (i.e. complexe sans la pyridine) et donc affecter le déplacement chimique des protons de la pyridine. En conséquence, comme les pyridines j-n avec des substituants en position 2 et 3 ont été considérées pour les séries 1 et 3, la corrélation entre la RMN  $^1H$   $\Delta(\delta)$  et le  $pK_a$  semble être très faible ( $R^2 < 0.6$ ). Notons cependant que les  $\Delta(\delta)$   $^1H$  H2/H6 et H3/H5 des complexes de la série 1 et 3 avec seulement des pyridines substituées en para ne sont toujours pas bien reliés aux  $pK_a$ s, ce qui indique qu'en plus de la position du substituant pyridine, d'autres facteurs influencent la diminution de la densité électronique sur le déplacement chimique des protons du cycle pyridine et empêchent donc la mesure directe de l'effet électronique induit par la pyridine sur les complexes Au(III). Ainsi, contrairement aux complexes de Pt(II) et de Pd(II), les changements  $^1H$   $\Delta(\delta)$  de la RMN  $^1H$  peuvent ne pas servir de descripteur fiable pour évaluer l'effet donneur du ligand sur les complexes Au(III).

Outre les longueurs de liaison ou les déplacements  $^1H$  de la RMN du proton, d'autres descripteurs expérimentaux peuvent servir à évaluer la capacité de donation d'un ligand. Cela peut par exemple être le cas de la valeur de la force de liaison entre le métal et le ligand. Des travaux antérieurs, comme évoqué dans l'introduction générale de ce manuscrit, ont déjà montré la capacité des énergies de dissociation des liaisons (BDE) à évaluer efficacement l'effet du ligand sur des complexes organométalliques d'or en utilisant la spectrométrie de masse<sup>51,214</sup>. Cette étude a été réalisée sur des complexes d'Au(I) [(PR<sub>3</sub>)-Au-CO]<sup>+</sup> et a permis de mesurer l'énergie de dissociation de la liaison Au-CO afin d'évaluer l'influence des ligands PR<sub>3</sub> sur la force de liaison. Par cette méthode, un classement relatif des ligands a pu être établi. Suite à ces résultats encourageants et dans l'objectif d'étendre cette approche expérimentale à une plus grande variété de complexes, il est apparu intéressant d'étudier l'énergie nécessaire à la dissociation comme descripteur de l'interaction Au(III)-pyridine. La rationalisation des résultats expérimentaux obtenus est réalisée par modélisation statistique Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM) pour déterminer l'énergie minimale requise pour la fragmentation (énergie critique ( $E_0$ )) (voir chapitre III), par la théorie de la fonction de la densité (DFT) et par les

méthodes de description des liaisons (EDA-NOCV) pour obtenir des informations sur l'interaction métal-ligand (voir chapitre II. 5.2).

## 2. Conditions expérimentales

Les expériences ont été menées sur le spectromètre hybride LTQ-XL/Orbitrap (Thermo Fisher®, San Jose, CA, USA) (voir chapitre II 3.3). L'ionisation des complexes a été réalisée par électrospray (ESI) ( voir chapitre II 3.1) en mode positif, la tension de l'électrospray a été réglée à 3.6 kV et la température du gaz séchant était de 275°C. Les solutions ont été injectées à une concentration d'environ 0.7 µmol/L dans la source d'ions à l'aide d'un pousse-seringue à un débit de 5 µL/min, et quelques complexes très fragiles, 1 et 3h, i, l des séries 1 et 3 et 2h, i de la série 2, ont été introduits par chromatographie liquide (LC) et conservés à 4°C pour éviter leur fragmentation à température ambiante. L'activation et la dissociation des complexes organométalliques d'Au(III) ont été réalisées par Higher-energy Collision Dissociation (HCD)<sup>80,186</sup> (voir chapitre III) où les ions précurseurs sont isolés au niveau du piège à ions linéaire (LTQ) avec une largeur de fenêtre d'isolement de 5u. Puis, ils sont transmis vers la cellule de collision (octopole) où ils subissent une activation non résonnante par collisions sur l'azote (N<sub>2</sub>) pendant un temps d'activation de 30 ms. Les ions fragments ont ensuite été détectés par l'Orbitrap avec un pouvoir de résolution de 3 x 10<sup>4</sup> à m/z 400. A partir des expériences HCD les courbes de survival yield (SY) ainsi que dans un certain cas les courbes de fragmentation (BDs) sont tracées en fonction de l'énergie de collision (E<sub>coll</sub>) dans le référentiel du laboratoire. Les sections efficaces de collision des ions ont été mesurées par mobilité ionique à l'aide d'un spectromètre de masse TimsTOF (Bruker Daltonics, Bremen, Allemagne) (voir chapitre II 3.4). Les solutions ont été injectées à un débit de 2 µL/min dans une source d'ionisation électrospray en mode positif. La tension capillaire et la pression du gaz de nébulisation ont été réglées à 3.6 kV et 8 psi, respectivement. La température du gaz de séchage a été fixée à 200°C à un débit de 4 µL/min. N<sub>2</sub> est utilisé comme gaz pour les mesures de mobilité ionique. Les séparations de pics ont été réalisées dans une gamme de mobilité réduite inverse (1/K<sub>0</sub>) de 0.77 à 1.77 V.s/cm<sup>2</sup>.

## 3. Modélisation cinétique

La modélisation des courbes SY et BD a été réalisée grâce au logiciel *MassKinetics*<sup>78</sup> (version 2.1.2.696) basé sur la théorie RRKM<sup>73-75,77</sup> (Rice–Ramsperger–Kassel–Marcus) (voir chapitre III) dans le but d'accéder aux énergies critiques E<sub>0</sub> (énergie minimale nécessaire à la

dissociation exprimée à 0 K). Afin de décrire l'énergie interne déposée sur un ion lors de processus HCD, deux modèles cinétiques ont été utilisés. Ces derniers sont décrits en détail dans la section résultats. L'état de transition a été construit à partir des fréquences du réactif en supprimant une fréquence critique à  $150\text{ cm}^{-1}$  (liée à la coordonnée de réaction) et en abaissant d'un facteur commun 5 valeurs de fréquences harmoniques principales impliquées dans le processus de fragmentation.<sup>177</sup> Les fréquences modifiées pour la perte de pyridine en utilisant un facteur de 0.25 sont :  $20 \rightarrow 5\text{ cm}^{-1}$ ,  $25 \rightarrow 6.25\text{ cm}^{-1}$ ,  $40 \rightarrow 10\text{ cm}^{-1}$ ,  $150 \rightarrow 37\text{ cm}^{-1}$  et  $155 \rightarrow 38.75\text{ cm}^{-1}$ . Le facteur d'Arrhenius pré-exponentiel qui en résulte est égal à  $10^{15.5}\text{ s}^{-1}$  qui est une valeur assez commune dans le cas de ruptures simples de liaison. Un temps de décomposition de 5 ms<sup>80,186</sup> a été utilisé pour la simulation RRKM des courbes SY. Les incertitudes concernant ces différents paramètres seront utilisées pour quantifier l'incertitude des mesures de  $E_0$ .

## 4. Calculs théoriques

Les calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été effectués à l'aide du logiciel Gaussian 09<sup>138</sup> et 16<sup>139</sup>. L'optimisation des géométries, des fréquences et des calculs d'énergie a été réalisée en utilisant différents ensembles de fonctionnelles/bases (voir chapitre II. 5.1.2) : M06/def2-TZVP<sup>161</sup>, B3PW91/ ensembles de bases SDD (+f)<sup>155</sup> (Au) et 6-31G\*\* (pour les autres atomes),<sup>153,154</sup> TPSSH/ cc-pVDZ<sup>157,158</sup> et PBE0/ def2-TZVP<sup>145,146</sup>. Pour les différentes méthodes, les corrections de dispersion DFT-D3<sup>156</sup> et de superposition de base (BSSE)<sup>162,163</sup> ont été effectuées. Pour obtenir plus d'informations sur la nature de la liaison chimique entre le métal et le ligand, nous avons utilisé l'analyse de décomposition de l'énergie (EDA)<sup>52,166,167</sup> combiné avec les orbitales naturelles de valence chimique (NOCV)<sup>170-172</sup> (voir chapitre II. 5.2).

## 5. Résultats et discussion

### 5.1. Mesure de l'énergie de dissociation dans les complexes organométalliques Au(III)

Comme mentionné précédemment, l'aptitude de donation globale des ligands pyridines est ici évaluée par l'énergie de liaison entre le métal Au(III) et le ligand pyridine. A cette fin, les complexes organométalliques d'Au(III) ont été étudiés en utilisant l'approche HCD (voir chapitre III) disponible sur le spectromètre de masse hybride LTQ-XL/Orbitrap.

Le mécanisme de dissociation des complexes dans le spectromètre est expliqué dans le chapitre II. 3.3. A la suite de ces expériences des courbes de fragmentations sont obtenues, plus exactement des courbes de survival yield (SY), où l'intensité relative de l'ion précurseur est tracée en fonction de l'énergie de collision ( $E_{\text{coll}}$ ) au référentiel du laboratoire. Une approche assez simple pour déterminer et comparer les énergies de liaisons au sein d'une série de complexes de structure proche consisterait d'abord à déterminer l'énergie nécessaire pour fragmenter 50% de l'ion précurseur en fonction de l'énergie au centre de masse (i.e. énergie maximale transférée lors d'une collision inélastique, équation 5.1) afin de prendre en compte l'effet de taille.

$$E_{\text{CM}} = \frac{M_{\text{T}}}{M_{\text{T}} + M_{\text{R}}} * E_{\text{lab}} \quad (5.1)$$

Où  $M_{\text{T}}$  et  $M_{\text{R}}$  sont respectivement la masse du gaz cible de la collision et la masse de l'ion réactif.  $E_{\text{lab}}$  est l'énergie cinétique dans le référentiel du laboratoire. Cette procédure peut être utilisée pour des études qualitatives et présente l'avantage d'être obtenue directement à partir des courbes SY. Toutefois, les valeurs obtenues sont relatives et ne rendent pas entièrement compte des effets cinétiques qui se produisent lors de la dissociation. Par conséquent, afin d'obtenir une mesure précise de l'énergie requise à la dissociation ( $E_0$ ), il est nécessaire d'effectuer une modélisation cinétique du processus expérimental. Deux modèles cinétiques basés sur la théorie RRKM<sup>73-75,77</sup> ont été utilisés pour chaque complexe Au(III) des trois séries étudiées. Ces modélisations ont été réalisées à l'aide du logiciel *MassKinetics*,<sup>78</sup> en utilisant les paramètres mentionnés plus haut (chapitre V. 3).

Dans un premier temps, un modèle cinétique décrit précédemment dans les travaux de thèse de Parisa Bayat (Bayat et al.,<sup>186</sup> appelé *modèle 1*) a été utilisé. Dans ce modèle, une distribution de type Maxwell-Boltzmann tronquée, à laquelle est associée une température caractéristique ( $T_{\text{char}}$ ) et une énergie interne moyenne ( $\langle E_{\text{int}} \rangle$ ), sont utilisées pour modéliser la distribution d'énergie interne de l'ion précurseur et son évolution dans le temps. Ce modèle suppose que l'étape de désactivation est négligeable et que les deux étapes d'activation puis de dissociation sont distinctes et consécutives (équation 3.3).  $T_{\text{char}}$  est alors rapidement atteinte à la suite du processus d'activation ayant lieu par collisions multiples, avant la décomposition unimoléculaire des ions.<sup>80,183-185</sup> Ainsi, un étalonnage de la distribution d'énergie interne déposée dans les expériences HCD est effectué et une relation linéaire entre l'énergie interne moyenne  $\langle E_{\text{int}} \rangle$  et l'énergie de collision ( $E_{\text{coll}}$ ) a été établie à partir d'un ion considéré comme référence, appelé ion référence et dont les paramètres thermodynamiques sont déjà connus grâce à des expériences par collisions à basse énergie,<sup>215</sup> (équation 5.2).

$$\langle E_{\text{int}} \rangle = 0.1605 \times E_{\text{coll}} + \langle E_{\text{int}} \rangle_{305\text{K}} \quad (5.2)$$

Dans le cas de l'ion référence, la valeur  $\langle E_{\text{int}} \rangle$  pour  $E_{\text{coll}} = 0$  eV est égal à 2.465 eV et correspond à l'énergie interne initiale des ions précurseurs avant les processus HCD. Cette valeur correspond à une température de 305 K (noté  $\langle E_{\text{int}} \rangle_{305\text{K}}$ ). Notez que cette température initiale mesurée n'est pas très éloignée de la température du gaz cible  $\text{N}_2$ , qui devrait être proche de la température ambiante. Ainsi, pour chaque complexe Au(III) traité par le *modèle 1*, la pente de l'équation 5.2 est considérée comme inchangée et l'ordonnée à l'origine est remplacée par l'énergie interne moyenne du complexe Au(III) choisi, calculée à la température initiale de 305 K.  $\langle E_{\text{int}} \rangle_{305\text{K}}$  varie avec les fréquences et le nombre de degrés de liberté (DOF) des systèmes étudiés.<sup>78</sup> Le Tableau 5.2 montre les valeurs de DOF et  $\langle E_{\text{int}} \rangle_{305\text{K}}$  pour les complexes Au(III) auxquels le *modèle 1* a été appliqué.

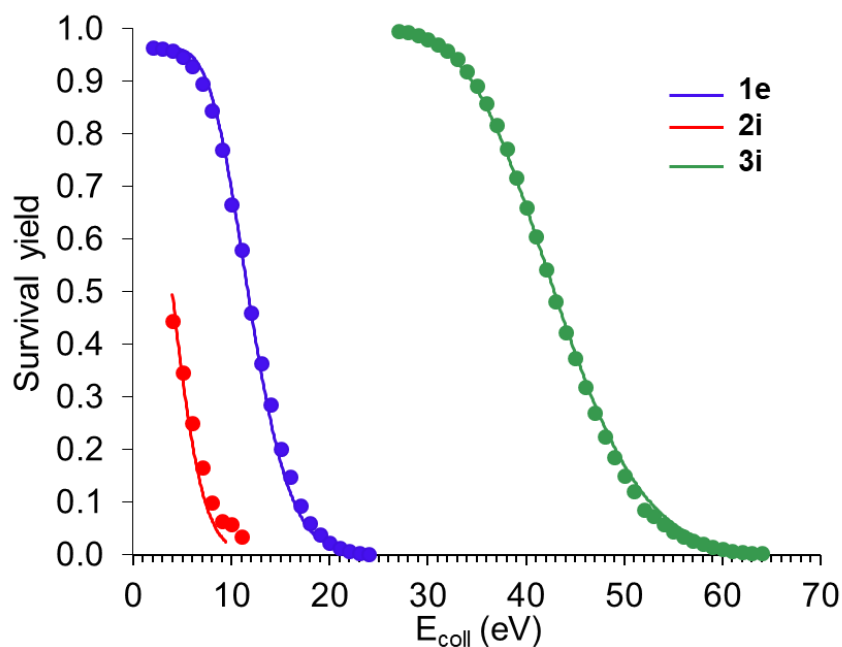
**Tableau 5. 2.** Degrés de liberté (DOF),  $\langle E_{\text{int}} \rangle_{305\text{K}}$  et énergies critiques  $E_0$  (eV) pour les complexes Au(III) auxquels le *modèle 1* a été appliqué.

Ion	DOF	$\langle E_{\text{int}} \rangle_{305\text{K}}$ (eV)	$A = 10^{15.5} \text{ s}^{-1}$	BDE (eV) <sup>b</sup>
Ion ref <sup>a</sup>	513	2.465	/	/
<b>1e</b>	225	0.999	$1.24 \pm 0.14$	1.41
<b>2i</b>	267	1.238	$0.87 \pm 0.11$	1.16
<b>3i</b>	192	0.856	$2.44 \pm 0.27$	2.47

<sup>a</sup> L'ion ref est utilisé comme ion de référence pour l'étalonnage de l'énergie interne par Bayat et al ( $E_0 = 1.54 \pm 0.08$  eV,  $A = 10^{15.0} \pm 1.1 \text{ s}^{-1}$ ).<sup>186</sup>

<sup>b</sup> obtenu au niveau de théorie M06/Def2-TZVP.

Même si l'ion de référence est caractérisé par une taille et une masse plus importantes, on constate, à partir de la Figure 5.4, que l'équation 5.2 permet l'ajustement des complexes  $[(\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C})\text{Au}(\text{N}(\text{pyrR}))]^+$  (série 3) dont la gamme d'énergie est proche de celle de l'ion de référence étudié par Bayat et al<sup>186</sup> (entre 30-70 eV). Toutefois, l'équation 5.2 ne permet pas de simuler correctement les courbes sigmoïdales des complexes  $[(\text{C}^{\wedge}\text{C})\text{Au}(\text{NHC})(\text{N}(\text{pyrR}))]^+$  (série 1) et  $[(\text{C}^{\wedge}\text{C})\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{N}(\text{pyrR}))]^+$  (série 2) qui se fragmentent à des gammes d'énergie inférieures.



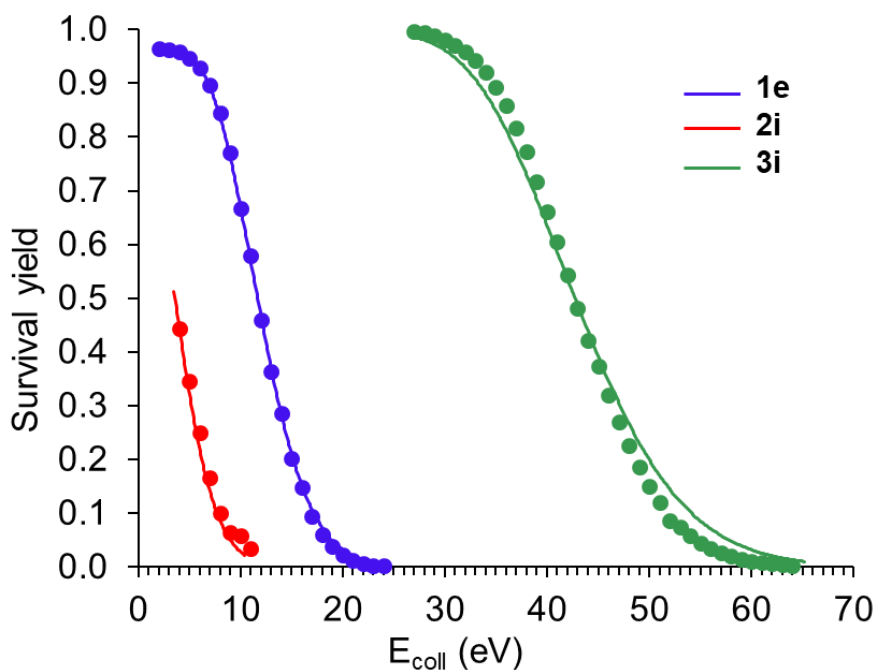
**Figure 5.4.** Courbes SY expérimentales (points) et simulées (lignes) obtenues pour les complexes ( $3i = [(C^{\wedge}C)Au(NHC)(pyrCN)]^{+}$ ), ( $1e = [(C^{\wedge}C)Au(NHC)(pyrH)]^{+}$ ) et ( $2i = [(C^{\wedge}C)Au(PPh_3)(pyrCN)]^{+}$ ) en utilisant l'équation 5.2 pour l'étalonnage de l'énergie interne.

Au lieu d'utiliser l'équation d'étalonnage publiée par Bayat et al.,<sup>186</sup> une autre approche a été de proposer une nouvelle équation d'étalonnage de l'énergie interne en prenant une molécule référence parmi les 33 nouveaux composés d'Au(III) synthétisés. Ainsi, l'équation 5.3 est obtenue en prenant comme molécule référente le complexe 1e de la série 1 (BDE calculée 1.09 eV en utilisant la fonction hybride B3PW91 et  $A = 10^{15.5} s^{-1}$  (équation 3.9))

$$\langle E_{int} \rangle = 0.119 \times E_{Coll} + \langle E_{int} \rangle_{300K} \quad (5.3)$$

A partir de la Figure 5.5, on observe que l'équation 5.3 permet la modélisation des sigmoïdes de fragmentation des composés de la série 1 et de la série 2 mais elle ne permet pas de simuler correctement les sigmoïdes des composés de la série 3 qui se fragmentent à plus hautes énergies.





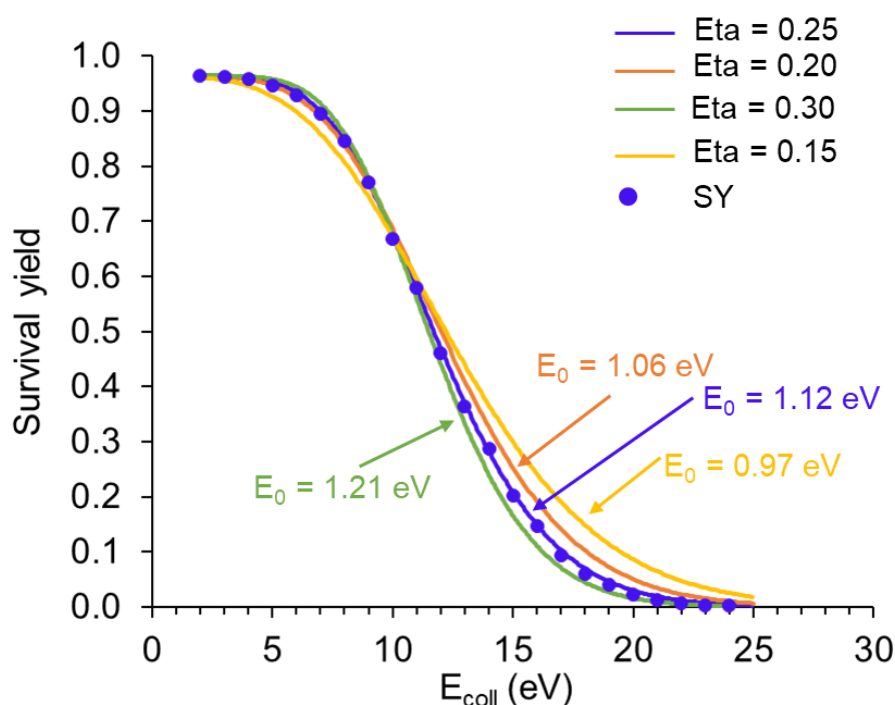
**Figure 5.5.** Courbes SY expérimentales (points) et simulées (lignes) obtenues pour les complexes ( $3i = [(C^{\wedge}C)Au(NHC)(pyrCN)]^{+}$ ), ( $1e = [(C^{\wedge}C)Au(NHC)(pyrH)]^{+}$ ) et ( $2i = [(C^{\wedge}C)Au(PPh_3)(pyrCN)]^{+}$ ) en utilisant l'équation 5.3 pour l'étalonnage de l'énergie interne.

Ainsi, contrairement aux travaux de Bayat et al., il semble nécessaire d'ajuster la pente de l'équation 5.3 en fonction de la famille de complexes en raison de la plus large gamme d'énergie nécessaire pour fragmenter les ions dans cette étude et aussi certainement en raison de la nature différente des complexes (caractérisés par des  $m/z$ , des tailles et des fonctions chimiques différents pour ces trois familles de complexes). Un second inconvénient majeur du *modèle 1* est que l'étalonnage en énergie interne dépend du choix de la méthode théorique utilisée. En effet, un changement de cette dernière fera varier la valeur de BDE calculée pour la molécule prise comme référence et par conséquent modifiera la relation linéaire obtenue entre l'énergie interne moyenne  $\langle E_{int} \rangle$  et l'énergie de collision ( $E_{coll}$ ). Néanmoins, pour des ions de taille proche le *modèle 1* de Bayat et al.<sup>186</sup> présente des résultats satisfaisants.

Afin de surmonter ces limitations, un nouveau modèle cinétique, nommé *modèle 2*, a été mis en place. Dans ce modèle, qui simule les processus multicollisionnels en HCD, au lieu de calibrer l'énergie déposée en utilisant les données thermochimiques d'une molécule de référence, la distribution d'énergie interne est obtenue par la simulation des processus de collisions par le logiciel *MassKinetics*. Ainsi, pour une énergie  $E_{coll}$ , l'énergie interne moyenne  $\langle E_{int} \rangle$  est obtenue lorsque toute l'énergie cinétique de l'ion précurseur est convertie en énergie interne (l'énergie cinétique résiduelle de l'ion précurseur obtenue après de multiples collisions

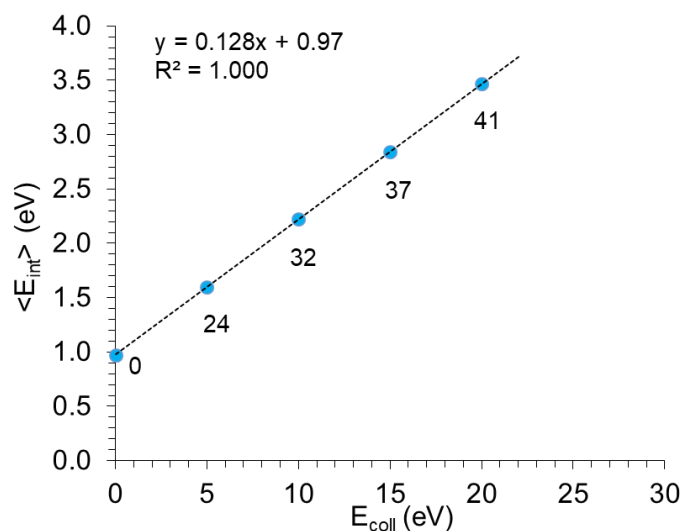
est inférieure à 0.1 eV). Dans ces conditions, l'ion est considéré comme arrêté et les collisions inefficaces pour d'autres fragmentations. En pratique, dans le logiciel *MassKinetics*, la pression de collision est maintenue constante et égale à 0.5 Pascal pour toutes les simulations (avec l'option de perte d'énergie cinétique lors des collisions activées) mais la trajectoire (ajustée dans *MassKinetics*) et le nombre de collisions dépendront de la section efficace de collision, préalablement mesurée par la mobilité ionique (Tableau 5.3), et de l'efficacité de collision ( $E_{ta}$ ) spécifique à chaque complexe. Pour ces processus multi-collisionnels, la fonction de transfert d'énergie proposée par F. Muntean et P.B. Armentrout<sup>216</sup> a été utilisée. Les ions sont considérés à une température de 300 K (température du gaz de collision) avant les processus HCD pour une valeur  $E_{coll} = 0$  eV.

