

---

## **Apport de la mobilité ionique couplée à la spectrométrie de masse dans l'étude des complexes de coordination des métaux de transition**

**Auteur :** Rappe, Sophie

**Promoteur(s) :** De Pauw, Edwin

**Faculté :** Faculté des Sciences

**Diplôme :** Master en sciences chimiques, à finalité spécialisée

**Année académique :** 2015-2016

**URI/URL :** <http://hdl.handle.net/2268.2/1569>

---

### *Avertissement à l'attention des usagers :*

*Tous les documents placés en accès ouvert sur le site le site MatheO sont protégés par le droit d'auteur. Conformément aux principes énoncés par la "Budapest Open Access Initiative"(BOAI, 2002), l'utilisateur du site peut lire, télécharger, copier, transmettre, imprimer, chercher ou faire un lien vers le texte intégral de ces documents, les disséquer pour les indexer, s'en servir de données pour un logiciel, ou s'en servir à toute autre fin légale (ou prévue par la réglementation relative au droit d'auteur). Toute utilisation du document à des fins commerciales est strictement interdite.*

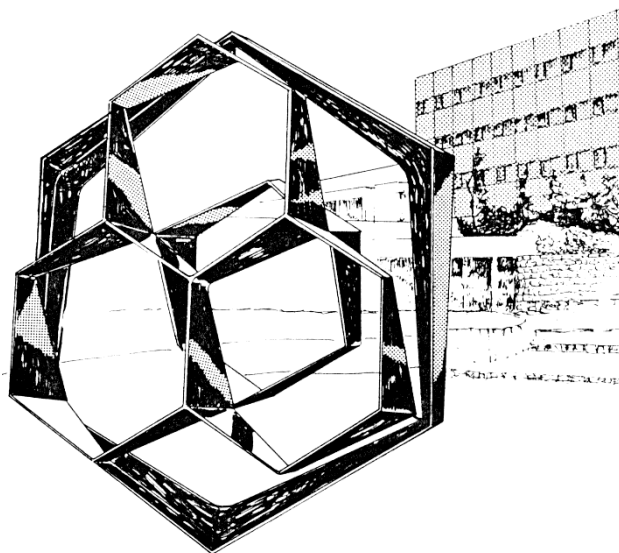
*Par ailleurs, l'utilisateur s'engage à respecter les droits moraux de l'auteur, principalement le droit à l'intégrité de l'oeuvre et le droit de paternité et ce dans toute utilisation que l'utilisateur entreprend. Ainsi, à titre d'exemple, lorsqu'il reproduira un document par extrait ou dans son intégralité, l'utilisateur citera de manière complète les sources telles que mentionnées ci-dessus. Toute utilisation non explicitement autorisée ci-avant (telle que par exemple, la modification du document ou son résumé) nécessite l'autorisation préalable et expresse des auteurs ou de leurs ayants droit.*

---

FACULTE DES SCIENCES  
Département de Chimie

Laboratoire de spectrométrie de masse - Prof. Edwin De Pauw

Apport de la mobilité ionique couplée à la  
spectrométrie de masse dans l'étude des  
complexes de coordination des métaux de  
transition



Année académique 2015-2016

Dissertation présentée par  
Sophie Rappe  
en vue de l'obtention du diplôme de  
Master en Sciences Chimiques



*Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire :*

*Je remercie tout d'abord l'Université de Liège et tous les professeurs de la faculté des Sciences Chimiques pour la formation que j'ai reçue ces dernières années.*

*Je remercie Monsieur le Professeur Edwin De Pauw pour m'avoir accueillie dans son laboratoire de spectrométrie de masse et pour la confiance qu'il m'a accordée en m'offrant ce sujet de mémoire. Je le remercie également pour son suivi et ses remarques constructives.*

*Je remercie mes encadrants. J'ai bénéficié de l'aide experte de Christopher Kune et du Dr. Johann Far. Je les remercie pour leur disponibilité, leur patience infinie et leur guidance assidue tout au long de ce mémoire. Je tiens aussi particulièrement à les remercier pour leur bonne humeur et leur soutien.*