Pour chaque complexe, il a été nécessaire de fixer un couple ( $E_{ta}$ ,  $E_0$ ), pour ajuster les courbes sigmoïdales expérimentales (SY). Par exemple, on constate que seul le couple de données ( $E_{ta} = 0.25$ ,  $E_0 = 1.12$  eV) permet un ajustement parfait de la sigmoïde expérimentale pour le complexe 1e de la série 1 (Figure 5.6).



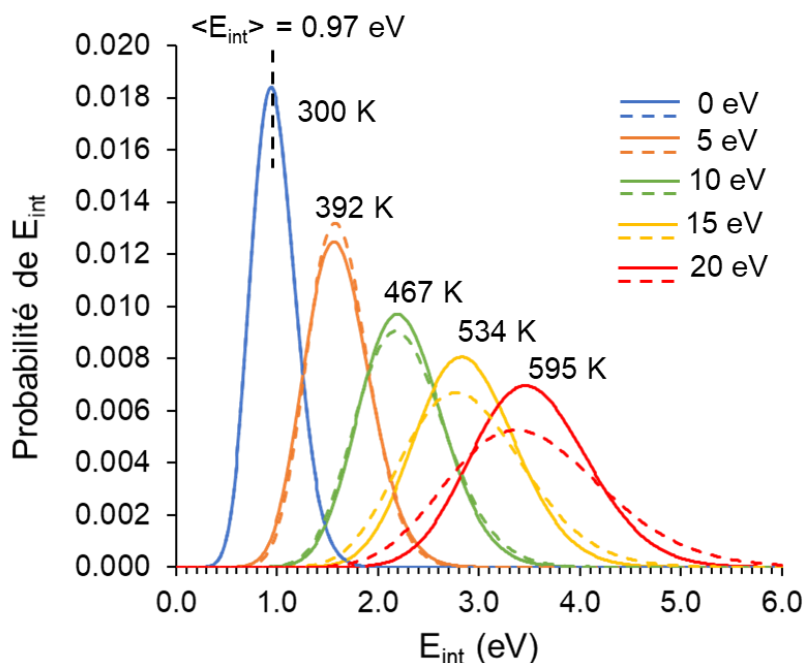
**Figure 5.6.** Courbes SY expérimentales (points) et simulées (lignes) pour le complexe 1e =  $[(C^{\wedge}C)Au(NHC)(pyrH)]^{+}$  de la série 1. Les courbes simulées sont obtenues pour différentes valeurs ( $E_{ta}$ ,  $E_0$ ).

De plus on observe, comme dans le *modèle 1*, que l'énergie interne moyenne obtenue présente une relation linéaire avec l'énergie de collision ( $E_{\text{coll}}$ ) (Figure 5.7) mais dans ce cas aucune molécule de référence n'est nécessaire pour l'étalonnage en énergie interne.



**Figure 5.7.**  $\langle E_{\text{int}} \rangle$  en fonction de  $E_{\text{coll}}$  pour le complexe 1e de la série 1 montre une relation linéaire. L'énergie interne initiale  $\langle E_{\text{int}} \rangle_{300\text{K}}$  pour cet ion est de 0.97 eV, la pente de la droite est de 0.128. Les nombres notés sur la droite correspondent aux nombres de collisions effectuées pour chaque  $E_{\text{coll}}$ .

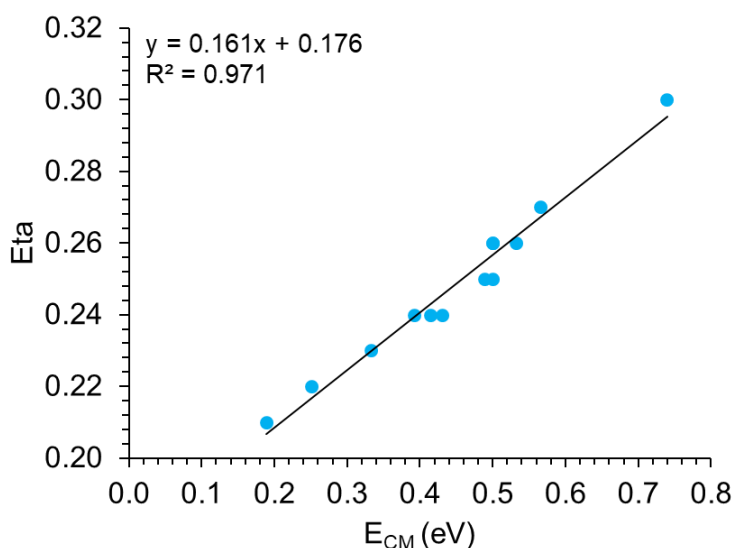
On constate également que la simulation des collisions par le *modèle 2* conduit à des distributions quasi thermiques. Ce qui suggère que, dans ce modèle collisionnel, la notion de température caractéristique  $T_{\text{char}}$  peut toujours être utilisée et l'hypothèse d'une distribution tronquée de type Maxwell-Boltzmann où les étapes d'activation et de dissociation sont successives et l'étape de désactivation est négligeable est respectée. A cette distribution est associée une énergie interne moyenne  $\langle E_{\text{int}} \rangle$  (Figure 5.8).



**Figure 5.8.** Distributions d'énergie interne pour le complexe  $1e = [(C^C)Au(NHC)(pyrH)]^+$  de la série 1 pour différentes valeurs d' $E_{coll}$  (0, 5, 10, 15 et 20 eV). Les courbes en traits pleins correspondent à une distribution thermique de l'ion et celles en traits pointillés sont les distributions d'énergie interne obtenues par simulation collisionnelle (*modèle 2*).

Pour les valeurs de l'efficacité de collision ( $\eta$ ), une relation linéaire, équation 5.4, obtenue empiriquement à partir des 12 complexes  $[(C^C)Au(NHC)(N(pyrR))]^+$  (Figure 5.9) est utilisée. Dans l'équation 5.4,  $E_{CM}$  est l'énergie au centre de masse.

$$\eta = 0.16 * E_{CM} + 0.175 \quad (5.4)$$



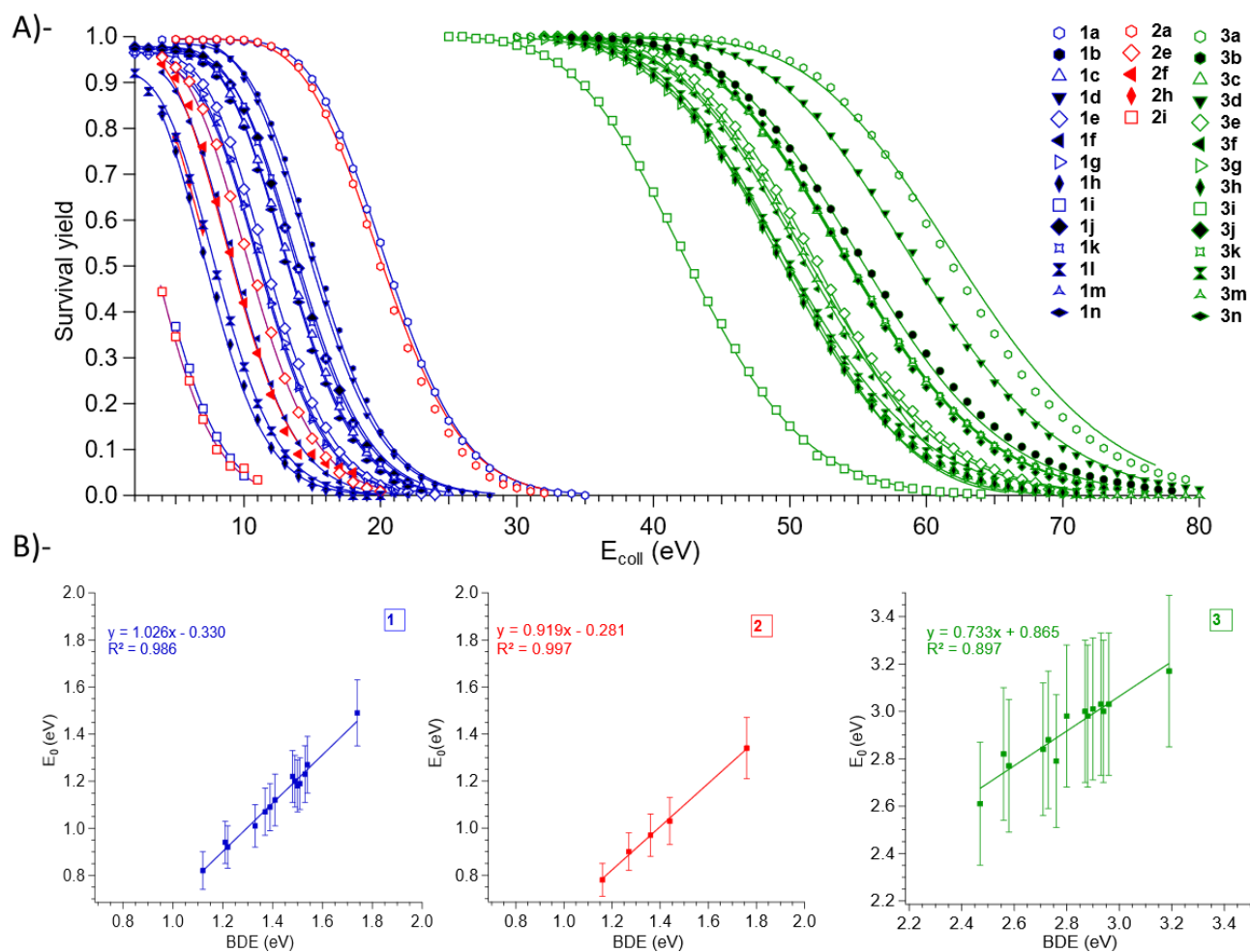
**Figure 5.9.** Efficacités de collision ( $\eta$ ) en fonction de l' $E_{CM}$  obtenues pour chaque complexe  $[(C^C)Au(NHC)(N(pyrR))]^+$  étudié.

L'équation 5.4 est ensuite utilisée pour déterminer les valeurs d'Eta de tous les complexes des trois séries. Une fois Eta fixée, une calibration de l'énergie interne en fonction de  $E_{coll}$  est déterminée pour tous les complexes étudiés (Tableau 5.3). Puis, les valeurs d'énergie critique ( $E_0$ ) sont le résultat de la simulation des processus multi-collisionnels sous *MassKinetics*, de manière à permettre une modélisation parfaite des courbes expérimentales.

**Tableau 5. 3.** Sections efficaces de collision (CCS) basées sur  $N_2$ , des complexes étudiés. Calibration de l'énergie interne  $\langle E_{int} \rangle = pente \times E_{coll} + \langle E_{int} \rangle_{300K}$  (modèle 2) utilisée pour chaque complexe étudié.

Complexe	CCS (Å)	Pente	$\langle E_{int} \rangle_{300K}$
1a	246.1	0.153	1.10
1b	239.6	0.138	1.05
1c	236.9	0.133	1.03
1d	256.0	0.136	1.11
1e	232.6	0.128	0.97
1f	244.3	0.119	1.08
1g	252.1	0.124	1.14
1h	243.1	0.112	1.08
1i	241.0	0.107	1.03
1j	238.0	0.132	1.05
1k	235.4	0.133	1.03
1l	242.9	0.115	1.08
1m	238.1	0.126	1.04
1n	233.7	0.133	1.02
2a	262.6	0.141	1.28
2e	252.4	0.119	1.16
2f	260.9	0.115	1.26
2h	261.0	0.109	1.26
2i	257.9	0.102	1.21
3a	225.4	0.182	0.90
3b	220.0	0.182	0.85
3c	219.7	0.182	0.83
3d	235.2	0.181	0.91
3e	215.5	0.182	0.78
3f	224.7	0.182	0.88
3g	232.1	0.181	0.94
3h	223.1	0.182	0.88
3i	222.2	0.182	0.83
3j	220.6	0.182	0.85
3k	218.1	0.182	0.83
3l	221.9	0.182	0.88
3m	219.3	0.182	0.85
3n	217.2	0.182	0.82

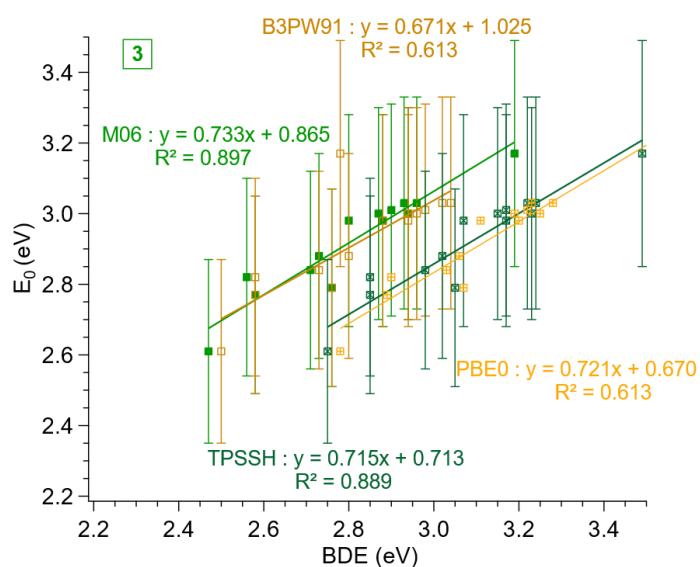
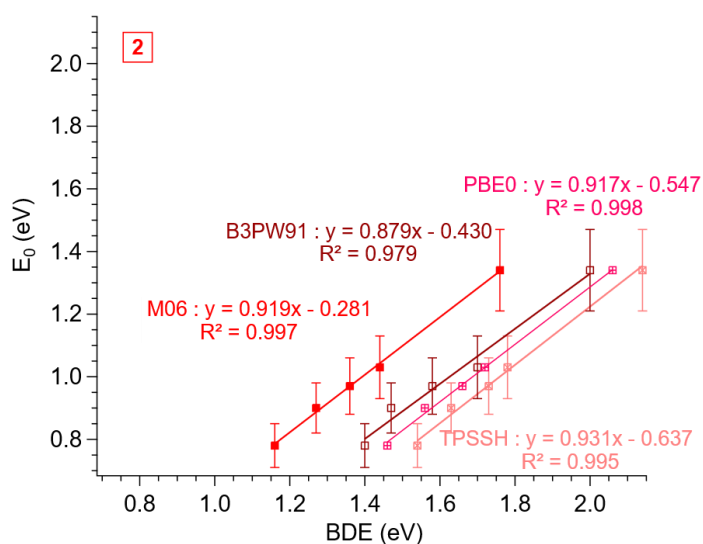
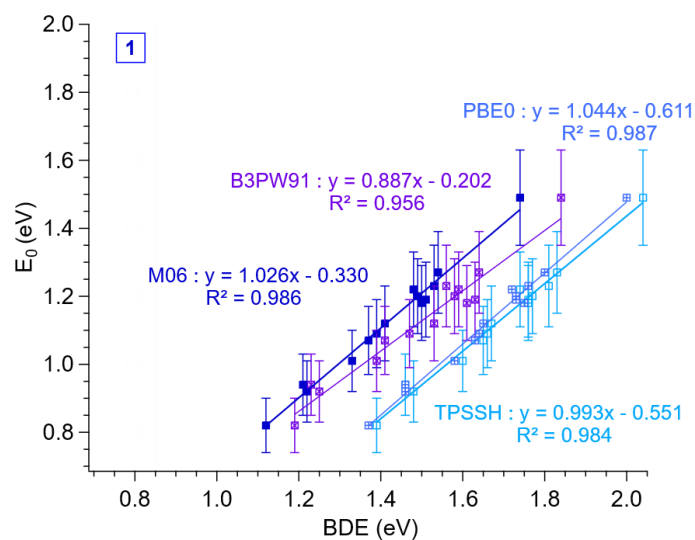
Les courbes SY obtenues expérimentalement pour les 33 complexes étudiés sont présentées dans la Figure 5.10. Les traits pleins représentent les simulations des SY en utilisant le *modèle 2* pour la calibration de l'énergie interne. On note que ce modèle permet de simuler toutes les courbes sigmoïdales pour les complexes les plus fragiles (fragmentation de 2 à 10 eV, complexes série 1 et série 2) et aussi les plus solides (fragmentation de 45 à 85 eV, complexes série 3).



**Figure 5.10.** A) Courbes de rendement de survie (SY) expérimentales (marqueurs) et modélisées (lignes) en utilisant le *modèle 2* pour la calibration de l'énergie interne pour chaque série. B) Valeurs d'énergies critiques ( $E_0$ ) en fonction des valeurs de BDE en eV calculées par la méthode M06/def2-TZVP pour chaque série.

A partir de la Figure 5.10, on constate que deux plages distinctes d' $E_0$  apparaissent en fonction des squelettes des complexes : en-dessous de 1.5 eV pour les complexes de la série 1 et 2 and au-dessus de 2.5 eV pour les complexes de la série 3. Ces valeurs sont en accord avec l'observation où les complexes de la série 3 présentent une liaison Au-N(pyrR) plus forte que les deux autres séries. Pour soutenir et valider l'approche expérimentale et la modélisation

cinétique, une comparaison approfondie avec la théorie a été effectuée. Plusieurs approches DFT ont été utilisées pour obtenir l'évaluation des BDE des complexes (voir chapitre II. 5.1.2). Une représentation des énergies critiques expérimentales ( $E_0$ ) en fonction des valeurs de BDE calculées par les différentes fonctionnelles est montrée dans la Figure 5.10B pour la méthode M06/def2-TZVP et dans la Figure 5.11 pour toutes les fonctionnelles employées (les valeurs calculées sont également données dans le Tableau 5.4). Un excellent accord apparaît entre les énergies critiques expérimentales et les BDE calculées (dans le cas de la fonctionnelle M06 :  $R^2(1) = 0.986$ ,  $R^2(2) = 0.997$  et  $R^2(3) = 0.897$ ). L'avantage majeur du *modèle 2*, outre le fait qu'il permet un ajustement parfait des courbes SY, est qu'il ne nécessite pas l'utilisation d'une molécule référence et chaque complexe est traité indépendamment. Dans l'ensemble, les BDE calculées prédisent la même tendance que l'expérience et sont cohérentes entre elles. Néanmoins, un décalage d'environ 0.3 eV est observé entre l'expérience et la théorie. Une explication possible à cela est liée au choix de l'état de transition (TS) et aux valeurs de BDE calculées qui semblent être surestimées. Par exemple, les BDE calculées pour le complexe 1i de la série 1 varient entre 1.12 eV et 1.53 eV selon les méthodes utilisées, ce qui semble élevé si l'on considère que ce composé est décomposé à 63% pour une tension de collision de 5 V. Dans le cas de la série 3, la modélisation des courbes est plus complexe en raison de fragmentations consécutives et compétitives où le fragment le plus abondant n'est pas toujours la perte de pyridine. Malgré ce décalage, la corrélation expérience/théorie reste très satisfaisante et permet de conforter la validité de notre modèle cinétique.



**Figure 5.11.** Valeurs d'énergies critiques ( $E_0$ ) en fonction des valeurs de BDE en eV calculées par les fonctionnelles M06, B3PW91, TPSSH et PBE0 pour chaque série.



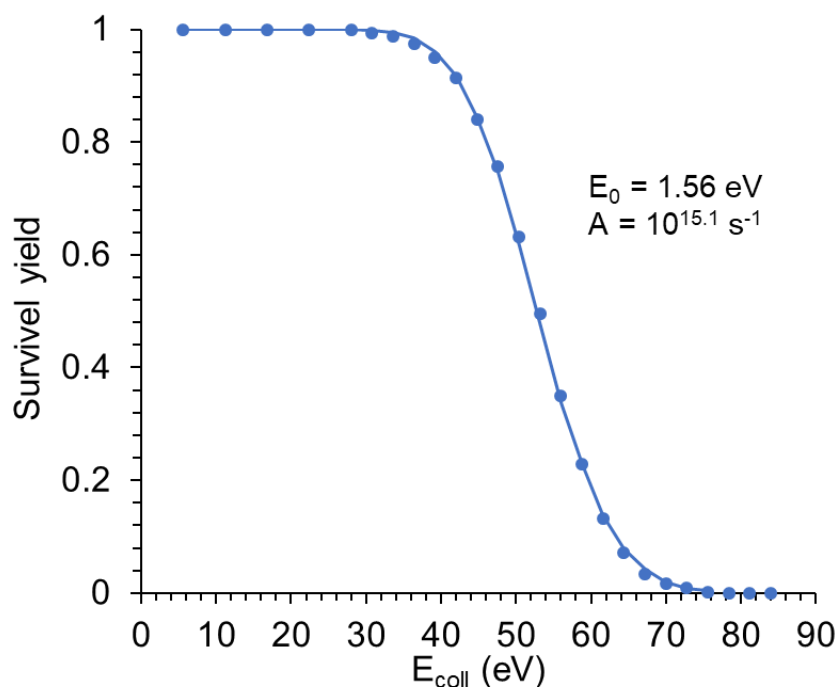
**Tableau 5. 4.** Valeurs BDE calculées par M06, TPSSH, B3PW91 et PBE0 et  $E_0$  déterminées par le *modèle 2* pour les différents complexes Au(III) étudiés.

Complexe	$E_0$ (eV) Model 2	BDE M06 (eV)	BDE TPSSH (eV)	BDE B3PW91 (eV)	BDE PBE0 (eV)
<b>1a</b>	1.49 ± 0.14	1.74	2.04	1.84	2.00
<b>1b</b>	1.27 ± 0.12	1.54	1.83	1.64	1.80
<b>1c</b>	1.18 ± 0.11	1.50	1.76	1.61	1.75
<b>1d</b>	1.23 ± 0.12	1.53	1.81	1.56	1.76
<b>1e</b>	1.12 ± 0.11	1.41	1.67	1.53	1.65
<b>1f</b>	1.01 ± 0.09	1.33	1.60	1.39	1.58
<b>1g</b>	1.07 ± 0.10	1.37	1.65	1.41	1.63
<b>1h</b>	0.92 ± 0.09	1.22	1.48	1.25	1.46
<b>1i</b>	0.82 ± 0.08	1.12	1.39	1.19	1.37
<b>1j</b>	1.20 ± 0.11	1.49	1.77	1.58	1.73
<b>1k</b>	1.22 ± 0.11	1.48	1.74	1.59	1.72
<b>1l</b>	0.94 ± 0.09	1.21	1.46	1.23	1.46
<b>1m</b>	1.09 ± 0.10	1.39	1.66	1.47	1.64
<b>1n</b>	1.19 ± 0.11	1.51	1.76	1.63	1.73
<b>2a</b>	1.34 ± 0.13	1.76	2.14	2.00	2.06
<b>2e</b>	1.03 ± 0.10	1.44	1.78	1.70	1.72
<b>2f</b>	0.97 ± 0.09	1.36	1.73	1.58	1.66
<b>2h</b>	0.90 ± 0.08	1.27	1.63	1.47	1.56
<b>2i</b>	0.78 ± 0.07	1.16	1.54	1.40	1.46
<b>3a</b>	3.17 ± 0.32	3.19	3.49	2.78	3.52
<b>3b</b>	3.03 ± 0.30	2.96	3.24	3.02	3.28
<b>3c</b>	3.01 ± 0.30	2.90	3.17	2.98	3.22
<b>3d</b>	3.00 ± 0.30	2.94	3.23	2.94	3.25
<b>3e</b>	2.98 ± 0.30	2.80	3.07	2.88	3.11
<b>3f</b>	2.84 ± 0.28	2.71	2.98	2.73	3.03
<b>3g</b>	2.79 ± 0.28	2.76	3.05	2.76	3.07
<b>3h</b>	2.77 ± 0.28	2.58	2.85	2.58	2.89
<b>3i</b>	2.61 ± 0.26	2.47	2.75	2.50	2.78
<b>3j</b>	2.98 ± 0.30	2.88	3.17	2.94	3.20
<b>3k</b>	3.00 ± 0.30	2.87	3.15	2.96	3.19
<b>3l</b>	2.82 ± 0.28	2.56	2.85	2.58	2.90
<b>3m</b>	2.88 ± 0.29	2.73	3.02	2.80	3.06
<b>3n</b>	3.03 ± 0.30	2.93	3.22	3.04	3.23

Les incertitudes sur les énergies critiques ( $E_0$ ) ont été estimées en faisant varier différents paramètres utilisés dans le *modèle 2*. Les énergies internes initiales  $\langle E_{int} \rangle_{300K}$  ont varié de 280 à 320 K. Le facteur pré-exponentiel a changé de  $10^{14.2}$  à  $10^{17.2} \text{ s}^{-1}$  et le temps de décroissance de 2.5 à 10 ms. Les fréquences de l'état fondamental et de l'état de transition ont été modifiées de  $\pm 10 \%$ . A partir de la Figure 5.10, il est observé que le complexe portant le ligand le plus

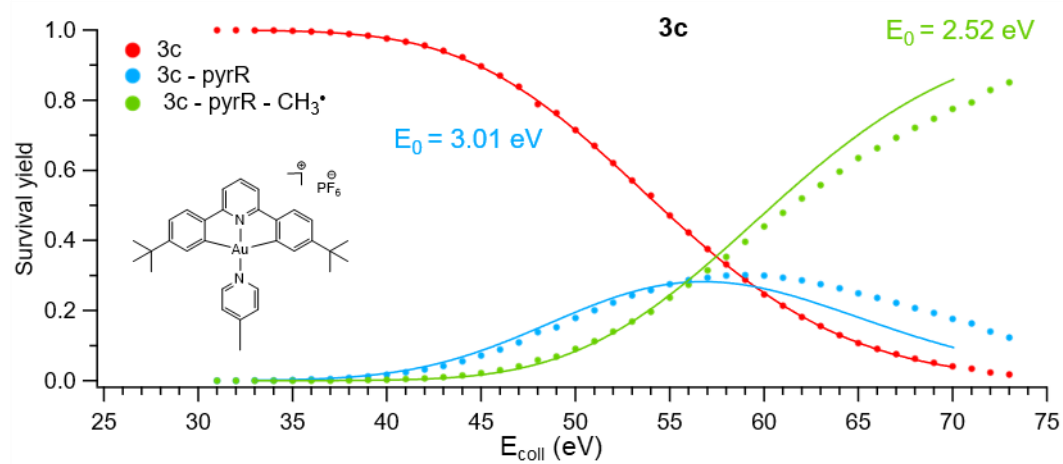
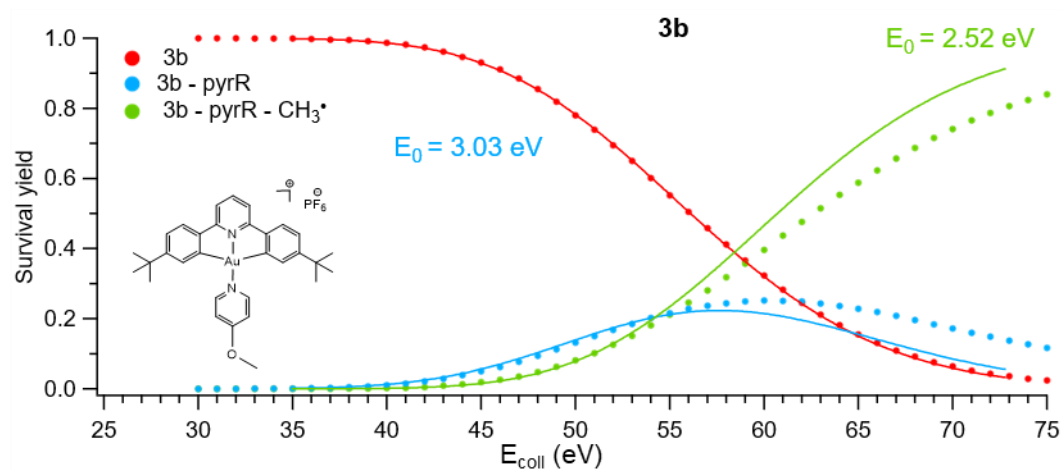
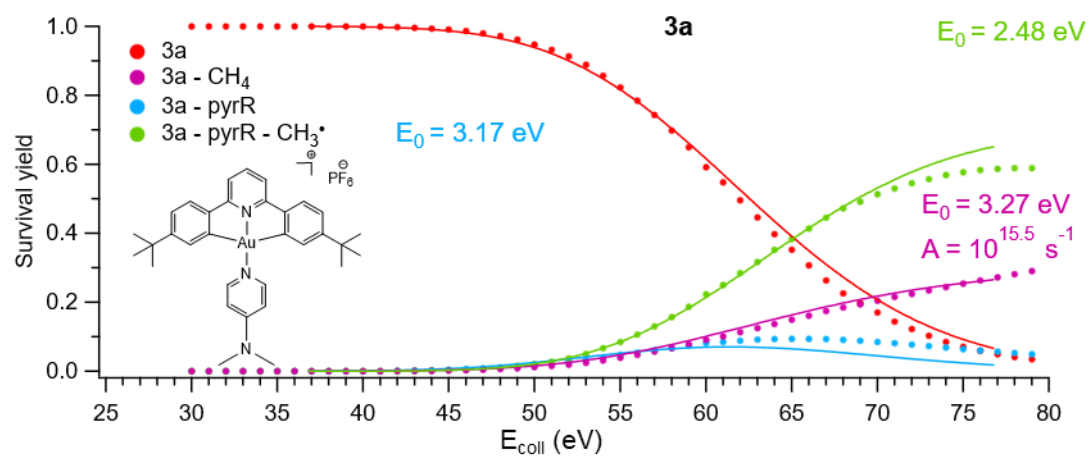
électro-donneur (3a) (Schéma 5.1 et Schéma 1.5) présente la valeur  $E_0$  la plus élevée et celui portant le ligand le moins électro-donneur (2i) (Schéma 5.1 et Schéma 1.5) présente la valeur  $E_0$  la plus faible. Ainsi, l'énergie critique définit l'effet du ligand, de sorte que plus le ligand est donneur d'électrons, plus il faudra appliquer une énergie élevée pour rompre la liaison entre le ligand et le métal. En outre, pour les trois familles de composés, les différences entre les complexes les plus stables et les plus fragiles sont assez équivalentes, environ 0.6 eV pour les trois séries. Ceci suggère que les substituants sur la pyridine ont un impact similaire sur la liaison Au-N(pyrR) quel que soit le squelette Au(III). En outre, la différence observée entre les complexes  $[(C^C)Au(NHC)(N(pyrR))]^+$  et  $[(C^N^C)Au(N(pyrR))]^+$  reste constante pour chaque pyridine avec une valeur moyenne de 1.80 eV. Cette valeur peut être considérée comme une quantification de la différence d'influence trans d'un groupe aryle et d'un groupe N-donneur au moyen de la force de liaison. On peut également remarquer que le remplacement du ligand NHC par un  $PPh_3$  conduit à des valeurs  $E_0$  légèrement inférieures, ce qui peut être attribué à un encombrement stérique plus important du ligand  $PPh_3$  par rapport au NHC, affaiblissant ainsi la liaison entre la pyridine et le métal (séries 1 et 2). L'ampleur de cette diminution semble dépendre fortement du ligand pyridine, la pyridine la plus riche en électrons étant la plus touchée par cet effet ( $\Delta E_0 = -0.15, -0.09$  et  $-0.04$  eV entre 1a et 2a, 1e et 2e et 1i et 2i respectivement).

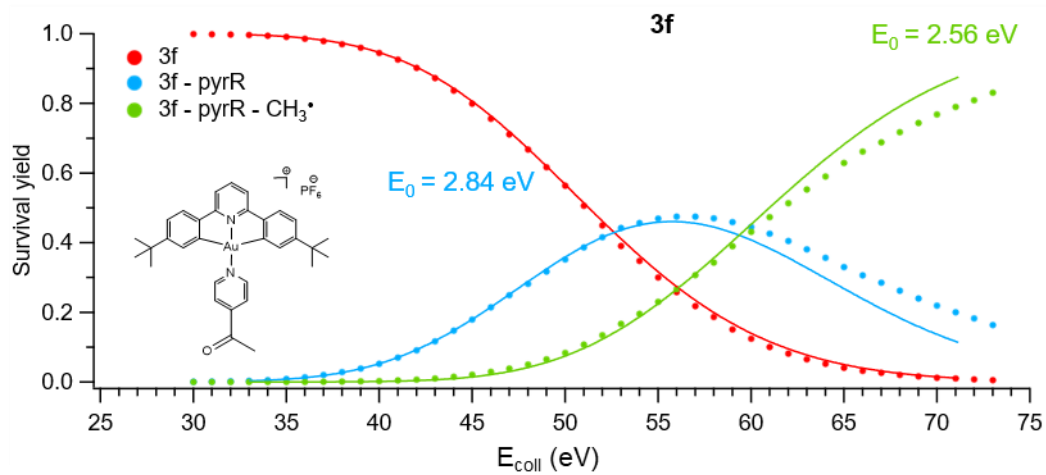
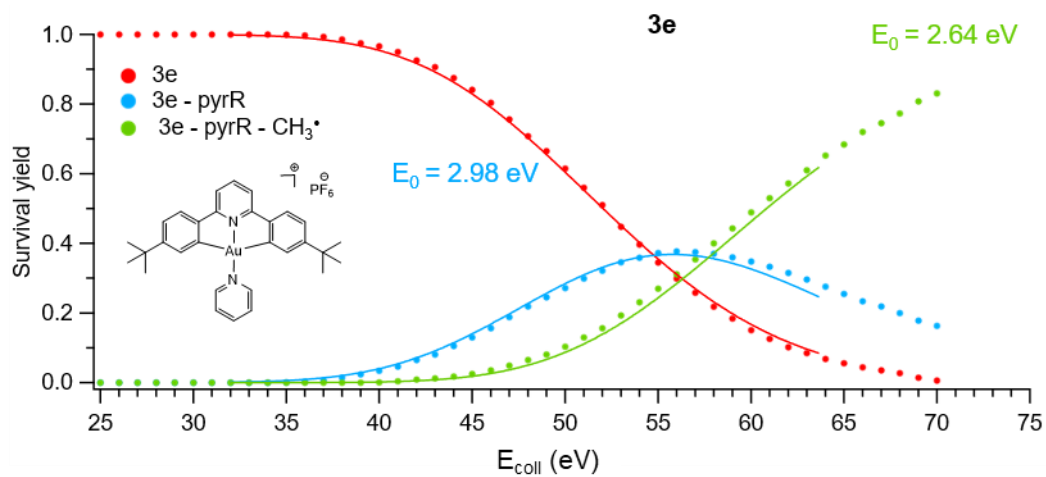
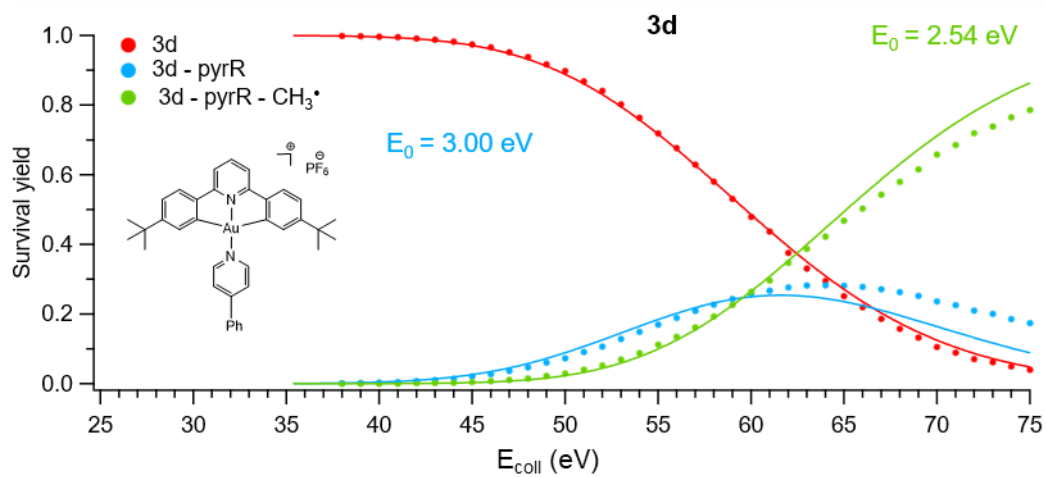
Le *modèle 2* a également été appliqué pour la fragmentation de l'ion utilisé comme référence dans le *modèle 1* publié précédemment.<sup>186</sup> L'ajustement de la courbe de fragmentation (Figure 5.12) conduit à une valeur  $E_0$  de 1.56 eV proche de la valeur publiée de 1.54 eV. La pente de la droite d'étalonnage de l'énergie interne de 0.165 est également très proche de la valeur publiée de 0.1605. Il convient de noter qu'une valeur  $E_0$  est utilisée comme référence pour l'étalonnage de l'énergie interne dans le *modèle 1*, mais qu'une telle donnée n'est pas nécessaire pour le *modèle 2*.

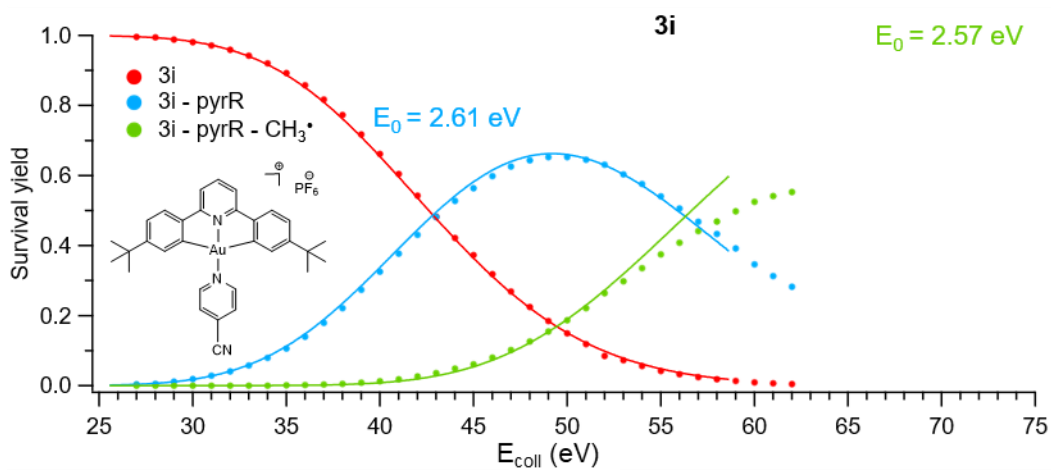
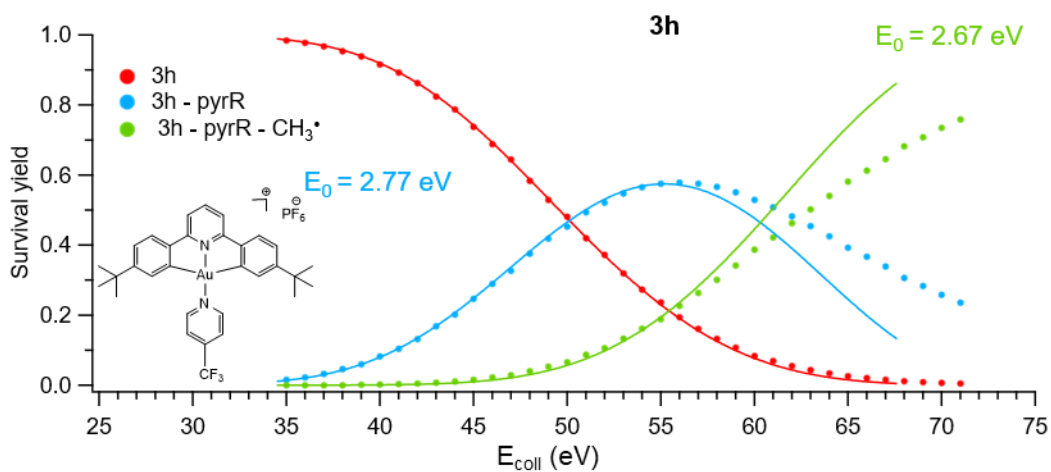
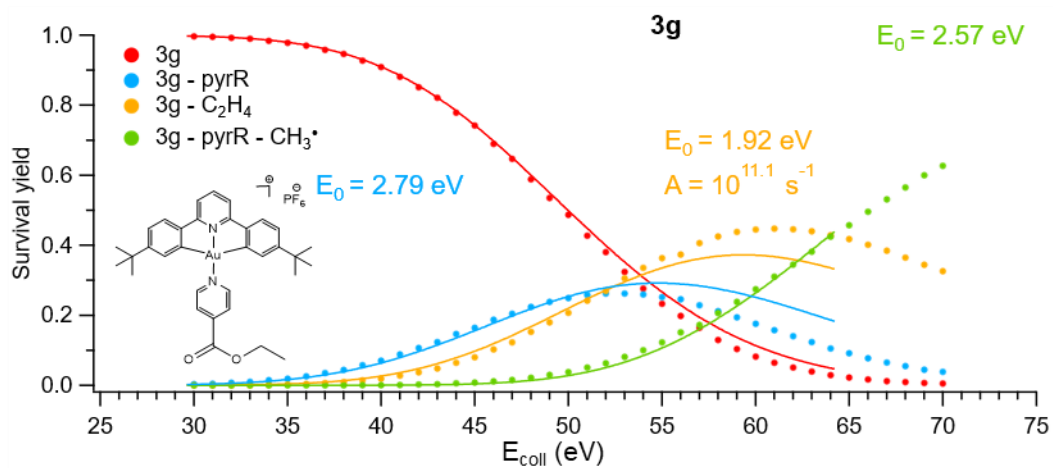


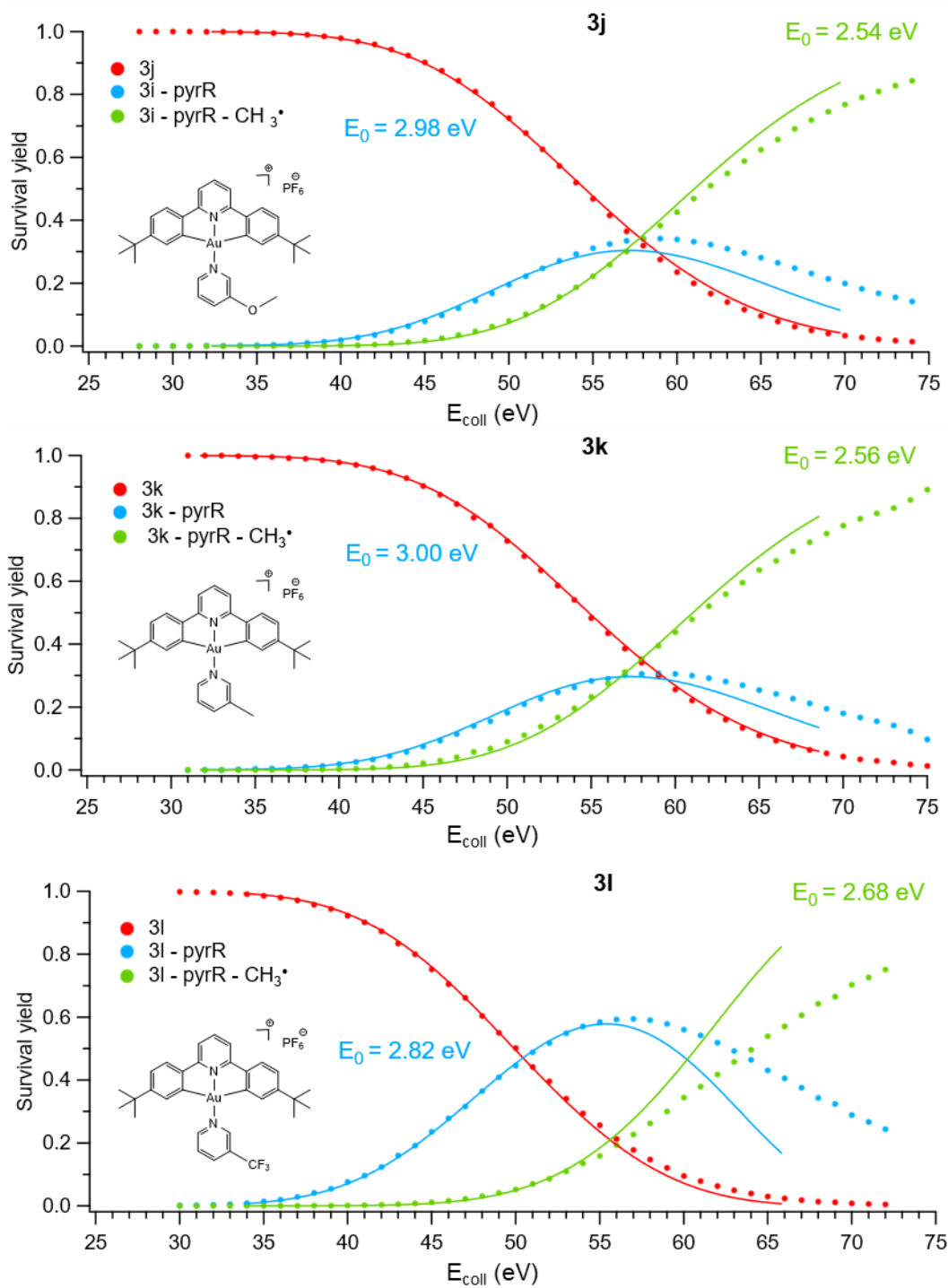
**Figure 5.12.** Courbes de rendement de survie (SY) expérimentales (points) et modélisées (lignes) en utilisant le *modèle 2* pour la molécule utilisée comme référence dans le *modèle*.<sup>186</sup>

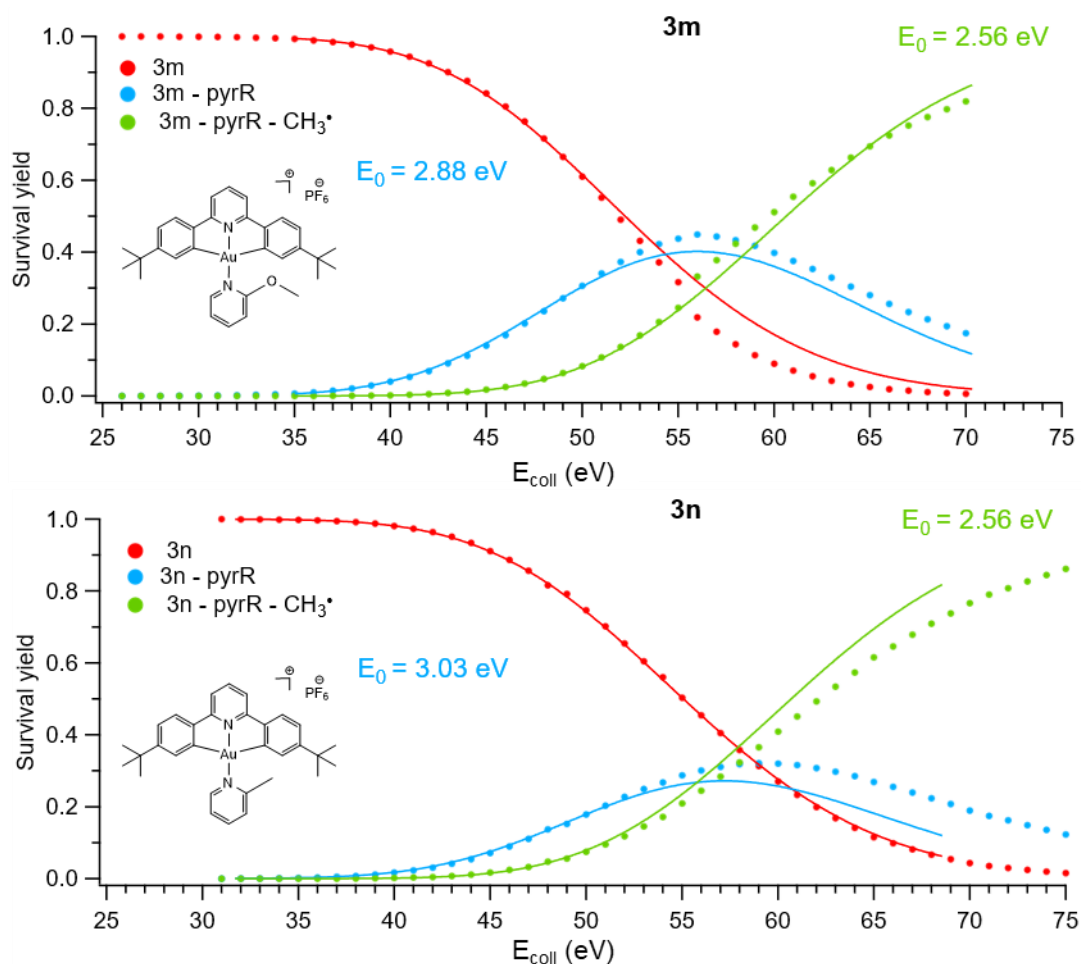
Pour les complexes  $[(C^{\wedge}N^{\wedge}C)Au(N(\text{pyrR}))]^+$ , des fragments compétitifs et consécutifs à la perte de la pyridine ont été observés. Par conséquent, la simulation des courbes de fragmentation compétitives et consécutives pour les différents complexes de la série 3 a été nécessaire pour extraire les énergies critiques ( $E_0$ ) correspondant à la perte de la pyridine substituée. La modélisation des courbes est présentée en Figure 5.13, on constate qu'au-delà d'une certaine valeur d' $E_{\text{coll}}$  il n'est plus possible de modéliser correctement les courbes. Ceci correspond à la limitation du modèle implémenté : en utilisant le modèle  $T_{\text{char}}$  pour l'énergie interne, les deux étapes d'activation et de dissociation sont considérées comme distinctes et consécutives, mais à des valeurs élevées d' $E_{\text{coll}}$  ( $E_{\text{coll}} \geq 56$  eV), la dissociation peut se produire en même temps que l'activation. En conséquence, l'énergie interne déposée est inférieure à celle estimée par le modèle  $T_{\text{char}}$ . La perte consécutive de  $\text{CH}_3^{\bullet}$  qui se produit après la perte de la pyridine substituée a été modélisée avec un facteur pré-exponentiel de  $10^{15.5} \text{ s}^{-1}$  et, comme attendu, les valeurs  $E_0$  sont presque constantes pour les 13 complexes de la série avec une valeur moyenne de 2.57 eV. Pour le complexe 3a, la perte de  $\text{CH}_4$  a été modélisée avec un facteur pré-exponentiel d'Arrhenius égal à  $10^{15.5} \text{ s}^{-1}$  et  $E_0$  égal à 3.27 eV alors que pour le complexe 3g, un facteur pré-exponentiel de  $10^{11.1} \text{ s}^{-1}$  et une énergie critique de 1.92 eV ont été utilisés pour la perte de  $\text{C}_2\text{H}_4$ .