*Je remercie mes lecteurs, Monsieur le Professeur Bernard Leyh et Monsieur le Professeur Lionel Delaude pour avoir accepté de faire partie de mon jury.*

*Je remercie les étudiants de ma promotion pour la bonne entente, la bonne humeur et le soutien que nous nous sommes toujours manifestés. Je remercie par la même occasion mes amis proches, particulièrement un de ceux-ci qui se reconnaîtra, avec qui nous nous sommes soutenus et avons partagé chaque moment de cette épreuve.*

*Je remercie ma famille. Mes parents, pour la confiance et le soutien qu'ils m'ont toujours accordés tout au long de mon parcours scolaire. Et mes sœurs, qui se sont vues attribuées la lourde tâche de me réveiller et qu'elles ont accomplie avec patience chaque matin.*

## Table des abréviations

ATD	« Arrival Time Distribution » ou « Distribution des Temps d'Arrivée »
CCS	« Collision Cross Section » ou « Section Efficace de Collision »
ESI	Electrospray ionization, ou ionisation par électronébulisation
IMS	« Ion Mobility Spectrometry » ou « Spectrométrie de Mobilité Ionique »
IR	Spectroscopie Infra Rouge
m/z	Ratio masse sur charge, rapport de la masse monoisotopique d'un ion sur sa charge
MALDI	« Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization » ou « Désorption-Ionisation Laser Assistée par Matrice »
MS	« Mass Spectrometry » ou « Spectrométrie de Masse »
N.O.	Nombre d'oxydation
RX	Rayons X
TOF	« Time Of Flight » ou « Temps de Vol »
TWIMS	« Travelling Wave Ion Mobility Spectrometry » ou « Spectrométrie de Mobilité Ionique à ondes progressives »

## Table des matières

1	Introduction.....	7
2	État de l'art.....	8
3	Objectifs et stratégie.....	10
4	Principes théoriques.....	11
4.1	Complexes de coordination.....	11
4.2	Gillespie/ Théorie VSEPR.....	11
4.3	Configuration électronique.....	13
4.3.1	Rappels théoriques [15].....	13
4.3.2	Théorie du champ des ligands.....	14
4.4	Électrospray et électrochimie.....	16
4.5	La spectrométrie de masse.....	20
4.5.1	La MS/MS ou spectrométrie de masse en tandem.....	20
4.5.1	Résolution, Profil isotopique, masse exacte et « défaut » de masse.....	21
4.6	La mobilité ionique.....	25
4.6.1	Travelling Wave Ion Mobility Spectrometry (TWIMS).....	25
4.6.2	Détermination des sections efficaces de collision (CCS) expérimentales.....	29
5	Matériels et méthodes.....	31
5.1	Préparation des échantillons.....	31
5.1.1	Solutions de calibration en masse et en CCS.....	31
5.1.2	Complexes Fe et Cu-Halogènes.....	31
5.1.3	Complexes Fe-carboxylates monodentés.....	31
5.1.4	Complexes Fe-oxalates.....	31
5.1.5	Complexes Fe-Citrates[41].....	31
5.1.6	Méthode d'infusion.....	32
5.2	Paramètres d'analyse IMS-MS(/MS).....	32
5.3	Calibration en CCS du T-wave.....	34
5.4	Calculs théoriques.....	36
6	Résultats et discussion.....	38
6.1	Calibration CCS.....	38

6.2	Complexes Fe et Cu-Halogène.....	40
6.2.1	Espèces détectées Fe et Cu-Halogène .....	40
6.2.2	Changement d'états d'oxydation du fer et du cuivre .....	41
6.2.3	IMS sensible à la forme .....	48
6.2.4	Calculs théoriques .....	56
6.3	Complexes Fe-Carboxylates (monodentés et polydentés).....	59
6.3.1	Espèces détectées .....	59
6.3.1	Évolution des CCS .....	61
6.4	Analogie des tendances de CCS des complexes halogénés vis-à-vis de leurs homologues carboxylates .....	76
7	Conclusion et perspectives.....	77
8	Bibliographie .....	80
9	Annexes .....	83