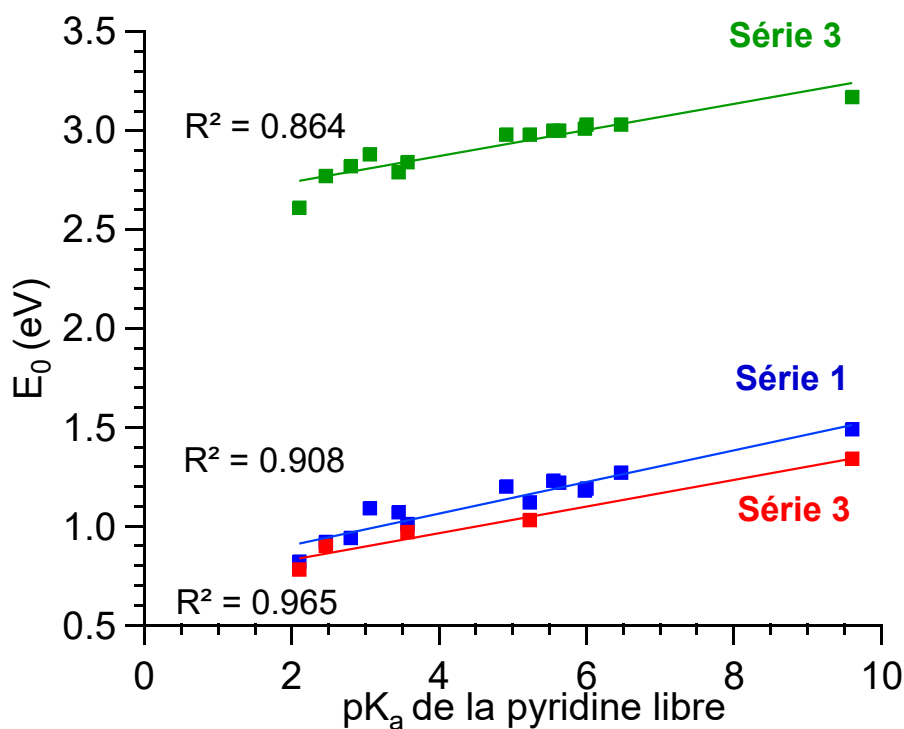




**Figure 5. 13.** Courbes BDs expérimentales des composés  $[(C^{\wedge}N^{\wedge}C)Au(N(\text{pyrR}))]^+$  (points) et courbes simulées (lignes) par le *modèle 2*.

Pour poursuivre l'évaluation de l'influence du ligand sur l'enrichissement du métal, les énergies critiques ( $E_0$ ) déterminées pour la perte du ligand N(pyrR) ont été comparées aux valeurs de  $pK_a$  des pyridines libres correspondantes (Figure 5.14). De manière très intéressante, une dépendance presque linéaire avec les  $pK_a$  est apparue pour les trois séries de composés ( $R^2 > 0.86$ ). Ces résultats indiquent que les énergies critiques sont directement liées à la capacité de donation de la pyridine (selon la définition de Lewis) et ne dépendent pas de la position du substituant sur la pyridine, contrairement à l'analyse RMN.





**Figure 5.14.** Energie critique ( $E_0$ ) en fonction du  $pK_a$  des pyridines libres correspondantes.

## 5.2. Etude de la $\pi$ rétro-donation dans les complexes d'Au(III)

Dans la littérature, la contribution de la  $\pi$  rétro-donation dans les complexes d'or (I/III) est un sujet discuté.<sup>217,218</sup> Dans les complexes Au(I), des études théoriques ont suggéré une contribution importante de la  $\pi$  rétro-donation dans la force de la liaison Au-C dans les complexes d'acétylène,<sup>219</sup> CO<sup>19</sup> et NHC<sup>220</sup>. Cependant, la plupart du temps, aucune observation expérimentale de cette  $\pi$  rétro-donation n'a pu être réalisée.<sup>19,221</sup> En 2014, Joost et al.<sup>222</sup> ont rapporté l'un des seuls exemples expérimentaux d'un complexe Au(I) exerçant une  $\pi$  rétro-donation.<sup>223</sup> Ainsi, la correspondance entre l'Au(I) cationique et le proton a déjà été établie<sup>224</sup> et indique une faible contribution de la  $\pi$  rétro-donation dans les complexes d'Au(I). Pour l'Au(III), des études théoriques ont mis en évidence l'implication de la  $\pi$  rétro-donation dans les liaisons Au(III)-CO et alcyne.<sup>225-227</sup> Cependant, en raison de la faible stabilité des complexes Au(III)-CO et alcyne, très peu de complexes Au(III) de carbonyle ont été rapportés jusqu'à présent.<sup>145,228,229</sup> Par conséquent, les recherches sur la  $\pi$  rétro-donation dans les complexes Au(III) sont rares.

Alors qu'une faible corrélation ou aucune corrélation n'a pu être observée entre le  $pK_a$  et les données RMN <sup>1</sup>H et la longueur de la liaison Au-N(pyrR), une corrélation linéaire a été mise en évidence pour les trois séries de complexes en considérant l'énergie critique ( $E_0$ ) d'Au-

N(pyrR) avec des pentes très similaires, observées au niveau des courbes de régression linéaire correspondantes. Ces résultats indiquent un comportement analogue des squelettes Au(III) cationiques vis-à-vis de la coordination avec les pyridines, ce qui pourrait suggérer la correspondance de ces trois squelettes Au(III) cationiques avec les protons. Pour examiner plus en détail cette caractéristique, la liaison Au-N(pyrR) a été étudiée de plus près à l'aide d'une analyse de décomposition de l'énergie (EDA). Cette approche théorique permet une description quantitative et une décomposition des différents termes énergétiques impliqués dans la liaison entre deux fragments, ici, le squelette Au(III) et la pyridine. L'énergie d'interaction globale  $\Delta E_{\text{int}}$  calculée se décompose en un terme répulsif (répulsion de Pauli,  $\Delta E_{\text{Pauli}}$ ) et deux termes attractifs responsables de l'interaction électrostatique ( $\Delta E_{\text{elect}}$ ) et orbitaire ( $\Delta E_{\text{orb}}$ ) (voir chapitre II. 5.2). Les valeurs sont données dans le Tableau 5.5.

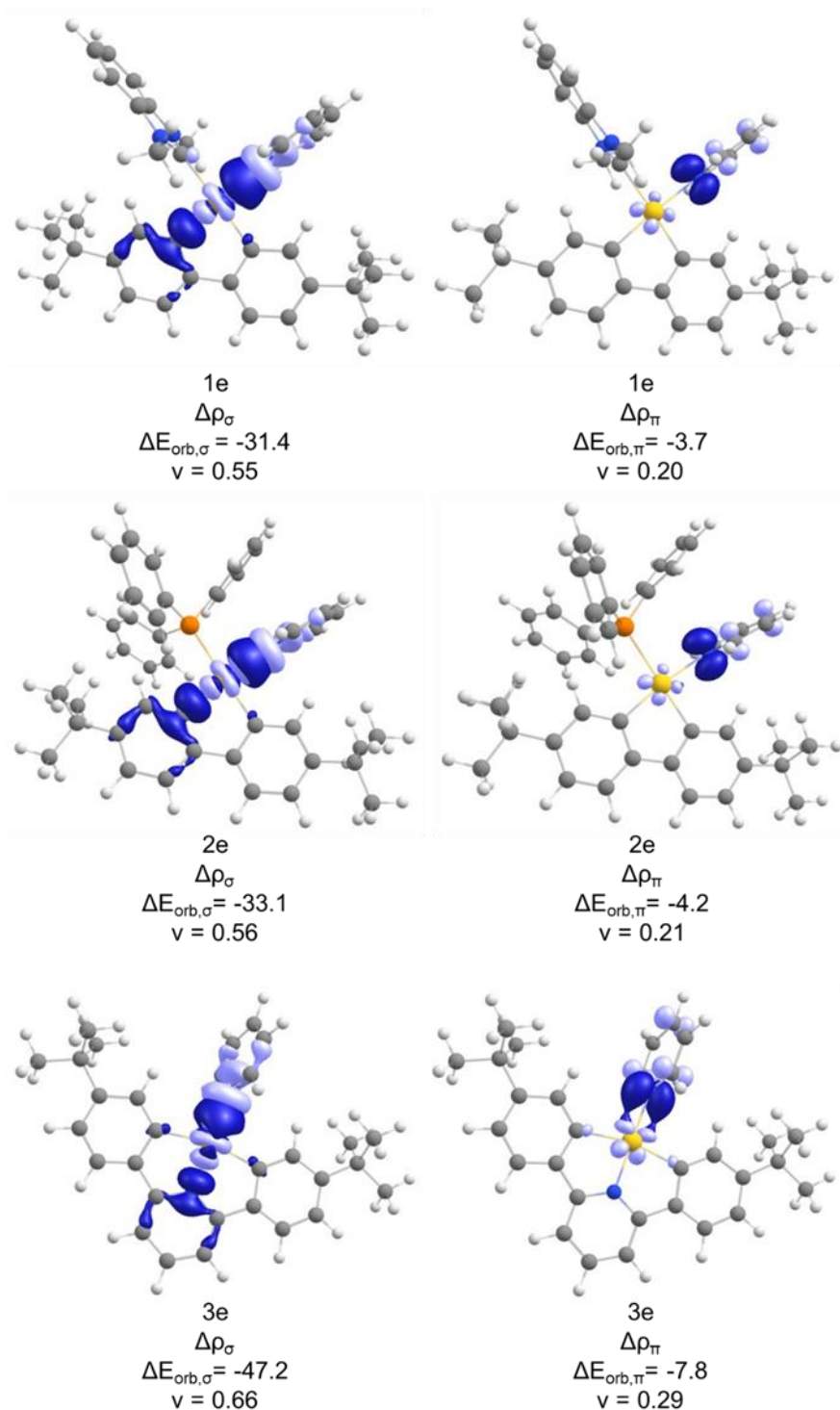
**Tableau 5. 5.** Résultats EDA de la liaison Au-N(pyrR) pour tous les complexes étudiés en kcal/mol.

Complexes	$\Delta E_{\text{int}}$	$\Delta E_{\text{Pauli}}$	$\Delta E_{\text{elect}}$		$\Delta E_{\text{orb}}$	
1a	-41.7	102.3	-94.2	(65.4%)	-49.8	(34.6%)
1b	-36.4	96.9	-87.2	(65.4%)	-46.1	(34.6%)
1c	-34.7	95.3	-84.9	(65.3%)	-45.0	(34.7%)
1d	-35.6	96.2	-85.1	(64.5%)	-46.7	(35.5%)
1e	-32.8	93.4	-82.6	(65.4%)	-43.7	(34.6%)
1f	-30.9	92.0	-79.3	(64.5%)	-43.7	(35.5%)
1g	-32.1	93.0	-81.1	(64.8%)	-44.1	(35.2%)
1h	-27.1	89.4	-75.0	(64.3%)	-41.6	(35.7%)
1i	-25.7	87.4	-72.1	(63.7%)	-41.0	(36.3%)
1j	-33.9	94.8	-84.0	(65.3%)	-44.7	(34.7%)
1k	-34.2	94.9	-84.4	(65.4%)	-44.7	(34.6%)
1l	-27.81	89.86	-76.07	(64.6%)	-41.6	(35.4%)
1m	-34.7	92.9	-82.6	(64.8%)	-45.0	(35.2%)
1n	-33.0	97.9	-85.1	(64.9%)	-45.9	(35.1%)
2a	-41.3	111.9	-100.5	(65.6%)	-52.6	(34.4%)
2e	-33.0	102.7	-89.0	(65.6%)	-46.7	(34.4%)
2f	-31.0	102.3	-86.4	(64.8%)	-46.9	(35.2%)
2h	-28.5	100.7	-83.9	(64.9%)	-45.4	(35.1%)
2i	-26.4	98.9	-80.5	(64.3%)	-44.7	(35.7%)
3a	-75.3	132.7	-134.1	(64.5%)	73.9	(35.5%)
3b	-69.4	129.0	-127.7	(64.4%)	-70.6	(35.6%)
3c	-67.4	127.8	-125.4	(64.2%)	-69.8	(35.8%)
3d	-68.4	128.0	-124.6	(63.5%)	-71.7	(36.5%)
3e	-65.1	126.6	-123.3	(64.3%)	-68.4	(35.7%)
3f	-63.0	125.6	-119.7	(63.5%)	-68.9	(36.5%)
3g	-64.7	126.2	-121.5	(63.7%)	-69.3	(36.3%)
3h	-60.2	123.9	-116.8	(63.5%)	-67.2	(36.5%)
3i	-57.6	122.8	-113.3	(62.8%)	-67.1	(37.2%)
3j	-67.4	127.0	-124.7	(64.2%)	-69.7	(35.8%)
3k	-66.9	127.1	-124.5	(64.2%)	-69.4	(35.8%)
3l	-59.5	124.8	-116.9	(63.5%)	-67.4	(36.5%)
3m	-67.4	122.8	-121.3	(63.8%)	-68.9	(36.2%)
3n	-66.9	130.9	-127.4	(64.4%)	-70.4	(35.6%)

L'énergie d'interaction est prédite plus grande pour les complexes de la série 3, ce qui est en accord avec les  $E_0$  mesurées et BDE calculées. Pour les trois séries, la contribution de l'attraction électrostatique,  $\Delta E_{\text{elect}}$ , dans les interactions attractives totales pour les complexes Au(III) est plus importante (environ 65%) que l'interaction orbitale  $\Delta E_{\text{orb}}$  (environ 35%). Ces résultats sont en accord avec les travaux théoriques antérieurs de Radenković et al. sur la liaison Au-N dans les complexes Au(III)<sup>230</sup>. En utilisant diverses approches théoriques, ils ont déterminé que la liaison entre Au(III) et les hétérocycles contenant du N possède un caractère plus électrostatique que covalent. La contribution de  $\Delta E_{\text{orb}}$  peut être décomposée en utilisant l'approche NOCV (orbitales naturelles pour la valence chimique). Cela permet d'obtenir les principales densités de déformation contribuant à l'interaction orbitale sur la liaison Au-N(pyrR). Pour chaque famille de complexes, les résultats sont résumés dans le Tableau 5.6 et un exemple de visualisation est présenté en Figure 5.15 (un exemple de chaque série a été représenté car le même type de composante est observé pour tous les systèmes étudiés).

**Tableau 5. 6.** Résultats EDA-NOCV de la liaison Au-N(pyrR) pour tous les complexes étudiés en kcal/mol. La contribution de chaque densité de déformation aux interactions orbitales ( $\Delta E_{\text{orb},\sigma} + \Delta E_{\text{orb},\pi}$ ) est indiquée entre parenthèses.

Complexes	$\Delta E_{\text{orb},\sigma}$	$\Delta E_{\text{orb},\pi}$
1a	-34.9 (88.2%)	-4.7 (11.8%)
1b	-32.8 (88.9%)	-4.1 (11.1%)
1c	-32.2 (89.1%)	-4.0 (10.9%)
1d	-32.6 (87.8%)	-4.5 (12.2%)
1e	-31.4 (89.3%)	-3.7 (10.7%)
1f	-30.7 (88.1%)	-4.2 (11.9%)
1g	-31.1 (88.3%)	-4.1 (11.7%)
1h	-29.2 (88.4%)	-3.8 (11.6%)
1i	-28.8 (87.6%)	-4.1 (12.4%)
1j	-32.0 (89.5%)	-3.7 (10.5%)
1k	-32.0 (89.4%)	-3.8 (10.6%)
1l	-29.4 (88.9%)	-3.7 (11.1%)
1m	-31.3 (89.3%)	-3.7 (10.7%)
1n	-32.1 (89.5%)	-3.8 (10.5%)
2a	-36.8 (88.2%)	-4.9 (11.8%)
2e	-33.1 (88.8%)	-4.2 (11.2%)
2f	-32.6 (87.8%)	-4.5 (12.2%)
2h	-31.6 (88.2%)	-4.2 (11.8%)
2i	-30.8 (87.3%)	-4.5 (12.7%)
3a	-50.5 (85.3%)	-8.7 (14.7%)
3b	-48.5 (85.7%)	-8.1 (14.3%)
3c	-48.0 (85.7%)	-8.0 (14.3%)
3d	-48.4 (84.5%)	-8.9 (15.5%)
3e	-47.2 (85.8%)	-7.8 (14.2%)
3f	-46.7 (84.5%)	-8.6 (15.5%)
3g	-47.0 (84.7%)	-8.5 (15.3%)
3h	-45.8 (85.0%)	-8.1 (15.0%)
3i	-45.2 (83.9%)	-8.7 (16.1%)
3j	-47.8 (86.0%)	-7.8 (14.0%)
3k	-47.8 (86.0%)	-7.8 (14.0%)
3l	-45.7 (85.3%)	-7.9 (14.7%)
3m	-46.6 (85.7%)	-7.7 (14.3%)
3n	-47.9 (85.9%)	-7.9 (14.1%)



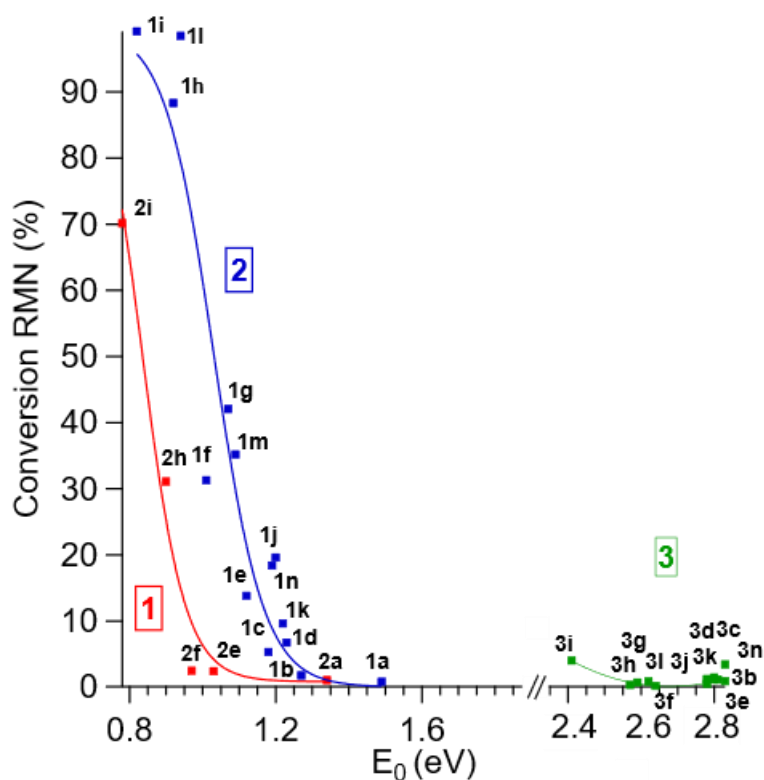
**Figure 5.15.** Contours de déformation de la densité  $\Delta\rho_\sigma$  et  $\Delta\rho_\pi$  liés aux paires d'orbitales en interaction dans le complexe 1e, 2e et 3e. Les surfaces en violet clair représentent une perte de densité électronique, et, en bleu foncé un gain de densité électronique. Les énergies d'interaction orbitale associées  $\Delta E_{orb}$  sont données en kcal/mol,  $v$  est la valeur propre indiquant la taille du flux de charge. Valeur de l'isosurface : 0.0026 a.u.

Deux contributions principales représentant plus de 80 % de l'interaction orbitale sont observées, montrant que la liaison Au-N(pyrR) présente principalement un caractère  $\sigma$ -donneur et un caractère  $\pi$ -accepteur ( $\Delta\rho\sigma$  et  $\Delta\rho\pi$ , environ 70 % et 10 % de la contribution, respectivement). La faible contribution de la  $\pi$  rétro-donation déterminée par l'analyse EDA-NOCV est en faveur d'une correspondance entre les squelettes Au(III) et  $H^+$  comme évoqué plus haut.

### 5.3. Application à la catalyse

Il a été montré précédemment que la capacité de donation des pyridines, décrite par leur  $pK_a$ , dépend étroitement des énergies de dissociation de la liaison Au-N(pyrR). Par la suite, ces résultats ont été confrontés à une application catalytique afin de déterminer dans quelle mesure l'effet donneur du ligand peut être lié à l'efficacité de la réaction catalytique des complexes correspondants.

Les complexes Au(III)-N(pyrR) ont été utilisés dans la réaction d'hydroarylation intramoléculaire du 8-hydroxyjulolidinyl phénylpropiolate, où le substrat réagit avec 2.5 mol% de complexes Au(III) dans du  $CDCl_3$  à température ambiante pendant 6 heures. Le taux de conversion a été calculé en utilisant la spectroscopie RMN  $^1H$ . En considérant que la décooordination des ligands pyridines doit générer des espèces catalytiquement actives, le taux de conversion de la réaction a été corrélé aux énergies critiques ( $E_0$ ) mesurées pour les complexes (Figure 5.16 et Tableau 5.7).



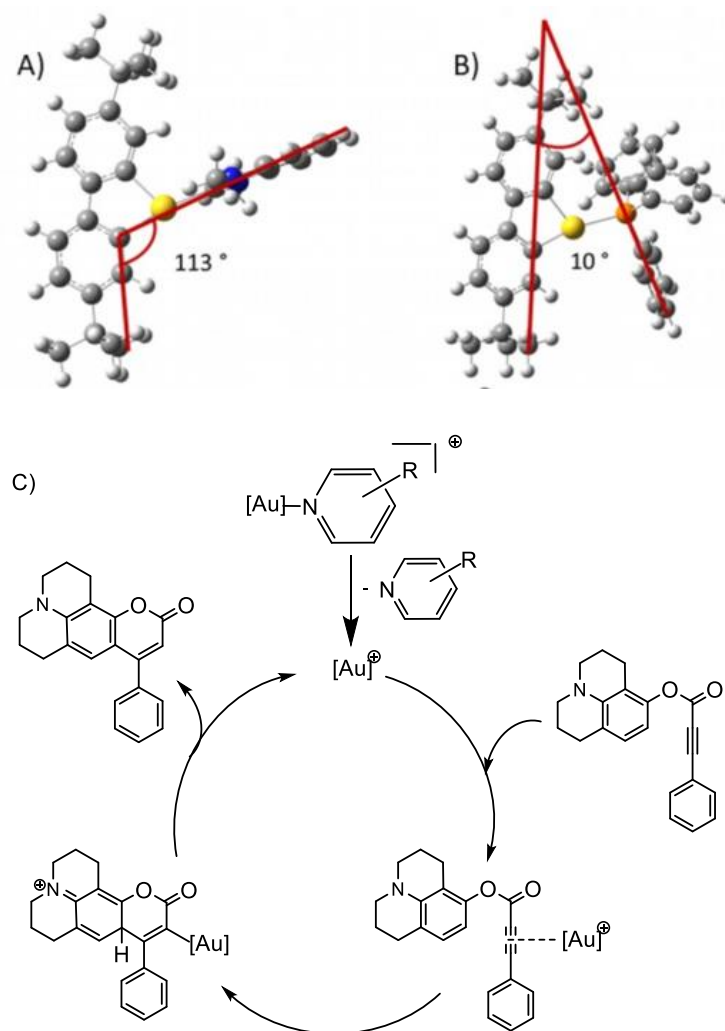
**Figure 5.16.** Corrélation entre les énergies critiques mesurées ( $E_0$ ) et la conversion RMN du 8-hydroxyjuloludinyl phénylpropiolate pour les complexes  $[(C^{\wedge}C)Au(NHC)(N(pyrR))]^+$ ,  $[(C^{\wedge}C)Au(PPh_3)(N(pyrR))]^+$  et  $[(C^{\wedge}N^{\wedge}C)Au(N(pyrR))]^+$ .

**Tableau 5. 7.** Energie critique ( $E_0$ ) et taux de conversion du 8-hydroxyjuloludinyl phénylpropiolate en coumarine.

Substituant R sur la pyridine	Séries					
	$[(C^{\wedge}C)Au(NHC)]$ (1)		$[(C^{\wedge}C)Au(PPh_3)]$ (2)		$[(C^{\wedge}N^{\wedge}C)Au]$ (3)	
	$E_0$ (eV)	Conversion (%)	$E_0$ (eV)	Conversion (%)	$E_0$ (eV)	Conversion (%)
4-NMe <sub>2</sub> (a)	1.49	0.8	1.34	1.1	3.17	1.0
4-OMe (b)	1.27	1.8	-	-	3.03	0.9
4-Me (c)	1.18	5.3	-	-	3.01	1.1
4-Ph (d)	1.23	6.7	-	-	3.00	1.5
H (e)	1.12	13.8	1.03	2.4	2.98	0.5
4-Ac (f)	1.01	31.3	0.97	2.5	2.84	0.2
4-CO <sub>2</sub> Et (g)	1.07	42.1	-	-	2.79	0.7
4-CF <sub>3</sub> (h)	0.92	88.3	0.90	31.1	2.77	0.4
4-CN (i)	0.82	99.1	0.78	70.1	2.61	4.0
3-OMe (j)	1.20	19.6	-	-	2.98	1.2
3-Me (k)	1.22	9.6	-	-	3.00	0.9
3-CF <sub>3</sub> (l)	0.94	98.5	-	-	2.82	1.2
2-OMe (m)	1.09	35.2	-	-	2.88	3.4
2-Me (n)	1.19	18.4	-	-	3.03	0.9



Pour les complexes 1a-n de la série 1 et 2a, e, f, h, i de la série 2 à base de (C<sup>∧</sup>C), une corrélation claire entre l'énergie de dissociation du ligand pyridine et le taux de conversion est observée. En effet, dans les deux cas, on constate une augmentation du taux de conversion lorsque l'énergie de dissociation diminue. Dans la série des complexes 1a-n, le taux de conversion évolue d'une faible conversion pour le complexe le plus stable (0.8 % de conversion pour le complexe 1a) à une conversion presque complète pour le complexe avec le ligand N(pyrR) le plus labile (99 % de conversion pour le complexe 1i). La même tendance est observée dans la série des complexes 2, le complexe 2a le plus stable ne donnant que 1.1 % de conversion et le complexe 2i avec le ligand N(pyrR) le plus labile conduisant à une conversion de 70 %. Dans chaque famille de complexes, la même espèce catalytiquement active est formée lors de la décoordination des ligands pyridine (qui correspond à la première étape limitante du cycle catalytique), c'est-à-dire [(C<sup>∧</sup>C)Au(NHC)]<sup>+</sup> et [(C<sup>∧</sup>C)Au(PPh<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> pour les complexes 1a-n et 2a, e, f, h, i, respectivement. Ainsi, plus la pyridine est labile, plus l'espèce catalytiquement active est générée, ce qui conduit à un taux de conversion plus élevé à l'intérieur d'une même série. Pour les complexes à base de (C<sup>∧</sup>N<sup>∧</sup>C), aucun d'entre eux n'a montré d'activité catalytique indépendamment de la nature du ligand N(pyrR), ce qui suggère que tous sont trop stables pour générer l'espèce catalytiquement active. Ceci est cohérent avec les E<sub>0</sub> déterminées montrant que tous les complexes à base de (C<sup>∧</sup>N<sup>∧</sup>C) sont beaucoup plus stables que ceux à base de (C<sup>∧</sup>C). L'énergie de dissociation entre le ligand pyridine et Au(III) semble donc être un paramètre clé pour la conversion du substrat car elle permet la génération de l'espèce catalytiquement active. En outre, il est intéressant de noter que malgré des énergies de dissociation des ligands pyridines légèrement plus faibles dans la série [(C<sup>∧</sup>C)Au(PPh<sub>3</sub>)(pyr)]<sup>+</sup> par rapport aux analogues [(C<sup>∧</sup>C)Au(NHC)(pyr)]<sup>+</sup>, les complexes [(C<sup>∧</sup>C)Au(PPh<sub>3</sub>)(pyr)]<sup>+</sup> conduisent à des taux de conversion plus faibles (taux de conversion de 70 ; 31 et 2.5 % pour 2i, 2h et 2f, respectivement, contre 99 ; 88 et 31 % pour 1i, 1h et 1f, respectivement). Cela montre que le taux de conversion est influencé par d'autres paramètres que les énergies de dissociation. Après la décoordination des pyridines, les espèces catalytiques actives formées peuvent présenter des efficacités différentes conduisant ainsi à des rendements de réaction différents. Dans ce cas particulier, l'espèce [(C<sup>∧</sup>C)Au(NHC)]<sup>+</sup> semble plus efficace que l'analogue [(C<sup>∧</sup>C)Au(PPh<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>. Les structures géométriques optimisées des squelettes [(C<sup>∧</sup>C)Au(NHC)]<sup>+</sup> et [(C<sup>∧</sup>C)Au(PPh<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> ont été comparées, et il est intéressant de noter qu'une grande différence est observée dans l'angle d'accès du substrat au centre Au(III) en raison de la plus grande influence stérique du PPh<sub>3</sub> par rapport au NHC planaire (respectivement 10° vs 113°, Figure 5.17).



**Figure 5.17.** Structures calculées des espèces catalytiquement actives A)  $[(C^C)Au(NHC)]^+$  et B)  $[(C^C)Au(PPh_3)]^+$ , C) cycle catalytique.

Ainsi, bien que des différences électroniques entre les deux espèces actives ne doivent pas être exclues, l'encombrement stérique autour du centre métallique Au(III) dans l'espèce active semble jouer un rôle important. En effet, la coordination de la triple liaison C-C au centre Au(III), qui constitue la seconde étape limitante du cycle catalytique (Figure 5.17C),<sup>231</sup> pourrait être défavorisée dans le cas de l'espèce  $[(C^C)Au(PPh_3)]^+$ , ce qui entraînerait une conversion réduite du substrat. Cette caractéristique illustre le rôle que l'effet stérique peut jouer en complément de l'influence électronique pure du ligand.

## *Chapitre VI. Conclusion et perspectives*



L'objectif principal de ma thèse était d'étudier les effets électroniques des ligands dans des complexes organométalliques utilisés à des fins catalytiques. Pour cela, j'ai cherché à répondre à plusieurs questions : est-il possible d'évaluer les effets électroniques d'un ligand sur la réactivité d'un complexe organométallique en utilisant des outils en phase gazeuse ? Est-il possible de classer les ligands selon leurs effets ? Et enfin, serait-il possible de trouver un descripteur de ces effets accessible à la communauté de la catalyse ?

Afin d'y répondre et de mener à bien le projet, deux approches expérimentales ont été employées : la spectroscopie de photoélectrons couplée à la spectrométrie de masse et la spectrométrie de masse par collisions. Ces deux dernières sont décrites et expliquées en détail dans le chapitre 2, ainsi que les méthodes théoriques complémentaires utilisées pour rationaliser les données expérimentales obtenues. Dans le chapitre 3, j'ai posé les bases de la réaction unimoléculaire, de la modélisation RRKM et des différents facteurs pouvant influencer la constante de vitesse unimoléculaire,  $k(E)$ . Une fois ces piliers fixés, j'ai présenté les résultats de l'étude physico-chimique de différents complexes organométalliques de Fe et d'Au dans les chapitres 4 et 5 respectivement.

Pour les complexes de fer ( $\text{LFe}(\text{CO})_3$ ), j'ai présenté une étude sur la photoionisation de ces derniers et leur processus de dissociation. L'un des objectifs était de montrer, à l'aide de la spectroscopie VUV, s'il était possible de séparer l'effet électronique  $\pi$ -accepteur et  $\sigma$ -donneur d'un ligand. Les données expérimentales ont été obtenues, à partir d'un dispositif expérimental sophistiqué mis en place sur la ligne de lumière DESIRS, et ont été confrontées à des calculs théoriques. Les énergies d'ionisation obtenues à partir des spectres SPES ont montré un grand accord avec la théorie, ce qui indique que les mesures expérimentales peuvent servir de référence pour la théorie. Toutefois, il n'a pas été possible d'en tirer des informations sur les effets  $\sigma$ -donneur et  $\pi$ -accepteur des ligands en raison de la taille importante des systèmes étudiés (i.e nombre d'oscillateurs important) qui engendre une congestion des différents états vibroniques.

Le second objectif de ce projet était de s'intéresser à la dissociation des complexes de Fe. Grâce à la spectrométrie de masse couplée à la spectroscopie de coïncidence de photoélectrons de seuil (TPEPICO) disponible sur la ligne DESIRS, il a été possible d'obtenir des diagrammes de fragmentation des ions précurseurs en fonction de leur énergie interne (l'électron dit de seuil ne prenant pas d'énergie, l'énergie déposée sur le cation est celle du photon) et d'en extraire les énergies critiques ( $E_0$ ) (i.e. seuil d'énergie de dissociation) respectives aux pertes successives de CO dans le complexe. Cette mesure ne peut pas être effectuée directement à partir des

données expérimentales en raison de l'éventuelle présence d'effets thermiques et cinétiques. Afin d'effectuer des mesures précises de l'énergie nécessaire à la dissociation ( $E_0$ ), la modélisation cinétique des courbes expérimentales a été réalisée avec le modèle statistique RRKM via le logiciel *MassKinetics*. L'énergie de dissociation de la liaison  $\text{LFe}(\text{CO})_2\text{-CO}$  est directement liée à l'activation du complexe catalytique (formation de l'espèce active), tandis que celle de la liaison  $\text{LFe}(\text{CO})\text{-CO}$  est importante pour évaluer la capacité de donation du ligand (L) dans cette configuration, afin de permettre la rupture hétérolytique de la liaison  $\text{H}_2$  captée par le métal après formation de l'espèce active. Plus le ligand est électro-donneur au métal, plus il sera facile à ce dernier de rompre la liaison  $\text{H}_2$  et plus la liaison  $\text{LFe}(\text{CO})\text{-CO}$  sera forte. Par conséquent, une corrélation directe entre les énergies de dissociation et le rendement des réactions est attendue. Cette corrélation n'a pas été retrouvée dans les composés cationiques car c'est l'espèce neutre qui est impliquée dans le cycle catalytique. Néanmoins, nous nous sommes appuyés sur la fiabilité de la méthode théorique observée dans la comparaison avec les expériences sur le cation pour utiliser les valeurs calculées pour le neutre. Ainsi, les valeurs de BDEs sur les complexes neutres ont alors été utilisées pour expliquer l'influence du ligand observée dans la catalyse. Ces dernières ont montré que pour la première perte de CO, le complexe  $\text{Fe}_4$  a la valeur la plus faible, ce qui indique qu'il nécessite moins d'énergie pour libérer le premier CO. Pour la deuxième perte de CO, on observe qu'une énergie plus élevée doit être appliquée au  $\text{Fe}_4$  pour pouvoir éjecter le deuxième CO. Ceci suggérerait que, dans cette configuration, le ligand du  $\text{Fe}_4$  est plus électro-donneur. Ainsi, le complexe  $\text{Fe}_4$  est particulier par rapport aux autres complexes de la série, ce qui est également le cas en catalyse puisqu'il présente les meilleurs rendements de réaction. De plus, une confrontation à l'analyse théorique EDA, connue pour être très bien adaptée à la description des effets des ligands, a été réalisée et a montré que parmi les cinq complexes, le  $\text{Fe}_4$  est celui qui possède le ligand avec le caractère le plus électro-donneur. Par conséquent, la rupture de la liaison  $\text{H}_2$  dans le cycle catalytique (seconde étape limitante) est favorisée pour ce complexe car une densité électronique suffisante est transférée au métal.

La méthodologie mise en place et les résultats obtenus ouvrent des perspectives à l'étude d'un panel de systèmes organométalliques avec des ligands ou même des métaux différents. Lors de mon dernier temps de faisceau sur la ligne DESIRS, j'ai pu effectuer des expériences dans ce sens (complexes organométalliques de Ru et complexes organométalliques de Fe avec des ligands phosphine) et ces dernières se sont révélées fructueuses. Cependant, les données nécessitent encore d'être traitées et exploitées. En outre, en perspectives, il serait intéressant d'analyser ces composés par photolyse avec par exemple une détection de fragments neutres

via REMPI (*Resonance-enhanced multiphoton ionization*), et une vaporisation par désorption laser pour les composés thermolabiles. Ceci pourrait donner accès aux énergies de dissociation expérimentales directement et permettra par ailleurs de vérifier notre approche théorique.

Par ailleurs, dans le chapitre 5 sont présentés les résultats obtenus pour 33 nouveaux complexes organométalliques d'or basés sur trois structures différentes  $[(C^{\wedge}C)Au(NHC)(N(pyrR))]^+$ ,  $[(C^{\wedge}C)Au(PPh_3)(N(pyrR))]^+$  et  $[(C^{\wedge}N^{\wedge}C)Au(N(pyrR))]^+$ , avec R étant un substituant différent pour chaque pyridine du complexe. Ces complexes ont été sujet au développement d'un modèle de traitement cinétique direct et précis pour la mesure des énergies critiques ( $E_0$ ) métal-ligand. Les expériences ont été réalisées à l'aide de la spectrométrie de masse utilisant l'activation par HCD. Les énergies critiques ( $E_0$ ), obtenues à partir du modèle cinétique développé, et théorique (BDE) présentent une corrélation très satisfaisante. Ces valeurs ont permis de constater que les pyridines les plus riches en électrons peuvent donner plus d'électrons au métal formant ainsi une liaison Au-pyridine plus forte. Les données énergétiques  $E_0$  obtenues ont également été utilisées pour démontrer la correspondance des différents squelettes Au(III) avec le proton, qui a pu être rationalisée par l'analyse EDA-NOCV montrant une faible contribution de la  $\pi$  rétro-donation pour tous les systèmes. Une corrélation satisfaisante a été obtenue entre les  $E_0$  respectives à chaque série et les valeurs de  $pK_a$  des ligands pyridine étudiés. Ensuite, les  $E_0$  mesurées ont été comparées aux rendements de réaction (activité catalytique) des complexes d'Au(III) dans une réaction d'hydroarylation intramoléculaire d'alcyne. Le but de cette comparaison était de quantifier la relation entre le caractère donneur de la pyridine et le rendement de réaction. Le résultat obtenu a été très intéressant car il a été possible de constater que les systèmes les moins donneurs d'électrons montrent les meilleurs taux de conversion. Dans l'ensemble, ces données soulignent le grand potentiel de la méthodologie en phase gazeuse et du modèle de traitement développé pour le domaine de la chimie inorganique et organométallique pour des études fondamentales et appliquées en phase condensée. En perspective, il serait intéressant d'élargir cette méthodologie à un plus grand éventail de ligands tels que les sulfoxydes, les isocyanures, les phosphines, etc... et aussi sur d'autres types de métaux pour approfondir les questionnements sur la  $\pi$  rétro-donation.

Dans cette étude, les mesures expérimentales ont été réalisées en phase diluée sur la base d'une approche en *bottom-up*, car les complexes organométalliques étudiés n'avaient pas fait l'objet d'une investigation de ce type auparavant. Les résultats obtenus ont révélé des corrélations intéressantes avec leur réactivité observée en phase condensée. Par conséquent, en perspective, il serait intéressant d'étudier les effets du solvant sur les interactions métal-ligand. Cela a déjà

été réalisé pour des complexes organométalliques de Pt, par spectrométrie de masse, où il a été constaté que la réactivité en phase gazeuse peut refléter celle en solution et sur des acides aminés, par spectroscopie d'action, où le solvant a montré un effet stabilisant.

En utilisant deux méthodes d'activation différentes (VUV couplé aux électrons de seuil depuis le neutre et HCD depuis des ions produits par ESI) il a été possible d'évaluer l'effet donneur global des ligands avec des mesures expérimentales d'énergies critiques ( $E_0$ ) et de liaison calculées (BDE). Dans le cadre des complexes de fer, un ligand donneur d'électrons rend le complexe plus réactif en montrant des rendements de réactions importants. Dans le cas des complexes d'or, les taux de conversion sont meilleurs pour les systèmes avec les pyridines les moins donneuses d'électrons. Dans le cas des complexes d'Au(III), il a été possible de trouver un paramètre chimique, le  $pK_a$ , qui est parfaitement corrélé aux énergies de liaison et qui est accessible à la communauté des chimistes de synthèse. Néanmoins, l'objectif à long terme est de démontrer que les énergies de liaison sont de bons descripteurs des effets électroniques des ligands, qui guident la réactivité des complexes, et de développer une base de données qui regrouperait ces énergies et qui serait accessible à la communauté scientifique.

Enfin, une perspective ambitieuse de ce sujet serait d'appliquer ces méthodologies et traitements à des complexes organométalliques utilisés en biochimie. Les complexes organométalliques ont de nombreux avantages pour la biochimie, notamment leur potentiel en tant que catalyseurs dans les réactions enzymatiques et leur capacité à se lier à des biomolécules telles que des protéines. Les mesures réalisées dans ce projet ont montré qu'il est possible de prédire les effets des différents ligands sur les propriétés des complexes organométalliques. Cette avancée pourrait avoir un impact considérable sur les domaines de la médecine, de la biologie et de la pharmacologie, en permettant la conception de complexes organométalliques spécifiquement adaptés pour des applications thérapeutiques ou diagnostiques.



# Bibliographie

1. Astruc, D. (2021). Chimie organométallique et catalyse *Chimie organométallique et catalyse*: EDP sciences.
2. Kamer, P. C., Vogt, D., & Thybaut, J. W. (2017). *Contemporary catalysis: science, technology and applications*: Royal Society of Chemistry.
3. Hartwig, J. F., & Collman, J. P. (2010). *Organotransition metal chemistry: from bonding to catalysis* (Vol. 1): University Science Books Sausalito, CA.
4. Haiduc, I., & Silvestru, C. (1989). Organometallics in cancer chemotherapy. (*No Title*).
5. Jean, Y. (2003). *Les orbitales moléculaires dans les complexes: Cours et exercices corrigés*: Editions Ecole Polytechnique.
6. Mathey, F., & Sevin, A. (1991). *Introduction à la chimie moléculaire des éléments de transition*: Ellipses.
7. Kendall, A. J., Zakharov, L. N., & Tyler, D. R. (2016). Steric and electronic influences of Buchwald-type alkyl-JohnPhos ligands. *Inorganic Chemistry*, 55(6), 3079-3090.
8. Mingos, D. M. P. (2001). A historical perspective on Dewar's landmark contribution to organometallic chemistry. *Journal of Organometallic Chemistry*, 635(1-2), 1-8.
9. Chatt, J., & Duncanson, L. (1953). 586. Olefin co-ordination compounds. Part III. Infra-red spectra and structure: attempted preparation of acetylene complexes. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 2939-2947.
10. Dewar, J. (1951). A review of the pi-complex theory. *Bulletin de la Societe Chimique de France*, 18(3-4), C71-C79.
11. Tolman, C. A. (1970). Electron donor-acceptor properties of phosphorus ligands. Substituent additivity. *Journal of the American Chemical Society*, 92(10), 2953-2956.
12. Cotton, F. A., Musco, A., & Yagupsky, G. (1967). Vibrational spectra and bonding in metal carbonyls. V. New data for XMn(CO) 5 molecules and further examination of simplified force fields. *Inorganic Chemistry*, 6(7), 1357-1364.
13. Cotton, F., & Wing, R. (1967). Vibrational spectra and bonding in metal carbonyls VI. Evidence for a  $\pi$ -interaction between manganese pentacarbonyl and the perfluoromethyl group. *Journal of Organometallic Chemistry*, 9(3), 511-517.
14. Van Hecke, G. R., & Horrocks Jr, W. D. (1966). Approximate force constants for tetrahedral metal carbonyls and nitrosyls. *Inorganic Chemistry*, 5(11), 1960-1968.
15. Horrocks Jr, W., & Taylor, R. C. (1963). Infrared Spectroscopic Study of Derivatives of Cobalt Tricarbonyl Nitrosyl. *Inorganic Chemistry*, 2(4), 723-727.
16. Cotton, F. A., & Zingales, F. (1962). Substituted Metal Carbonyls with Ligands Having Sulfur as the Donor Atom. *Inorganic Chemistry*, 1(1), 145-147.
17. Ciancaleoni, G., Scafuri, N., Bistoni, G., Macchioni, A., Tarantelli, F., Zuccaccia, D., *et al.* (2014). When the Tolman Electronic Parameter Fails: A Comparative DFT and Charge Displacement Study of [(L) Ni(CO) 3] 0/- and [(L) Au(CO)] 0/+. *Inorganic Chemistry*, 53(18), 9907-9916.
18. Dias, H. R., & Jin, W. (1996). Coinage Metal Carbonyls and Isocyanides: Synthesis and Characterization of the Gold (I) Complexes [HB (3, 5-(CF3) 2Pz) 3] AuCO and [HB (3, 5-(CF3) 2Pz) 3] AuCNBut. *Inorganic Chemistry*, 35(12), 3687-3694.
19. Dash, C., Kroll, P., Yousufuddin, M., & Dias, H. R. (2011). Isolable, gold carbonyl complexes supported by N-heterocyclic carbenes. *Chemical Communications*, 47(15), 4478-4480.
20. Dias, H. R., Dash, C., Yousufuddin, M., Celik, M. A., & Frenking, G. (2011). Cationic gold carbonyl complex on a phosphine support. *Inorganic Chemistry*, 50(10), 4253-4255.
21. Kalescky, R., Kraka, E., & Cremer, D. (2014). New approach to Tolman's electronic parameter based on local vibrational modes. *Inorganic Chemistry*, 53(1), 478-495.
22. Cremer, D., & Kraka, E. (2017). Generalization of the Tolman electronic parameter: the metal-ligand electronic parameter and the intrinsic strength of the metal-ligand bond. *Dalton Transactions*, 46(26), 8323-8338.
23. Tolman, C. A. (1970). Phosphorus ligand exchange equilibria on zerovalent nickel. Dominant role for steric effects. *Journal of the American Chemical Society*, 92(10), 2956-2965.
24. Clavier, H., & Nolan, S. P. (2010). Percent buried volume for phosphine and N-heterocyclic carbene ligands: steric properties in organometallic chemistry. *Chemical Communications*, 46(6), 841-861.

25. Poater, A., Cosenza, B., Correa, A., Giudice, S., Ragone, F., Scarano, V., *et al.* (2009). SambVca: A web application for the calculation of the buried volume of N-heterocyclic carbene ligands: Wiley Online Library.
26. Hillier, A. C., Sommer, W. J., Yong, B. S., Petersen, J. L., Cavallo, L., & Nolan, S. P. (2003). A combined experimental and theoretical study examining the binding of N-heterocyclic carbenes (NHC) to the Cp\* RuCl (Cp\* =  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>) moiety: Insight into stereoelectronic differences between unsaturated and saturated NHC ligands. *Organometallics*, 22(21), 4322-4326.
27. Kelly Iii, R. A., Clavier, H., Giudice, S., Scott, N. M., Stevens, E. D., Bordner, J., *et al.* (2008). Determination of N-heterocyclic carbene (NHC) steric and electronic parameters using the [(NHC) Ir (CO) 2Cl] system. *Organometallics*, 27(2), 202-210.
28. Viciu, M. S., Navarro, O., Germaneau, R. F., Kelly, R. A., Sommer, W., Marion, N., *et al.* (2004). Synthetic and structural studies of (NHC) Pd (allyl) Cl complexes (NHC = N-heterocyclic carbene). *Organometallics*, 23(7), 1629-1635.
29. Bazinet, P., Ong, T.-G., O'Brien, J. S., Lavoie, N., Bell, E., Yap, G. P., *et al.* (2007). Design of sterically demanding, electron-rich carbene ligands with the perimidine scaffold. *Organometallics*, 26(11), 2885-2895.
30. Dorta, R., Stevens, E. D., Scott, N. M., Costabile, C., Cavallo, L., Hoff, C. D., *et al.* (2005). Steric and electronic properties of N-heterocyclic carbenes (NHC): a detailed study on their interaction with Ni (CO) 4. *Journal of the American Chemical Society*, 127(8), 2485-2495.
31. Gaillard, S., Bantreil, X., Slawin, A. M., & Nolan, S. P. (2009). Synthesis and characterization of IPrMe-containing silver (I), gold (I) and gold (III) complexes. *Dalton Transactions*(35), 6967-6971.
32. Würtz, S., Lohre, C., Fröhlich, R., Bergander, K., & Glorius, F. (2009). IBiox [(–)-menthyl]: a sterically demanding chiral NHC ligand. *Journal of the American Chemical Society*, 131(24), 8344-8345.
33. Günther, H. (2013). *NMR spectroscopy: basic principles, concepts and applications in chemistry*: John Wiley & Sons.
34. Hore, P. J. (2015). *Nuclear magnetic resonance*: Oxford University Press, USA.
35. Le Gall, J.-Y., Kubicki, M., & Petillon, F. (1981). Application de la RMN du <sup>95</sup>Mo a l'etude d'organo-complexes carbonyles du molybdene. *Journal of Organometallic Chemistry*, 221(3), 287-290.
36. Mampa, R. M., Fernandes, M. A., & Carlton, L. (2014). Iron-57 NMR and structural study of [Fe ( $\eta^5$ -Cp)(SnPh<sub>3</sub>)(CO)(PR<sub>3</sub>)](PR<sub>3</sub> = Phosphine, Phosphite). Separation of steric and electronic  $\sigma$  and  $\pi$  effects. *Organometallics*, 33(13), 3283-3299.
37. Huynh, H. V. (2021). Recent Applications of the Huynh Electronic Parameter (HEP). *Chemistry Letters*, 50(10), 1831-1841.
38. Allen, D. W., & Taylor, B. F. (1982). The chemistry of heteroarylphosphorus compounds. Part 15. Phosphorus-31 nuclear magnetic resonance studies of the donor properties of heteroarylphosphines towards selenium and platinum(II). *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*(1), 51-54.
39. Allen, D. W., & Taylor, B. F. (1982). The chemistry of heteroarylphosphorus compounds. Part 15. Phosphorus-31 nuclear magnetic resonance studies of the donor properties of heteroarylphosphines towards selenium and platinum (II). *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*(1), 51-54.
40. Moore, S. J., & Marzilli, L. G. (1998). Use of intraligand CH coupling constants to assess binding in organometallic compounds. Insight into electronic and steric properties of monodentate P-donor ligands. *Inorganic Chemistry*, 37(20), 5329-5335.
41. Allman, T., & Goel, R. G. (1982). The basicity of phosphines. *Canadian Journal of Chemistry*, 60(6), 716-722.
42. Kurpik, G., Walczak, A., Gołdyn, M., Harrowfield, J., & Stefankiewicz, A. R. (2022). Pd(II) Complexes with Pyridine Ligands: Substituent Effects on the NMR Data, Crystal Structures, and Catalytic Activity. *Inorganic Chemistry*, 61(35), 14019-14029.
43. Lewis, N. A., Pakhomova, S., Marzilli, P. A., & Marzilli, L. G. (2017). Synthesis and Characterization of Pt (II) Complexes with Pyridyl Ligands: Elongated Octahedral Ion Pairs and Other Factors Influencing 1H NMR Spectra. *Inorganic Chemistry*, 56(16), 9781-9793.
44. Eland, J. H. D. (1984). *Photoelectron spectroscopy: an introduction to ultraviolet photoelectron spectroscopy in the gas phase*: Butterworths.
45. Lichtenberger, D. L., & Fenske, R. F. (1974). Assignment of the photoelectron spectra of methylpentacarbonylmanganese and perfluoromethylpentacarbonylmanganese. *Inorganic Chemistry*, 13(2), 486-488.

46. Lichtenberger, D. L., Gruhn, N. E., & Renshaw, S. K. (1997). Relative bonding capabilities of molecules to metals as measured by gas-phase photoelectron spectroscopy. *Journal of Molecular Structure*, 405(1), 79-86.
47. Lichtenberger, D. L., Sarapu, A. C., & Fenske, R. F. (1973). Photoelectron spectra and electronic structure of pentacarbonylmanganese halides. *Inorganic Chemistry*, 12(3), 702-705.
48. Schilling, B. E., Hoffmann, R., & Lichtenberger, D. L. (1979). CpM(CO)<sub>2</sub>(ligand)(Cp= cyclopentadienyl, M= metal) complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 101(3), 585-591.
49. Dossmann, H., Gatineau, D., Clavier, H., Memboeuf, A., Lesage, D., & Gimbert, Y. (2020). Exploring phosphine electronic effects on molybdenum complexes: a combined photoelectron spectroscopy and energy decomposition analysis study. *Journal of Physical Chemistry A*, 124(42), 8753-8765.
50. Révész, Á., Pongor, C. I., Bodi, A., Sztáray, B., & Baer, T. (2006). Manganese– chalcocarbonyl bond strengths from threshold photoelectron photoion coincidence spectroscopy. *Organometallics*, 25(26), 6061-6067.
51. Gatineau, D., Lesage, D., Clavier, H., Dossmann, H., Chan, C. H., Milet, A., *et al.* (2018). Bond dissociation energies of carbonyl gold complexes: a new descriptor of ligand effects in gold (i) complexes? *Dalton Transactions*, 47(43), 15497-15505.
52. Frenking, G., & Matthias Bickelhaupt, F. (2014). The EDA perspective of chemical bonding. *chemical bond: fundamental aspects of chemical bonding*, 121-157.
53. Barrozo, A., Xu, B., Gunina, A. O., Jacobs, M. I., Wilson, K., Kostko, O., *et al.* (2019). To be or not to be a molecular ion: the role of the solvent in photoionization of arginine. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 10(8), 1860-1865.
54. Milosavljević, A. R., Cerovski, V. Z., Canon, F., Ranković, M. L., Škoro, N., Nahon, L., *et al.* (2014). Energy-dependent UV photodissociation of gas-phase adenosine monophosphate nucleotide ions: the role of a single solvent molecule. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(11), 1994-1999.
55. Ahmed, M., & Kostko, O. (2020). From atoms to aerosols: probing clusters and nanoparticles with synchrotron based mass spectrometry and X-ray spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(5), 2713-2737.
56. Baumgarten, S., Lesage, D., Gandon, V., Goddard, J. P., Malacria, M., Tabet, J. C., *et al.* (2009). The Role of Water in Platinum-Catalyzed Cycloisomerization of 1, 6-Enynes: A Combined Experimental and Theoretical Gas Phase Study. *ChemCatChem*, 1(1), 138-143.
57. Lator, A., Gaillard, Q. G., Merel, D. S., Lohier, J.-F., Gaillard, S., Poater, A., *et al.* (2019). Room-Temperature Chemoselective Reductive Alkylation of Amines Catalyzed by a Well-Defined Iron (II) Complex Using Hydrogen. *Journal of Organic Chemistry*, 84(11), 6813-6829.
58. Thai, T. T., Mérel, D. S., Poater, A., Gaillard, S., & Renaud, J. L. (2015). Highly Active Phosphine-Free Bifunctional Iron Complex for Hydrogenation of Bicarbonate and Reductive Amination. *Chemistry A European Journal*, 21(19), 7066-7070.
59. Moulin, S., Dentel, H., Pagnoux-Ozherelyeva, A., Gaillard, S., Poater, A., Cavallo, L., *et al.* (2013). Bifunctional (cyclopentadienone) iron–tricarbonyl complexes: synthesis, computational studies and application in reductive amination. *Chemistry–A European Journal*, 19(52), 17881-17890.
60. Pagnoux-Ozherelyeva, A., Pannetier, N., Mbaye, M. D., Gaillard, S., & Renaud, J. L. (2012). Knölker's iron complex: an efficient in situ generated catalyst for reductive amination of alkyl aldehydes and amines. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 51(20), 4976-4980.
61. Bettoni, L., Gaillard, S., & Renaud, J.-L. (2020). Iron-Catalyzed  $\alpha$ -Alkylation of Ketones with Secondary Alcohols: Access to  $\beta$ -Disubstituted Carbonyl Compounds. *Organic Letters*, 22(5), 2064-2069.
62. Bettoni, L., Gaillard, S., & Renaud, J.-L. (2020). A phosphine-free iron complex-catalyzed synthesis of cycloalkanes via the borrowing hydrogen strategy. *Chemical Communications*, 56(85), 12909-12912.
63. Seck, C., Mbaye, M. D., Coufourier, S., Lator, A., Lohier, J. F., Poater, A., *et al.* (2017). Alkylation of Ketones Catalyzed by Bifunctional Iron Complexes: From Mechanistic Understanding to Application. *ChemCatChem*, 9(23), 4410-4416.
64. Bolm, C., Legros, J., Le Paih, J., & Zani, L. (2004). Iron-catalyzed reactions in organic synthesis. *Chemical Reviews*, 104(12), 6217-6254.
65. Knölker, H. J., Goesmann, H., & Klaus, R. (1999). A Novel Method for the Demetalation of Tricarbonyliron–Diene Complexes by a Photolytically Induced Ligand Exchange Reaction with Acetonitrile. *Angewandte Chemie International Edition*, 38(5), 702-705.
66. Knölker, H. J., Baum, E., Goesmann, H., & Klaus, R. (1999). Demetalation of Tricarbonyl (cyclopentadienone) iron Complexes Initiated by a Ligand Exchange Reaction with NaOH—X-Ray

- Analysis of a Complex with Nearly Square-Planar Coordinated Sodium. *Angewandte Chemie International Edition*, 38(13-14), 2064-2066.
67. Nahon, L., de Oliveira, N., Garcia, G. A., Gil, J. F., Pilette, B., Marcouille, O., *et al.* (2012). DESIRS: a state-of-the-art VUV beamline featuring high resolution and variable polarization for spectroscopy and dichroism at SOLEIL. *Journal of Synchrotron Radiation*, 19(Pt 4), 508-520.
  68. Garcia, G., Cunha de Miranda, B., Tia, M., Daly, S., & Nahon, L. (2013). DELICIOUS III: A multipurpose double imaging particle coincidence spectrometer for gas phase vacuum ultraviolet photodynamics studies. *Review of Scientific Instruments*, 84(5), 053112.
  69. Russell, E. M., Cudjoe, E., Mastromatteo, M. E., Kercher, J. P., Sztaray, B., & Bodi, A. (2013). From iron pentacarbonyl to the iron ion by imaging photoelectron photoion coincidence. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(22), 4556-4563.
  70. Baer, T., & Tuckett, R. P. (2017). Advances in threshold photoelectron spectroscopy (TPES) and threshold photoelectron photoion coincidence (TPEPICO). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(15), 9698-9723.
  71. Shafizadeh, N., Boyé-Péronne, S., Soorkia, S., de Miranda, B. K. C., Garcia, G. A., Nahon, L., *et al.* (2018). The surprisingly high ligation energy of CO to ruthenium porphyrins. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(17), 11730-11739.
  72. Baer, T., Hase, W. L., & William, L. (1996). *Unimolecular reaction dynamics: theory and experiments* (Vol. 31): Oxford University Press on Demand.
  73. Kassel, L. S. (2002). Studies in homogeneous gas reactions. II. Introduction of quantum theory. *Journal of Physical Chemistry*, 32(7), 1065-1079.
  74. Marcus, R. A. (1952). Unimolecular dissociations and free radical recombination reactions. *Journal of Chemical Physics*, 20(3), 359-364.
  75. Marcus, R. A., & Rice, O. (1951). The Kinetics of the Recombination of Methyl Radicals and Iodine Atoms. *Journal of Physical Chemistry*, 55(6), 894-908.
  76. Moon, J. H., Oh, J. Y., & Kim, M. S. (2006). A systematic and efficient method to estimate the vibrational frequencies of linear peptide and protein ions with any amino acid sequence for the calculation of Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus rate constant. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 17(12), 1749-1757.
  77. Rice, O. K., & Ramsperger, H. C. (1928). Theories of unimolecular gas reactions at low pressures. II. *Journal of the American Chemical Society*, 50(3), 617-620.
  78. Drahos, L., & Vékey, K. (2001). MassKinetics: a theoretical model of mass spectra incorporating physical processes, reaction kinetics and mathematical descriptions. *Journal of Mass Spectrometry*, 36(3), 237-263.
  79. Bertrand, B., & Casini, A. (2014). A golden future in medicinal inorganic chemistry: the promise of anticancer gold organometallic compounds. *Dalton Transactions*, 43(11), 4209-4219.
  80. Ichou, F., Schwarzenberg, A., Lesage, D., Alves, S., Junot, C., Machuron-Mandard, X., *et al.* (2014). Comparison of the activation time effects and the internal energy distributions for the CID, PQD and HCD excitation modes. *Journal of Mass Spectrometry*, 49(6), 498-508.
  81. Olsen, J. V., Macek, B., Lange, O., Makarov, A., Horning, S., & Mann, M. (2007). Higher-energy C-trap dissociation for peptide modification analysis. *Nature methods*, 4(9), 709-712.
  82. Yang, Y., Bai, B., Jin, M., Xu, Z., Zhang, J., Li, W., *et al.* (2016). Fluorescent imaging of Au<sup>3+</sup> in living cells with two new high selective Au<sup>3+</sup> probes. *Biosensors and Bioelectronics*, 86, 939-943.
  83. Vidal, C., Tomás-Gamasa, M., Destito, P., López, F., & Mascareñas, J. L. (2018). Concurrent and orthogonal gold (I) and ruthenium (II) catalysis inside living cells. *Nature communications*, 9(1), 1913.
  84. Atkins, P. W., & Friedman, R. S. (2011). *Molecular quantum mechanics*: Oxford university press.
  85. Condon, E. (1926). A theory of intensity distribution in band systems. *Physical Review*, 28(6), 1182.
  86. Ellis, A. M., Fehér, M., & Wright, T. G. (2005). *Electronic and photoelectron spectroscopy: fundamentals and case studies*: Cambridge University Press.
  87. Synchrotron SOLEIL (<https://www.synchrotron-soleil.fr/fr>). (© 2017 SOLEIL Synchrotron).
  88. Mercier, B., Compin, M., Prevost, C., Bellec, G., Thissen, R., Dutuit, O., *et al.* (2000). Experimental and theoretical study of a differentially pumped absorption gas cell used as a low energy-pass filter in the vacuum ultraviolet photon energy range. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 18(5), 2533-2541.

89. Richard-Viard, M., Delboulbe, A., & Vervloet, M. (1996). Experimental study of the dissociation of selected internal energy ions produced in low quantities: application to N<sub>2</sub>O<sup>+</sup> ions in the Franck-Condon gap and to small ionic water clusters. *Chemical Physics*, 209(2-3), 159-167.
90. Tang, X., Garcia, G. A., Gil, J.-F., & Nahon, L. (2015). Vacuum upgrade and enhanced performances of the double imaging electron/ion coincidence end-station at the vacuum ultraviolet beamline DESIRS. *Review of Scientific Instruments*, 86(12), 123108.
91. Garcia, G. A., Tang, X., Gil, J.-F., Nahon, L., Ward, M., Batut, S., *et al.* (2015). Synchrotron-based double imaging photoelectron/photoion coincidence spectroscopy of radicals produced in a flow tube: OH and OD. *The Journal of chemical physics*, 142(16), 164201.
92. Miller, D. R. (1988). Free jet sources. *Atomic and molecular beam methods*, 1, 14-53.
93. Gaie-Levrel, F., Garcia, G. A., Schwell, M., & Nahon, L. (2011). VUV state-selected photoionization of thermally-desorbed biomolecules by coupling an aerosol source to an imaging photoelectron/photoion coincidence spectrometer: case of the amino acids tryptophan and phenylalanine. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(15), 7024-7036.
94. Mysak, E. R., Wilson, K. R., Jimenez-Cruz, M., Ahmed, M., & Baer, T. (2005). Synchrotron radiation based aerosol time-of-flight mass spectrometry for organic constituents. *Analytical Chemistry*, 77(18), 5953-5960.
95. Wilson, K. R., Jimenez-Cruz, M., Nicolas, C., Belau, L., Leone, S. R., & Ahmed, M. (2006). Thermal Vaporization of Biological Nanoparticles: Fragment-Free Vacuum Ultraviolet Photoionization Mass Spectra of Tryptophan, Phenylalanine– Glycine– Glycine, and  $\beta$ -Carotene. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(6), 2106-2113.
96. Hadidi, R., Božanić, D. K., Ganjitar, H., Garcia, G. A., Powis, I., & Nahon, L. (2021). Conformer-dependent vacuum ultraviolet photodynamics and chiral asymmetries in pure enantiomers of gas phase proline. *Communications Chemistry*, 4(1), 1-14.
97. Tia, M., Cunha de Miranda, B., Daly, S., Gaie-Levrel, F., Garcia, G. A., Nahon, L., *et al.* (2014). VUV photodynamics and chiral asymmetry in the photoionization of gas phase alanine enantiomers. *Journal of Physical Chemistry A*, 118(15), 2765-2779.
98. Božanić, D. a. K., Garcia, G. A., Sublemontier, O., Pajović, J., Djoković, V., & Nahon, L. (2020). Velocity Map imaging VUV angle-resolved photoemission on isolated nanosystems: case of gold nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, 124(44), 24500-24512.
99. Wiley, W., & McLaren, I. H. (1955). Time-of-flight mass spectrometer with improved resolution. *Review of Scientific Instruments*, 26(12), 1150-1157.
100. Whitaker, B. J. (2003). *Imaging in molecular dynamics: technology and applications*: Cambridge university press.
101. Eppink, A. T., & Parker, D. H. (1997). Velocity map imaging of ions and electrons using electrostatic lenses: Application in photoelectron and photofragment ion imaging of molecular oxygen. *Review of Scientific Instruments*, 68(9), 3477-3484.
102. Garcia, G. A., Nahon, L., Harding, C. J., Mikajlo, E. A., & Powis, I. (2005). A refocusing modified velocity map imaging electron/ion spectrometer adapted to synchrotron radiation studies. *Review of Scientific Instruments*, 76(5), 053302.
103. Tang, X., Lin, X., Zhang, W., Garcia, G. A., & Nahon, L. (2016). Double imaging photoelectron photoion coincidence sheds new light on the dissociation of energy-selected CH<sub>3</sub> Cl<sup>+</sup> ions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(34), 23923-23931.
104. WaveMetrics, Logiciel scientifique de graphique et d'analyse de données pour scientifiques et ingénieurs (<https://www.wavemetrics.com>).
105. Whitaker, B. J. (2001). Image reconstruction: the Abel transform: ACS Publications.
106. Dribinski, V., Ossadtchi, A., Mandelshtam, V. A., & Reisler, H. (2002). Reconstruction of Abel-transformable images: The Gaussian basis-set expansion Abel transform method. *Review of Scientific Instruments*, 73(7), 2634-2642.
107. Garcia, G. A., Nahon, L., & Powis, I. (2004). Two-dimensional charged particle image inversion using a polar basis function expansion. *Review of Scientific Instruments*, 75(11), 4989-4996.
108. Ayari, T., Desouter-Lecomte, M., Linguerri, R., Garcia, G., Nahon, L., Ben Houria, A., *et al.* (2020). State-to-state dissociative photoionization of molecular nitrogen: the full story. *Advances in Physics: X*, 5(1), 1831955.

109. Stert, V., Radloff, W., Schulz, C. P., & Hertel, I. V. (1999). Ultrafast photoelectron spectroscopy: Femtosecond pump-probe coincidence detection of ammonia cluster ions and electrons. *The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 5, 97-106.
110. Fischer, I., & Pratt, S. T. (2022). Photoelectron spectroscopy in molecular physical chemistry. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 24(4), 1944-1959.
111. Harper, O. J., Chen, N. L., Boyé-Péronne, S., & Gans, B. (2022). Pulsed-ramped-field-ionization zero-kinetic-energy photoelectron spectroscopy: a methodological advance. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 24(5), 2777-2784.
112. Jarvis, G., Shiell, R., Hepburn, J., Song, Y., & Ng, C. (2000). Pulsed field ionization-photoion spectroscopy using two-bunch synchrotron radiation: Time-of-flight selection scheme. *Review of Scientific Instruments*, 71(3), 1325-1331.
113. Muller-Dethlefs, K., & Schlag, E. W. (1991). High-resolution zero kinetic energy (ZEKE) photoelectron spectroscopy of molecular systems. *Annual Review of Physical Chemistry*, 42(1), 109-136.
114. Sztáray, B., & Baer, T. (2003). Suppression of hot electrons in threshold photoelectron photoion coincidence spectroscopy using velocity focusing optics. *Review of Scientific Instruments*, 74(8), 3763-3768.
115. Garcia, G. A., Soldi-Lose, H., & Nahon, L. (2009). A versatile electron-ion coincidence spectrometer for photoelectron momentum imaging and threshold spectroscopy on mass selected ions using synchrotron radiation. *Review of Scientific Instruments*, 80(2), 023102.
116. Bodi, A., Hemberger, P., Gerber, T., & Sztáray, B. (2012). A new double imaging velocity focusing coincidence experiment: i2PEPICO. *Review of Scientific Instruments*, 83(8), 083105.
117. Pouilly, J., Schermann, J., Nieuwjaer, N., Lecomte, F., Gregoire, G., Desfrancois, C., *et al.* (2010). Photoionization of 2-pyridone and 2-hydroxypyridine. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(14), 3566-3572.
118. Sztáray, B., Bodi, A., & Baer, T. (2010). Modeling unimolecular reactions in photoelectron photoion coincidence experiments. *Journal of Mass Spectrometry*, 45(11), 1233-1245.
119. De Hoffmann, E., & Stroobant, V. (2007). *Mass spectrometry: principles and applications*: John Wiley & Sons.
120. Dole, M., Mack, L. L., Hines, R. L., Mobley, R. C., Ferguson, L. D., & Alice, M. B. (1968). Molecular beams of macroions. *Journal of Chemical Physics*, 49(5), 2240-2249.
121. El-Aneed, A., Cohen, A., & Banoub, J. (2009). Mass spectrometry, review of the basics: electrospray, MALDI, and commonly used mass analyzers. *Applied Spectroscopy Reviews*, 44(3), 210-230.
122. Iribarne, J., & Thomson, B. (1976). On the evaporation of small ions from charged droplets. *Journal of Chemical Physics*, 64(6), 2287-2294.
123. Banerjee, S., & Mazumdar, S. (2012). Electrospray ionization mass spectrometry: a technique to access the information beyond the molecular weight of the analyte. *International journal of analytical chemistry*, 2012.
124. Paul, W. (1990). Electromagnetic traps for charged and neutral particles. *Reviews of modern physics*, 62(3), 531.
125. Schwartz, J. C., Senko, M. W., & Syka, J. E. (2002). A two-dimensional quadrupole ion trap mass spectrometer. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 13(6), 659-669.
126. Kingdon, K. (1923). A method for the neutralization of electron space charge by positive ionization at very low gas pressures. *Physical Review*, 21(4), 408.
127. Makarov, A. (2000). Electrostatic axially harmonic orbital trapping: a high-performance technique of mass analysis. *Analytical Chemistry*, 72(6), 1156-1162.
128. Thermo Fisher Scientific (<https://www.thermofisher.com/fr/fr/home.html>). (© 2006-2023 Thermo Fisher Scientific).
129. Gabelica, V., & Marklund, E. (2018). Fundamentals of ion mobility spectrometry. *Current Opinion in Chemical Biology*, 42, 51-59.
130. Eiceman, G. A., & Karpas, Z. (2005). *Ion mobility spectrometry*: CRC press.
131. Dodds, J. N., & Baker, E. S. (2019). Ion mobility spectrometry: fundamental concepts, instrumentation, applications, and the road ahead. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 30(11), 2185-2195.
132. Mason, E. A., & Schamp Jr, H. W. (1958). Mobility of gaseous ions in weak electric fields. *Annals of physics*, 4(3), 233-270.



133. Dossmann, H., Schwarzenberg, A., Lesage, D., Pérot-Taillandier, M., Afonso, C., Cunha de Miranda, B., *et al.* (2014). Vacuum Ultraviolet Photoionization Study of Gas Phase Vitamins A and B1 Using Aerosol Thermodesorption and Synchrotron Radiation. *Journal of Physical Chemistry A*, *118*(47), 11185-11192.
134. Fermi, E. (1927). Statistical method to determine some properties of atoms. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, *6*(602-607), 5.
135. Thomas, L. (1927). The effect of the orbital velocity of the electrons in heavy atoms on their stopping of  $\alpha$ -particles. Paper presented at the Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society.
136. Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, *136*(3B), B864.
137. Sham, L. J., & Kohn, W. (1966). One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas. *Physical Review*, *145*(2), 561.
138. Frisch, M., Trucks, G., Schlegel, H., Scuseria, G., Robb, M., Cheeseman, J., *et al.* (2013). Gaussian 09, Version D. 01; Software for Calculation; Gaussian. *Inc.: Wallingford, CT, USA*.
139. Frisch, M. J., Trucks, G., Schlegel, H., Scuseria, G., Robb, M., Cheeseman, J., *et al.* (2019). Fox, D. J. Gaussian 16, Revision C.01.
140. Dennington, R., Keith, T. A., & Millam, J. M. (2016). GaussView 6.0. 16. *Semichem Inc.: Shawnee Mission, KS, USA*.
141. Zhurko, G. (2019). Chemcraft-graphical program for visualization of quantum chemistry computations, Version 1.8. *Ivanovo. Available online at: <https://chemcraftprog.com>*.
142. Adamo, C., & Barone, V. (1999). Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *The Journal of chemical physics*, *110*(13), 6158-6170.
143. Perdew, J. P., Ernzerhof, M., & Burke, K. (1996). Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *The Journal of chemical physics*, *105*(22), 9982-9985.
144. Andrae, D., Haeussermann, U., Dolg, M., Stoll, H., & Preuss, H. (1990). Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements. *Theoretica chimica acta*, *77*, 123-141.
145. Roşca, D.-A., Fernandez-Cestau, J., Morris, J., Wright, J. A., & Bochmann, M. (2015). Gold (III)-CO and gold (III)-CO<sub>2</sub> complexes and their role in the water-gas shift reaction. *Science Advances*, *1*(9), e1500761.
146. Dahmani, R., Yaghlane, S. B., Boughdiri, S., Al-Mogren, M. M., Prakash, M., & Hochlaf, M. (2018). Insights on the interaction of Zn<sup>2+</sup> cation with triazoles: Structures, bonding, electronic excitation and applications. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *193*, 375-384.
147. Koopmans, T. (1934). Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms. *physica*, *1*(1-6), 104-113.
148. Tsuneda, T., Song, J.-W., Suzuki, S., & Hirao, K. (2010). On Koopmans' theorem in density functional theory. *The Journal of chemical physics*, *133*(17), 174101.
149. Luo, J., Xue, Z. Q., Liu, W. M., Wu, J. L., & Yang, Z. Q. (2006). Koopmans' theorem for large molecular systems within density functional theory. *The Journal of Physical Chemistry A*, *110*(43), 12005-12009.
150. Zhang, G., & Musgrave, C. B. (2007). Comparison of DFT methods for molecular orbital eigenvalue calculations. *Journal of Physical Chemistry A*, *111*(8), 1554-1561.
151. Zhan, C.-G., Nichols, J. A., & Dixon, D. A. (2003). Ionization potential, electron affinity, electronegativity, hardness, and electron excitation energy: molecular properties from density functional theory orbital energies. *Journal of Physical Chemistry A*, *107*(20), 4184-4195.
152. Gengeliczki, Z., Pongor, C. I., & Sztáray, B. (2006). Assigning photoelectron spectra of transition metal organometallic complexes on the basis of Kohn–Sham orbital energies. *Organometallics*, *25*(10), 2553-2560.
153. Rodriguez, J., Vesseur, D., Tabey, A., Mallet-Ladeira, S., Miqueu, K., & Bourissou, D. (2022). Au (i)/Au (iii) catalytic allylation involving  $\pi$ -allyl Au (iii) complexes. *ACS catalysis*, *12*(2), 993-1003.
154. Rigoulet, M., Miqueu, K., & Bourissou, D. (2022). Mechanistic Insights about the Ligand-Enabled Oxyarylation/vinylation of Alkenes via Au (I)/Au (III) Catalysis. *Chemistry—A European Journal*, *28*(60), e202202110.
155. Ehlers, A., Böhme, M., Dapprich, S., Gobbi, A., Höllwarth, A., Jonas, V., *et al.* (1993). A set of f-polarization functions for pseudo-potential basis sets of the transition metals Sc-Cu, Y-Ag and La-Au. *Chemical Physics Letters*, *208*(1-2), 111-114.

156. Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., & Krieg, H. (2010). A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of chemical physics*, 132(15), 154104.
157. Rocchigiani, L., & Bochmann, M. (2020). Recent advances in gold (III) chemistry: structure, bonding, reactivity, and role in homogeneous catalysis. *Chemical Reviews*, 121(14), 8364-8451.
158. Chambrier, I., Rocchigiani, L., Hughes, D. L., Budzelaar, P. M., & Bochmann, M. (2018). Thermally Stable Gold(III) Alkene and Alkyne Complexes: Synthesis, Structures, and Assessment of the trans-Influence on Gold-Ligand Bond Enthalpies. *Chemistry—A European Journal*, 24(44), 11467-11474.
159. Peterson, K. A., & Puzarini, C. (2005). Systematically convergent basis sets for transition metals. II. Pseudopotential-based correlation consistent basis sets for the group 11 (Cu, Ag, Au) and 12 (Zn, Cd, Hg) elements. *Theoretical Chemistry Accounts*, 114, 283-296.
160. Bakowies, D., & von Lilienfeld, O. A. (2021). Density functional geometries and zero-point energies in ab initio thermochemical treatments of compounds with first-row atoms (H, C, N, O, F). *Journal of chemical theory and computation*, 17(8), 4872-4890.
161. Raju, R. K., Bengali, A. A., & Brothers, E. N. (2016). A unified set of experimental organometallic data used to evaluate modern theoretical methods. *Dalton Transactions*, 45(35), 13766-13778.
162. Boys, S. F., & Bernardi, F. (1970). The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Molecular Physics*, 19(4), 553-566.
163. Simon, S., Duran, M., & Dannenberg, J. (1996). How does basis set superposition error change the potential surfaces for hydrogen-bonded dimers? *The Journal of chemical physics*, 105(24), 11024-11031.
164. Te Velde, G. t., Bickelhaupt, F. M., Baerends, E. J., Fonseca Guerra, C., van Gisbergen, S. J., Snijders, J. G., *et al.* (2001). Chemistry with ADF. *Journal of Computational Chemistry*, 22(9), 931-967.
165. Van Lenthe, E., Ehlers, A., & Baerends, E.-J. (1999). Geometry optimizations in the zero order regular approximation for relativistic effects. *Journal of Chemical Physics*, 110(18), 8943-8953.
166. Kitaura, K., & Morokuma, K. (1976). A new energy decomposition scheme for molecular interactions within the Hartree-Fock approximation. *International Journal of Quantum Chemistry*, 10(2), 325-340.
167. Ziegler, T., & Rauk, A. (1979). A theoretical study of the ethylene-metal bond in complexes between copper (1+), silver (1+), gold (1+), platinum (0) or platinum (2+) and ethylene, based on the Hartree-Fock-Slater transition-state method. *Inorganic Chemistry*, 18(6), 1558-1565.
168. Ehlers, A. W., Dapprich, S., Vydroshchikov, S. F., & Frenking, G. (1996). Structure and Bonding of the Transition-Metal Carbonyl Complexes M(CO)<sub>5</sub>L (M= Cr, Mo, W) and M(CO)<sub>3</sub>L (M= Ni, Pd, Pt; L= CO, SiO, CS, N<sub>2</sub>, NO<sup>+</sup>, CN<sup>-</sup>, NC<sup>-</sup>, HCCH, CCH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>). *Organometallics*, 15(1), 105-117.
169. Frenking, G., & Froehlich, N. (2000). The nature of the bonding in transition-metal compounds. *Chemical Reviews*, 100(2), 717-774.
170. Mitoraj, M., & Michalak, A. (2007). Natural orbitals for chemical valence as descriptors of chemical bonding in transition metal complexes. *Journal of Molecular Modeling*, 13(2), 347-355.
171. Mitoraj, M. P., Michalak, A., & Ziegler, T. (2009). A combined charge and energy decomposition scheme for bond analysis. *Journal of chemical theory and computation*, 5(4), 962-975.
172. Zhao, L., von Hopffgarten, M., Andrada, D. M., & Frenking, G. (2018). Energy decomposition analysis. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 8(3), e1345.
173. Lindemann, F. A., Arrhenius, S., Langmuir, I., Dhar, N., Perrin, J., & Lewis, W. M. (1922). Discussion on "the radiation theory of chemical action". *Transactions of the Faraday Society*, 17, 598-606.
174. Hinshelwood, C. N. (1926). On the theory of unimolecular reactions. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 113(763), 230-233.
175. Baercor, T., & Mayerfn, P. M. (1997). Statistical Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus quasiequilibrium theory calculations in mass spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 8(2), 103-115.
176. Derrick, P., Lloyd, P., & Christie, J. (1995). Physical chemistry of ion reactions in advanced mass spectrometry, vol. 13: Wiley: Chichester, UK.
177. Rodgers, M., Ervin, K. M., & Armentrout, P. B. (1997). Statistical modeling of collision-induced dissociation thresholds. *Journal of Chemical Physics*, 106(11), 4499-4508.
178. Sleno, L., & Volmer, D. A. (2004). Ion activation methods for tandem mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry*, 39(10), 1091-1112.
179. Robinson, P., & Holbrook, K. Unimolecular reactions, ISBN 6: Wiley-Interscience, London, (September 1972).



180. Vékey, K. (1996). Internal energy effects in mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry*, 31(5), 445-463.
181. Lifshitz, C. (2002). Kinetic shifts. *European Journal of Mass Spectrometry*, 8(2), 85-98.
182. Lifshitz, C. (1982). Time-resolved appearance energies, breakdown graphs, and mass spectra: The elusive "kinetic shift". *Mass Spectrometry Reviews*, 1(4), 309-348.
183. Naban-Maillet, J., Lesage, D., Bossée, A., Gimbert, Y., Sztáray, J., Vékey, K., *et al.* (2005). Internal energy distribution in electrospray ionization. *Journal of Mass Spectrometry*, 40(1), 1-8.
184. Pak, A., Lesage, D., Gimbert, Y., Vékey, K., & Tabet, J. C. (2008). Internal energy distribution of peptides in electrospray ionization: ESI and collision-induced dissociation spectra calculation. *Journal of Mass Spectrometry*, 43(4), 447-455.
185. Ichou, F., Lesage, D., Machuron-Mandard, X., Junot, C., Cole, R. B., & Tabet, J. C. (2013). Collision cell pressure effect on CID spectra pattern using triple quadrupole instruments: a RRKM modeling. *Journal of Mass Spectrometry*, 48(2), 179-186.
186. Bayat, P., Gatineau, D., Lesage, D., Martinez, A., & Cole, R. B. (2022). Benchmarking higher energy collision dissociation (HCD) by investigation of binding energies of gas-phase host-guest complexes of hemicryptophane cages. *Journal of Mass Spectrometry*, 57(9), e4879.
187. Nagy, T., Kuki, Á., Antal, B., Nagy, L., Purgel, M., Sipos, A., *et al.* (2015). Chiral differentiation of the noscapine and hydrastine stereoisomers by electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry*, 50(1), 240-246.
188. Kertesz, T. M., Hall, L. H., Hill, D. W., & Grant, D. F. (2009). CE 50: Quantifying collision induced dissociation energy for small molecule characterization and identification. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 20, 1759-1767.
189. Quintard, A., & Rodriguez, J. (2014). Iron cyclopentadienone complexes: discovery, properties, and catalytic reactivity. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(16), 4044-4055.
190. Lator, A., Gaillard, S., Poater, A., & Renaud, J.-L. (2018). Well-defined phosphine-free iron-catalyzed N-ethylation and N-methylation of amines with ethanol and methanol. *Organic Letters*, 20(19), 5985-5990.
191. Jami-Alahmadi, Y., & Fridgen, T. D. (2018). Distinguishing complexes of isomeric peptides: Structures, energetic, and reactions of sodium cation-coordinated ProLeu or LeuPro trimers in the gas phase. *International Journal of Mass Spectrometry*, 429, 136-141.
192. Jockusch, R. A., & Williams, E. R. (1998). Binding energies of proton-bound dimers of imidazole and n-acetylalanine methyl ester obtained by blackbody infrared radiative dissociation. *Journal of Physical Chemistry A*, 102(24), 4543-4550.
193. Price, W. D., & Williams, E. R. (1997). Activation of peptide ions by blackbody radiation: factors that lead to dissociation kinetics in the rapid energy exchange limit. *The Journal of Physical Chemistry A*, 101(47), 8844-8852.
194. Schnier, P. D., Price, W. D., Strittmatter, E. F., & Williams, E. R. (1997). Dissociation energetics and mechanisms of leucine enkephalin (M+ H)+ and (2M+ X)+ ions (X= H, Li, Na, K, and Rb) measured by blackbody infrared radiative dissociation. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 8(8), 771-780.
195. Adamo, C., & Barone, V. (1999). Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *Journal of Chemical Physics*, 110(13), 6158-6170.
196. Schäfer, A., Huber, C., & Ahlrichs, R. (1994). Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr. *Journal of Chemical Physics*, 100(8), 5829-5835.
197. Rohrdanz, M. A., Martins, K. M., & Herbert, J. M. (2009). A long-range-corrected density functional that performs well for both ground-state properties and time-dependent density functional theory excitation energies, including charge-transfer excited states. *Journal of Chemical Physics*, 130(5), 054112.
198. Ziegler, T., & Rauk, A. (1977). On the calculation of bonding energies by the Hartree Fock Slater method. *Theoretica chimica acta*, 46(1), 1-10.
199. Frenking, G., Fernández, I., Holzmann, N., Pan, S., Krossing, I., & Zhou, M. (2021). Metal-CO bonding in mononuclear transition metal carbonyl complexes. *JACS Au*, 1(5), 623-645.
200. Chi, C., Pan, S., Meng, L., Luo, M., Zhao, L., Zhou, M., *et al.* (2019). Alkali metal covalent bonding in nickel carbonyl complexes ENi(CO)3<sup>-</sup>. *Angewandte Chemie*, 131(6), 1746-1752.
201. Bodí, A., Hafliðason, A., & Kvaran, Á. (2023). Branching ratios in the dissociative photoionization of iodomethane by photoelectron photoion coincidence. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 25(10), 7383-7393.

202. Sztáray, B., & Baer, T. (2002). Consecutive and parallel dissociation of energy-selected Co (CO) 3NO<sup>+</sup> ions. *Journal of Physical Chemistry A*, 106(35), 8046-8053.
203. Bettoni, L., Seck, C., Mbaye, M. D., Gaillard, S., & Renaud, J.-L. (2019). Iron-Catalyzed Tandem Three-Component Alkylation: Access to  $\alpha$ -Methylated Substituted Ketones. *Organic Letters*, 21(9), 3057-3061.
204. Bütikofer, A., & Chen, P. (2022). Cyclopentadienone Iron Complex-Catalyzed Hydrogenation of Ketones: An Operando Spectrometric Study Using Pressurized Sample Infusion-Electrospray Ionization-Mass Spectrometry. *Organometallics*, 41(16), 2349-2364.
205. Gimferrer, M., Joly, N., Escayola, S., Vinas, E., Gaillard, S., Sola, M., *et al.* (2022). Knölker Iron Catalysts for Hydrogenation Revisited: A Nonspectator Solvent and Fine-Tuning. *Organometallics*, 41(10), 1204-1215.
206. Essery, J., & Schofield, K. (1961). 769. The influence of steric factors on the properties of 4-aminopyridine derivatives. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 3939-3953.
207. Clarke, K., & Rothwell, K. (1960). 377. A kinetic study of the effect of substituents on the rate of formation of alkylpyridinium halides in nitromethane solution. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1885-1895.
208. Sigel, H., Wynberg, H., Van Bergen, T., & Kahmann, K. (1972). Acidity Constants of the Thienyl- and Phenyl-Pyridines and Stability Constants of the Corresponding Copper (II) 1: 1 Complexes. *Helvetica Chimica Acta*, 55(2), 610-613.
209. Tehan, B. G., Lloyd, E. J., Wong, M. G., Pitt, W. R., Gancia, E., & Manallack, D. T. (2002). Estimation of pKa Using Semiempirical Molecular Orbital Methods. Part 2: Application to Amines, Anilines and Various Nitrogen Containing Heterocyclic Compounds. *Quantitative Structure-Activity Relationships*, 21(5), 473-485.
210. Estimation from SciFinder (<https://Scifinder-n.Cas.Org/>) obtained from calculation using Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V11.02 ((© 1994-2023 ACD/Labs).).
211. Bourehil, L., Soep, C., Seng, S., Dutrannoy, S., Igoudjil, S., Forté, J., *et al.* (2023). Bond dissociation energies to probe pyridines electronic effects on organogold(III) complexes: from methodological developments to application in  $\pi$ -backdonation investigation and catalysis *Inorganic Chemistry Communications*(submitted).
212. See, R. F., & Kozina, D. (2013). Quantification of the trans influence in d8 square planar and d6 octahedral complexes: a database study. *Journal of Coordination Chemistry*, 66(3), 490-500.
213. Pazderski, L., Toušek, J., Sitkowski, J., Maliňáková, K., Kozerski, L., & Szlyk, E. (2009). Experimental and quantum-chemical studies of <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and <sup>15</sup>N NMR coordination shifts in Au (III), Pd (II) and Pt (II) chloride complexes with picolines. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 47(3), 228-238.
214. Gatineau, D., Dossmann, H., Clavier, H., Memboeuf, A., Drahos, L., Gimbert, Y., *et al.* (2021). Ligand effects in gold-carbonyl complexes: evaluation of the bond dissociation energies using blackbody infrared radiative dissociation. *International Journal of Mass Spectrometry*, 463, 116545.
215. Bayat, P., Gatineau, D., Lesage, D., Marhabaie, S., Martinez, A., & Cole, R. B. (2019). Investigation of activation energies for dissociation of host-guest complexes in the gas phase using low-energy collision induced dissociation. *Journal of Mass Spectrometry*, 54(5), 437-448.
216. Muntean, F., & Armentrout, P. (2001). Guided ion beam study of collision-induced dissociation dynamics: integral and differential cross sections. *The Journal of chemical physics*, 115(3), 1213-1228.
217. Benitez, D., Shapiro, N. D., Tkatchouk, E., Wang, Y., Goddard III, W. A., & Toste, F. D. (2009). A bonding model for gold (I) carbene complexes. *Nature Chemistry*, 1(6), 482-486.
218. Echavarren, A. M. (2009). Gold catalysis: Carbene or cation? *Nature Chemistry*, 1(6), 431.
219. Bistoni, G., Belpassi, L., & Tarantelli, F. (2013). Disentanglement of donation and back-donation effects on experimental observables: A case study of gold-ethyne complexes. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(44), 11599-11602.
220. Hu, X., Castro-Rodriguez, I., Olsen, K., & Meyer, K. (2004). Group 11 metal complexes of N-heterocyclic carbene ligands: nature of the metal carbene bond. *Organometallics*, 23(4), 755-764.
221. Baker, M. V., Barnard, P. J., Berners-Price, S. J., Brayshaw, S. K., Hickey, J. L., Skelton, B. W., *et al.* (2006). Cationic, linear Au (I) N-heterocyclic carbene complexes: synthesis, structure and anti-mitochondrial activity. *Dalton Transactions*(30), 3708-3715.
222. Joost, M., Estévez, L., Mallet-Ladeira, S., Miqueu, K., Amgoune, A., & Bourissou, D. (2014). Enhanced  $\pi$ -Backdonation from Gold (I): Isolation of Original Carbonyl and Carbene Complexes. *Angewandte Chemie*, 126(52), 14740-14744.

223. Arita, S., Koike, T., Kayaki, Y., & Ikariya, T. (2008). Aerobic oxidative kinetic resolution of racemic secondary alcohols with chiral bifunctional amido complexes. *Angewandte Chemie*, 120(13), 2481-2483.
224. Raubenheimer, H. G., & Schmidbaur, H. (2012). Gold chemistry guided by the isolobality concept. *Organometallics*, 31(7), 2507-2522.
225. Gaggioli, C. A., Belpassi, L., Tarantelli, F., & Belanzoni, P. (2017). The gold (iii)–CO bond: a missing piece in the gold carbonyl complex landscape. *Chemical Communications*, 53(10), 1603-1606.
226. Sorbelli, D., Belpassi, L., Tarantelli, F., & Belanzoni, P. (2018). Ligand effect on bonding in gold (III) carbonyl complexes. *Inorganic Chemistry*, 57(10), 6161-6175.
227. Gregori, L., Sorbelli, D., Belpassi, L., Tarantelli, F., & Belanzoni, P. (2019). Alkyne activation with gold (III) complexes: a quantitative assessment of the ligand effect by charge-displacement analysis. *Inorganic Chemistry*, 58(5), 3115-3129.
228. Ahrens, A., Lustosa, D. M., Karger, L. F., Hoffmann, M., Rudolph, M., Dreuw, A., *et al.* (2021). Experimental and theoretical studies on gold (III) carbonyl complexes: reductive C, H- and C, C bond formation. *Dalton Transactions*, 50(25), 8752-8760.
229. Rocchigiani, L., Fernandez-Cestau, J., Agonigi, G., Chambrier, I., Budzelaar, P. H., & Bochmann, M. (2017). Gold (III) alkyne complexes: Bonding and reaction pathways. *Angewandte Chemie International Edition*, 56(44), 13861-13865.
230. Radenković, S., Antić, M., Savić, N. D., & Glišić, B. Đ. (2017). The nature of the Au–N bond in gold (III) complexes with aromatic nitrogen-containing heterocycles: The influence of Au (III) ions on the ligand aromaticity. *New Journal of Chemistry*, 41(21), 12407-12415.
231. Li, H., Shi, L., Sun, D.-e., Li, P., & Liu, Z. (2016). Fluorescence resonance energy transfer biosensor between upconverting nanoparticles and palladium nanoparticles for ultrasensitive CEA detection. *Biosensors and Bioelectronics*, 86, 791-798.

## Liste des abréviations

- A : facteur pré-exponentiel d'Arrhenius
- ALS : système de lentilles aérodynamiques
- BASEX : BAis Set EXpansion
- BD : diagramme de fragmentation (*Breakdown Diagram*)
- BDE : énergie de dissociation de liaison (*Bond Dissociation Energy*)
- BSSE : erreur de superposition des jeux de base
- CCS : section efficace de collision (*Collision Cross-Section*)
- CIS : états ioniques constants
- DCD : Dewar-Chatt-Duncanson
- DELICIOUS III (D3) : spectromètre à double imagerie à coïncidences d'électrons et d'ions
- DESIRS : Dichroïsme et Spectroscopie par Interaction avec le Rayonnement Synchrotron
- DFT : théorie de la fonctionnelle de la densité.
- $E_0$  : énergie critique
- $E_{app}$ , EA : énergie d'apparition
- EC : énergie cinétique
- $E_{coll}$  : énergie de collision
- EDA : analyse de décomposition de l'énergie
- EI : énergie d'ionisation
- $EI_{ad}$  : énergie d'ionisation adiabatique
- $E_{int}$  : énergie interne
- $EI_{vert}$  : énergie d'ionisation "verticale"
- ESI : source d'ionisation par électrospray (*Electrospray Source of Ionization*)
- Eta : efficacité de collision
- FFC : facteurs de Franck-Condon
- GGA : Generalized Gradient Approximation
- HCD : Dissociation par collision à haute énergie (*Higher-energy Collision Dissociation*)
- HOMO : orbitale moléculaire occupée la plus haute
- $h\nu$  : énergie du photon
- IR : spectroscopie infrarouge

- k (E) : constante de vitesse unimoléculaire
- KS : déplacement cinétique
- LTQ : piège à ion linéaire quadripolaire (*Linear ion Trap Quadrupole*)
- MCP : galettes de microcanaux
- Méta-GGA : méta Generalized Gradient Approximation
- MK : MassKinetics
- MO : orbitales moléculaires
- MS : spectrométrie de masse.
- MS-tandem : spectrométrie de masse par collisions
- NHC : carbènes N-hétérocycliques
- NOCV : orbitales naturelles pour la valence chimique
- NPs : nanoparticules
- pBASEX : polar Basis Set EXpansion
- PEPICO : Spectroscopie de coïncidence de photoélectrons et de photoions (*Photoelectron Photoion Coincidence spectroscopy*)
- PES : spectroscopie de photoélectrons
- PSD : détecteurs sensibles en position
- RF : tension radiofréquence
- RH : chauffage résistif
- RMN : la résonance magnétique nucléaire
- ROI : région d'intérêt
- RRKM : Rice–Ramsperger–Kassel–Marcus
- RS : rayonnement synchrotron
- SAPHIRS : Spectroscopie d'Aggrégats photoionisés par le Rayonnement Synchrotron
- SOLEIL : Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du Lure
- SPES : spectre de photoélectrons lents (*Slow Photoelectrons Spectra*)
- SY : rendement d'ion survivant (*Survival Yield*)
- T<sub>char</sub> : température caractéristique
- TD : thermodésorbiteur
- TDC : un convertisseur de temps numérique
- TEP : paramètre électronique de Tolman
- TOF : temps de vol

- TPEPICO : Spectroscopie de coïncidence de photoélectrons au seuil et de photoions (*Threshold Photoelectrons Photoions Coincidences*)
- TPES : spectre de photoélectrons de seuil (*Threshold Photoélectrons Spectra*)
- TS : état de transition (*transition state*)
- VMI : Imagerie par carte de vitesse (*Velocity-Map-Imaging*)
- VUV : domaine du vide ultra-violet
- WM-TOF : spectromètre à temps de vol de type Wiley-MacLare
- ZEKE : zéro énergie cinétique de l'électron (*zero electron kinetic energy*)
- $\Delta E_{\text{elect}}$  : énergie électrostatique
- $\Delta E_{\text{orb}}$  : énergie orbitale
- $\Delta E_{\text{pauli}}$  : énergie de répulsion de Pauli
- $\Delta S^\ddagger$  : entropie d'activation du système
- $\rho(E)$  : densité d'états

## Liste des schémas

<b>Schéma 1.1.</b> Interaction métal ligand telle que décrite par le modèle Dewar-Chat-Duncanson. <sup>8</sup> .....	5
<b>Schéma 1.2.</b> Mesure du TEP sur des complexes organométalliques de Ni. <sup>11</sup> .....	7
<b>Schéma 1.3.</b> Angle de Tolman ( $\theta$ ) <sup>23</sup> . (a) complexe avec ligand phosphine symétrique. (b) complexe avec ligand phosphine asymétrique. ....	9
<b>Schéma 1.4.</b> Effet de la densité électronique sur la RMN.....	10
<b>Schéma 1.5.</b> Évaluation du caractère donneur d'un ligand par le pK <sub>a</sub> .....	11
<b>Schéma 1.6.</b> Principe de la PES et MS-tandem. hv correspond à une ionisation par photon et ESI à une ionisation par source electrospray.....	12
<b>Schéma 1.7.</b> Structures des complexes LMo(CO) <sub>5</sub> étudiés. <sup>49</sup> .....	13
<b>Schéma 1.8.</b> Spectres de photoélectrons de complexes organométalliques de Mo permettant la distinction entre l'effet $\pi$ accepteur et $\sigma$ donneur. <sup>49</sup> .....	14
<b>Schéma 1.9.</b> Classement relatif des ligands carbène, phosphine et phosphite par mesure d'énergie de dissociation de liaison. <sup>51</sup> .....	15
<b>Schéma 1.10.</b> Formation de l'espèce active par la perte d'un CO et la rupture hétérolytique d'une molécule de dihydrogène. Le complexe de fer présenté correspond à celui de Knölker.....	18
<b>Schéma 1.11.</b> Cycle de Born-Haber à travers l'ionisation. ....	20
<b>Schéma 1.12.</b> Cycle catalytique proposé pour la réaction d'hydroarylation intramoléculaire <sup>82,83</sup> .....	21
<b>Schéma 4. 1.</b> Structure des cinq complexes organométalliques de fer (0) étudiés dans ce travail.....	87
<b>Schéma 5.1.</b> A) Structures des 33 complexes d'Au(III) étudiés. Le rendement de la réaction est indiqué entre parenthèses pour chaque substituant R. Les nombres sur la pyridine indiquent la position du H (2,6 = ortho ; 3,5 = méta et 4 = para). B) Classement des ligands pyridines libres selon leur valeur de pK <sub>a</sub> obtenus à partir de la littérature : pyridines a, e, k, <sup>206</sup> pyridines b, c, g, j, m, n, <sup>207</sup> pyridine d, <sup>208</sup> pyridines f, I, <sup>209</sup> pyridine h <sup>43</sup> et pyridine l. <sup>210</sup> .....	120
<b>Schéma 5.2.</b> Réaction de synthèse des complexes. ....	121

## Liste des figures

- Figure 2. 1.** Représentation schématique des courbes d'énergie potentielle d'une molécule neutre et de l'ion correspondant, illustrant le principe de Franck-Condon. Les bandes bleu résultent des facteurs Franck-Condon entre les différents états électroniques vibrationnels de la molécule neutre et de l'ion concerné.<sup>86</sup> .....27
- Figure 2. 2.** Courbes d'énergie potentielle d'une molécule diatomique AB dans son état fondamental et de son ion AB<sup>+</sup> dans son état fondamental. ....28
- Figure 2. 3.** Schéma des différents éléments du centre synchrotron SOLEIL, image tirée du site web de SOLEIL.<sup>87</sup> .....29
- Figure 2. 4.** Schéma de la ligne de lumière DESIRS montrant ses différents composants et ses branches, image tirée du site web de SOLEIL.<sup>87</sup> .....30
- Figure 2. 5.** Partie de l'onduleur (3 périodes sur 14) à polarisation variable HU640 (OPHELIE2). Trois jeux de bobines sont montrés : champ magnétique horizontal (verte) et verticaux (bleu/rouge) à déphasage variable. Les dimensions sont en mm. L'image est tirée de la référence.<sup>67</sup> .....31
- Figure 2. 6.** Plasma de gaz rare allumé par le faisceau de rayonnement synchrotron blanc de l'onduleur et observé dans la section centrale du filtre à gaz rempli de Xe à travers le hublot d'observation, image tirée de la référence.<sup>67</sup> .....32
- Figure 2. 7.** À gauche : photo de la station expérimentale SAPHIRS. À droite : schéma technique de la station expérimentale SAPHIRS contenant le spectromètre DELICIOUS III, image tirée de la référence.<sup>91</sup> Dans le cadre de cette étude, le tube à écoulement est remplacé par un four ou une lentille aérodynamique. ....34
- Figure 2. 8.** Gauche : Photo du four sous-vide installé dans la chambre de jet utilisant une bride de 250 mm, droite : photo du réservoir où l'échantillon est placé entre deux morceaux de laine de roche. ....34
- Figure 2. 9.** Dispositif expérimental montrant comment se fait le processus de vaporisation par TD, d'ionisation et de détection. ....36
- Figure 2. 10.** Image du TD inséré dans la chambre d'ionisation. ....38
- Figure 2. 11.** Courbe de calibration de température dans le TD ( $T^{\circ}_{TD} = K_0 + K_1(T^{\circ}_{Consigne}) + K_2(T^{\circ}_{Consigne})^2$ ). Le trait noir correspond à un polynôme d'ordre 2 dont les coefficients sont renseignés dans l'encadré. ....38
- Figure 2. 12.** Mapping 2D (mm<sup>2</sup>) obtenu à partir de la photoionisation de nanoparticules de tryptophane sans désorption thermique à 8 eV, pression du gaz porteur (N<sub>2</sub>) **1.3 bar**. Cette grille représente le signal de comptage des électrons. Le faisceau se propage perpendiculairement à la feuille. ....41
- Figure 2. 13.** Photographie du manipulateur XYZ du TD. ....42
- Figure 2. 14.** Image de photoélectrons 2D du tryptophane à 8 eV. Tension appliquée sur le TD = **-18 V**. Les projections sur les axes x et y montrent que l'image d'électrons est bien centrée. ....43
- Figure 2. 15.** Spectre de masse du tryptophane accumulé pendant 60 s à 8 eV d'énergie de photon avec des caches à 1 mm et des fentes à 200 μm. Repeller 500 V, T<sup>°</sup>(TD) = 300° C. ....43



**Figure 2. 16.** Schéma à échelle réduite du spectromètre DELICIOUS III et de la chaîne d'acquisition de données. Le côté rouge correspond au côté ionique et le bleu au côté électronique. La longueur totale du spectromètre mesurée entre les deux PSD est de 579 mm.<sup>68</sup> .....44

**Figure 2. 17.** Illustration de la projection  $p\ x, z$  d'une distribution  $s\ r, z$  de symétrie cylindrique sur un plan contenant l'axe de symétrie ( $z$ ). Chaque ligne de l'image ionique,  $p\ x, z$ , est la projection bidimensionnelle d'une coupe de  $s\ r, z$ . L'inversée d'Abel est utilisée pour récupérer la distribution dans l'espace  $s\ r, z$  à partir de la distribution mesurée dans l'espace  $p\ x, z$ . .....47

**Figure 2. 18.** (a) image de photoélectrons sélectionnée en masse et obtenue par photoionisation de  $N_2$  à  $h\nu = 19.5\ eV$  et  $V_{rep}=750\ V$ . b) image de photoélectrons inversée. c) spectre de photoélectrons sélectionné en masse, les flèches bleues relient les informations obtenues à celle de l'image b.<sup>90</sup> .....49

**Figure 2. 19.** a) Image d'ions obtenue après vaporisation par RH, le rectangle rouge montre la région d'intérêt (ROI) où se fait la sélection des ions provenant du faisceau moléculaire. b) Spectre de masse brut construit en utilisant tous les ions de l'image d'ion a), avec un pouvoir de résolution en  $m/z$  de 99. c) Spectre de masse construit en utilisant les ions sélectionnés par la ROI de l'image d'ion a) avec un pouvoir de résolution en  $m/z$  de 167. ....51

**Figure 2. 20.** a) Image d'ions obtenue après vaporisation par TD, le rectangle rouge montre la ROI où se fait la sélection des ions provenant du TD. b) Spectre de masse brut construit en utilisant tous les ions de l'image d'ion a) avec un pouvoir de résolution en  $m/z$  de 80. c) Spectre de masse construit en utilisant les ions sélectionnés par la ROI de l'image d'ion a) avec un pouvoir de résolution en  $m/z$  de 96. ....52

**Figure 2. 21.** Comparaison entre la spectroscopie photoélectronique de seuil (TPES) qui utilise le RS accordable (à gauche), et la spectroscopie photoélectronique (PES) qui utilise une lumière à énergie fixe (à droite).<sup>110</sup> .....53

**Figure 2. 22.** a) Matrice PES brute, le rectangle discontinu représente la région d'électrons lents sélectionnés. b) Matrice PES redressée pour rendre les lignes diagonales verticales, le rectangle discontinu représente la région d'électrons lents sélectionnés. c) TPES : intégration du nombre d'électrons de seuil sélectionnés par le rectangle en « a » dans la matrice PES non redressée. d) SPES : intégration du nombre d'électrons lents sélectionnés par le rectangle en « b » dans la matrice PES redressée. Le traitement SPES offre le meilleur compromis entre le rapport signal/bruit et la résolution par rapport au TPES. ....54

**Figure 2. 23.** Schéma général d'un spectromètre de masse.....56

**Figure 2. 24.** Représentation schématique du processus d'ionisation par électrospray, figure tirée de la référence.<sup>123</sup> .....58

**Figure 2. 25.** Conception de base d'un piège à ions linéaire, image prise de la référence.<sup>125</sup> .....59

**Figure 2. 26.** Mouvement des ions dans la cellule Orbitrap. Les trajectoires des ions sont représentées en rouge autour de l'électrode centrale. Les axes  $r$  et  $z$  représentent, respectivement l'axe radial et l'axe longitudinal.<sup>127</sup> .....60

**Figure 2. 27.** Illustration d'un Orbitrap commercialisé par ThermoFisher Scientific, modèle LTQ-Orbitrap XL (2005)<sup>128</sup>. A gauche, le schéma de construction depuis la source d'ionisation jusqu'à l'analyseur en masse. A droite, une photo de l'instrument complet. ....61

**Figure 3. 1.** Représentation schématique de coordonnées de réaction pour la dissociation d'un ion précurseur  $[AB^+]$  ayant une énergie totale de  $E$  et montrant une barrière  $[AB^+]^\#$ .  $E_0$  est l'énergie critique,

BDE est l'énergie de dissociation de la liaison AB. L'énergie en excès,  $E-E_0$ , est l'énergie disponible pour être statistiquement distribuée.<sup>175</sup> .....73

**Figure 3. 2.** Graphe montrant l'influence de la géométrie de l'état de transition sur les courbes de vitesse,  $k(E)$ , en fonction de l'énergie interne. La courbe bleue montre un état de transition « lâche » correspondant à une rupture simple (RS) et la courbe verte montre un état de transition « tendu » lié à une rupture avec réarrangement (RR). KS correspond au déplacement cinétique. ....75

**Figure 3. 3.** Influence du temps de résidence des ions dans le spectromètre (1  $\mu$ s et 1 ms) et du nombre de DOF de l'ion sur l'énergie d'apparition et le déplacement cinétique, en considérant une limite de détection typique de 1%. ....77

**Figure 3. 4.** Influence du nombre de DOF et de la température sur la distribution d'énergie interne. a) Distribution de l'énergie interne du système A (violet) et B (vert) à des températures égales et des DOF différents. b) Distribution de l'énergie interne du système A (même DOF) à deux températures : 260 K (rose) et 560 K (violet). Courbes obtenues par le logiciel *MassKinetics*. ....78

**Figure 3. 5.** Courbes de vitesse en rose et bleu et distribution d'énergie interne obtenues par le logiciel *MassKinetics* pour les systèmes A et B, en considérant une limite de détection typique de 1%. a) La courbe rouge représente la distribution d'énergie interne étroite du système B (DOF = 147) étudié par spectroscopie de photoélectrons et vaporisé par chauffage résistif (RH, 150 K). La courbe verte est une distribution d'énergie interne du même système mais vaporisé par thermodésorption d'aérosols (TD, 450 K). b) La courbe violette représente la distribution d'énergie interne initiale de type Maxwell-Boltzmann d'un système A (DOF = 288) obtenue par spectrométrie de masse HCD. La courbe jaune représente la population d'ions survivants (distribution troquée) suite à la décomposition après collision HCD. Les parties hachurées correspondent à la partie la plus énergétique de la population qui a subi la dissociation. ....79

**Figure 3. 6.** Courbes SY montrant l'influence de la température sur la courbe de rendement de l'ion précurseur (système B) vaporisé par RH et par TD. ....81

**Figure 4. 1.** SPES des complexes de fer enregistrés dans une gamme d'énergie allant de 6.5 eV à 11 eV. Les traits rouges représentent les énergies d'ionisation calculées des orbitales moléculaires des complexes. RH = vaporisation par chauffage résistif et TD = vaporisation thermodésorption d'aérosols. ....91

**Figure 4. 2.** Structures des deux premières orbitales moléculaires (HOMO et HOMO-1) des complexes  $\text{LFe}(\text{CO})_3$  obtenues au niveau de théorie LC- $\omega$ PBEh/Def2-TZVP. Valeur de l'isosurface : 0.08 a.u. ...93

**Figure 4. 3.** Valeurs des énergies de seuil d'apparition ( $E_{\text{ad,exp}}$ ) mesurées à partir de l'expérience en fonction des énergies d'ionisation adiabatique ( $E_{\text{ad,calc}}$ ) calculées. La ligne continue noire représente la diagonale et la ligne discontinue rouge représente la relation linéaire obtenue et montre un coefficient de corrélation de 0.964. ....95

**Figure 4. 4.** Matrice 2D du complexe  $\text{Fe}5^{+\bullet}$  et spectre de temps de vol enregistré dans la gamme d'énergie des photons 8 – 15 eV. ....98

**Figure 4. 5.** Diagramme de fragmentation du  $\text{Fe}2^{+\bullet}$  obtenu avec une résolution de 30 meV. Les points expérimentaux sont représentés par des cercles pleins, tandis que les lignes pleines correspondent au modèle statistique. ....99

**Figure 4. 6.** Diagramme de dissociation du complexe  $\text{Fe}5^{+\bullet}$  entre 8 et 15 eV. a) obtenu à partir d'un traitement SPES, b) obtenu à partir d'un traitement TPES. Les traits pleins représentent la modélisation

RRKM/QET des courbes en utilisant un facteur pré-exponentiel de  $10^{-16} \text{ s}^{-1}$ . Le trait discontinu représente la modélisation de la sigmoïde de l'ion précurseur en TPES avec un facteur pré-exponentiel de  $10^{-14} \text{ s}^{-1}$ ..... 101

**Figure 4. 7.** Distributions d'énergies internes des ions  $[\text{Fe5}]^{+\bullet}$ ,  $[\text{LFe}(\text{CO})_2]^{+\bullet}$  et  $[\text{LFe}(\text{CO})]^{+\bullet}$  à une énergie de photon de 12 eV.<sup>202</sup> ..... 102

**Figure 4. 8.** Diagrammes de fragmentation des complexes ioniques de fer obtenus par un traitement SPES avec une résolution énergétique de 30 meV. Les cercles pleins sont les points expérimentaux et les lignes pleines correspondent au modèle statistique. Le mode de vaporisation est indiqué pour chacun d'entre eux. .... 104

**Figure 4. 9.** Energies critiques ( $E_0$ ) déterminées en fonction des valeurs BDE en eV pour la première et la deuxième perte de CO. Les points violets représentent les valeurs d'énergie du complexe  $\text{Fe4}^{+\bullet}$  dans un état de spin doublet. Le point rouge sur la figure de gauche correspond aux valeurs d'énergie du  $\text{Fe4}^{+\bullet}$  sans réarrangement..... 106

**Figure 4. 10.** Influence de l'état transition (TS) sur la première et deuxième perte de CO pour le complexe Fe1 (RS) et Fe4 (RR). .... 107

**Figure 4. 11.** Mécanisme de réaction proposé pour une réaction de réduction de liaison polarisée. .. 109

**Figure 4. 12.** Contours de déformation de la densité reliés aux paires d'orbitales en interaction dans le complexe neutre L-Fe(CO)<sub>2</sub>. Les surfaces bleu clair représentent une perte de densité électronique et les surfaces bleu foncé, un gain de densité électronique. Valeur de l'iso-surface pour la 1<sup>ère</sup> et 2<sup>ème</sup> composantes : 0.0082 a.u. .... 114

**Figure 5.1.** Longueur de la liaison Au-N(pyrR) mesurée par diffraction des rayons X en fonction des valeurs de pK<sub>a</sub> des pyridines libres correspondantes..... 123

**Figure 5.2.** Influence trans du squelette C<sup>^</sup>N<sup>^</sup>C et C<sup>^</sup>C sur la longueur de liaison Au-N(pyrR) dans les séries 3 et 1 respectivement..... 123

**Figure 5.3.** Relation entre A) le déplacement chimique RMN <sup>1</sup>H des pyridines coordonnées et libres (pour les trois séries de complexes), B) le déplacement chimique RMN <sup>1</sup>H des protons H2/H6 avec le pK<sub>a</sub> des pyridines libres et C) le déplacement chimique RMN <sup>1</sup>H des protons H3/H5 avec le pK<sub>a</sub> des pyridines libres. .... 125

**Figure 5.4.** Courbes SY expérimentales (points) et simulées (lignes) obtenues pour les complexes (3i = [(C<sup>^</sup>C)Au(NHC)(pyrCN)]<sup>+</sup>, (1e = [(C<sup>^</sup>C)Au(NHC)(pyrH)]<sup>+</sup>) et (2i = [(C<sup>^</sup>C)Au(PPh<sub>3</sub>)(pyrCN)]<sup>+</sup>) en utilisant l'équation 5.2 pour l'étalonnage de l'énergie interne. .... 131

**Figure 5.5.** Courbes SY expérimentales (points) et simulées (lignes) obtenues pour les complexes (3i = [(C<sup>^</sup>C)Au(NHC)(pyrCN)]<sup>+</sup>, (1e = [(C<sup>^</sup>C)Au(NHC)(pyrH)]<sup>+</sup>) et (2i = [(C<sup>^</sup>C)Au(PPh<sub>3</sub>)(pyrCN)]<sup>+</sup>) en utilisant l'équation 5.3 pour l'étalonnage de l'énergie interne. .... 132

**Figure 5.6.** Courbes SY expérimentales (points) et simulées (lignes) pour le complexe 1e = [(C<sup>^</sup>C)Au(NHC)(pyrH)]<sup>+</sup> de la série 1. Les courbes simulées sont obtenues pour différentes valeurs (E<sub>ta</sub>, E<sub>0</sub>). .... 133

**Figure 5.7.**  $\langle E_{\text{int}} \rangle$  en fonction de  $E_{\text{coll}}$  pour le complexe 1e de la série 1 montre une relation linéaire. L'énergie interne initiale  $\langle E_{\text{int}} \rangle_{300\text{K}}$  pour cet ion est de 0.97 eV, la pente de la droite est de 0.128. Les nombres notés sur la droite correspondent aux nombres de collisions effectuées pour chaque  $E_{\text{coll}}$ . .. 134

- Figure 5.8.** Distributions d'énergie interne pour le complexe  $1e = [(C^{\wedge}C)Au(NHC)(pyrH)]^{+}$  de la série 1 pour différentes valeurs d' $E_{coll}$  (0, 5, 10, 15 et 20 eV). Les courbes en traits pleins correspondent à une distribution thermique de l'ion et celles en traits pointillés sont les distributions d'énergie interne obtenues par simulation collisionnelle (*modèle 2*)..... 135
- Figure 5.9.** Efficacités de collision ( $\eta$ ) en fonction de l' $E_{CM}$  obtenues pour chaque complexe  $[(C^{\wedge}C)Au(NHC)(N(pyrR))]^{+}$  étudié..... 135
- Figure 5.10.** A) Courbes de rendement de survie (SY) expérimentales (marqueurs) et modélisées (lignes) en utilisant le *modèle 2* pour la calibration de l'énergie interne pour chaque série. B) Valeurs d'énergies critiques ( $E_0$ ) en fonction des valeurs de BDE en eV calculées par la méthode M06/def2-TZVP pour chaque série..... 137
- Figure 5.11.** Valeurs d'énergies critiques ( $E_0$ ) en fonction des valeurs de BDE en eV calculées par les fonctionnelles M06, B3PW91, TPSSH et PBE0 pour chaque série..... 139
- Figure 5.12.** Courbes de rendement de survie (SY) expérimentales (points) et modélisées (lignes) en utilisant le *modèle 2* pour la molécule utilisée comme référence dans le *modèle*.<sup>186</sup>..... 142
- Figure 5.13.** Courbes BDs expérimentales des composés  $[(C^{\wedge}N^{\wedge}C)Au(N(pyrR))]^{+}$  (points) et courbes simulées (lignes) par le *modèle 2*..... 147
- Figure 5.14.** Energie critique ( $E_0$ ) en fonction du  $pK_a$  des pyridines libres correspondantes..... 148
- Figure 5.15.** Contours de déformation de la densité  $\Delta\rho\sigma$  et  $\Delta\rho\pi$  liés aux paires d'orbitales en interaction dans le complexe  $1e$ ,  $2e$  et  $3e$ . Les surfaces en violet clair représentent une perte de densité électronique, et, en bleu foncé un gain de densité électronique. Les énergies d'interaction orbitale associées  $\Delta E_{orb}$  sont données en kcal/mol,  $\nu$  est la valeur propre indiquant la taille du flux de charge. Valeur de l'isosurface : 0.0026 a.u..... 153
- Figure 5.16.** Corrélation entre les énergies critiques mesurées ( $E_0$ ) et la conversion RMN du 8-hydroxyjulolidinyl phénylpropiolate pour les complexes  $[(C^{\wedge}C)Au(NHC)(N(pyrR))]^{+}$ ,  $[(C^{\wedge}C)Au(PPh_3)(N(pyrR))]^{+}$  et  $[(C^{\wedge}N^{\wedge}C)Au(N(pyrR))]^{+}$ ..... 155
- Figure 5.17.** Structures calculées des espèces catalytiquement actives A)  $[(C^{\wedge}C)Au(NHC)]^{+}$  et B)  $[(C^{\wedge}C)Au(PPh_3)]^{+}$ , C) cycle catalytique..... 157

## Liste des tableaux

<b>Tableau 4. 1.</b> Exemples d'application des complexes catalyseurs de fer dans différentes réactions. Dans chaque réaction la comparaison des complexes se fait pour les mêmes conditions d'optimisation. ....	88
<b>Tableau 4. 2.</b> Charges partielles ( $q$ ) du ligand et du métal dans les complexes $\text{LFe}(\text{CO})_3$ neutres et chargés, obtenues par l'analyse NBO réalisées au niveau théorique PBE0/Def2-TZVP.....	94
<b>Tableau 4. 3.</b> Energies d'ionisation adiabatique et verticale expérimentales et calculées des complexes de fer (en eV).....	96
<b>Tableau 4. 4.</b> Températures expérimentales de vaporisation du neutre, températures modélisées, énergie d'apparition à 0 K ( $E_{A0K}$ ) de la première perte de CO obtenues par modélisation, BDE calculées pour la première perte de CO et estimation du KS. Les valeurs d'énergies sont obtenues pour les fragments ioniques et sont données en eV.....	99
<b>Tableau 4. 5.</b> Valeurs de $E_0$ déterminées et de BDE calculées en eV pour la première et deuxième perte de CO des différents complexes $\text{Fe}^{+\bullet}$ étudiés.....	105
<b>Tableau 4. 6.</b> BDE calculés ( $\text{BDE}_{\text{calc}}$ ) pour la première et la deuxième perte de CO en eV dans les complexes organométalliques de Fe(0) neutres.....	111
<b>Tableau 4. 7.</b> Résultats d'EDA de la liaison L-Fe(CO) <sub>2</sub> dans les complexes de fer neutres en kcal/mol. ....	112
<b>Tableau 4. 8.</b> EDA-NOCV des complexes neutres L-Fe(CO) <sub>2</sub> (en kcal/mol).....	113
<b>Tableau 5. 1.</b> Longueur de la liaison Au-N(pyrR) mesurée par DRX pour les complexes étudiés. ...	122
<b>Tableau 5. 2.</b> Degrés de liberté (DOF), $\langle E_{\text{int}} \rangle 305K$ et énergies critiques $E_0$ (eV) pour les complexes Au(III) auxquels le <i>modèle 1</i> a été appliqué. ....	130
<b>Tableau 5. 3.</b> Sections efficaces de collision (CCS) basées sur N <sub>2</sub> , des complexes étudiés. Calibration de l'énergie interne $\langle E_{\text{int}} \rangle = \text{pente} \times E_{\text{coll}} + \langle E_{\text{int}} \rangle 300K$ ( <i>modèle 2</i> ) utilisée pour chaque complexe étudié.....	136
<b>Tableau 5. 4.</b> Valeurs BDE calculées par M06, TPSSH, B3PW91 et PBE0 et $E_0$ déterminées par le <i>modèle 2</i> pour les différents complexes Au(III) étudiés.....	140
<b>Tableau 5. 5.</b> Résultats EDA de la liaison Au-N(pyrR) pour tous les complexes étudiés en kcal/mol. ....	150
<b>Tableau 5. 6.</b> Résultats EDA-NOCV de la liaison Au-N(pyrR) pour tous les complexes étudiés en kcal/mol. La contribution de chaque densité de déformation aux interactions orbitales ( $\Delta E_{\text{orb},\sigma} + \Delta E_{\text{orb},\pi}$ ) est indiquée entre parenthèses. ....	152
<b>Tableau 5. 7.</b> Energie critique ( $E_0$ ) et taux de conversion du 8-hydroxyjulolidinyl phénylpropionate en coumarine.....	155