### 1 Introduction

Les molécules sont des assemblages tridimensionnels d'atomes ou de groupes d'atomes dont la forme stable est obtenue en minimisant l'ensemble des interactions. Cette forme influence également leur réactivité (apparition de charge locale, d'encombrements stériques...). Des méthodes de calcul permettent de supporter des résultats expérimentaux. La géométrie des molécules peut être déduite à partir de différentes méthodes physico-chimiques indirectes, qu'il s'agisse de cristallographie ou de méthodes spectroscopiques. Le niveau de précision de la structure dépend de la méthode d'analyse utilisée. Des règles qualitatives existent pour différentes familles de composés. En particulier, dans les cas de complexes de coordination comportant un atome ou ion central, la géométrie peut être prédite en fonction du nombre de ligands autour de l'atome ou de l'ion central et de la présence d'électrons intervenant ou n'intervenant pas dans les liaisons. Ces règles, dites VSEPR (*Valence Shell Electron Pairs Repulsion*) ou de Gillespie, permettent le regroupement des composés en classes de formes identiques. Malgré leur caractère qualitatif, les règles de Gillespie donnent globalement de bonnes prédictions de géométrie.

La mobilité ionique en phase gazeuse a été introduite plus récemment. Il s'agit d'une technique de migration d'ions dans un champ électrique à travers un gaz inerte. Lorsque la force électrostatique et la force de friction avec le gaz dans le champ électrique s'équilibrent, les ions acquièrent une vitesse stationnaire qui permet de les séparer, à charge égale, sur base de leur section efficace de collisions. En première approximation, cette section efficace de collisions peut être vue comme l'ombre moyenne projetée de l'ion analysé. La mobilité ionique est à présent de plus en plus utilisée en couplage avec la spectrométrie de masse (MS). Elle permet d'améliorer les performances analytiques des méthodes de spectrométrie de masse, en résolvant des interférences isobares des ions pseudomoléculaires formés par la source d'ions électrospray. Elle peut également apporter de précieux renseignements structuraux grâce à la mesure des temps d'arrivée (ATD) et des spectres MS/MS des ions précurseurs sélectionnés.

Dans ce mémoire, nous avons étudié la dépendance de la section efficace de collision de complexes de coordinations à atome ou ion central par rapport à leur masse afin de déceler des tendances dépendant de la forme des ions. Au cours de ce travail, nous avons pu observer des ions pseudomoléculaires résultant du changement de charge formelle du cation central, ce qui nous a conduit à nous intéresser au processus d'ionisation par électrospray (ESI). Enfin, nous avons analysé par MS/MS ces ions séparés par mobilité ionique, afin de détecter d'éventuelles corrélations entre la charge du cation, la nature des ligands, la section efficace de collision et le profil de fragmentation en MS/MS par la méthode « energy-resolved collision induced dissociation » ou «  $V_{50}$  » dont la stratégie sera décrite dans le mémoire.



### 2 État de l'art

La structure des complexes métalliques est souvent analysée par RMN (résonance magnétique nucléaire), ESR (résonance de spin électronique), IR (spectroscopie infra-rouge) et – si des cristaux de bonne qualité sont obtenus - par diffraction des rayons X (RX). La spectroscopie RMN permet d'étudier les noyaux atomiques pourvus d'un spin nucléaire non entier ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ...), donnant lieu au phénomène de résonance dans un champ magnétique. L'analyse par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$ ( $^1\text{H}$ ) du complexes  $\text{ReCl}(\text{H}_2)(\text{PMePh}_2)_4$  dans différents solvants ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , acétone et toluène) a permis de relever un pourcentage d'isomères métastables (basé sur l'orientation de la liaison Re-P) variable en fonction du solvant utilisé [1]. La spectroscopie ESR, pour « électron spin resonance », ou RPE, pour « résonance paramagnétique électronique », est une méthode spectroscopique analogue à la RMN qui excite le spin d'un électron non apparié au lieu du spin d'un noyau atomique. Cette méthode est particulièrement utile pour étudier des complexes radicalaires [2]. La spectroscopie RX englobe une série de techniques de caractérisation par excitation des orbitales des électrons à l'aide de rayons X [3]. Trois classes de spectroscopies RX sont distinguées. La spectroscopie d'émission (SEX), d'absorption (SAX) et de fluorescence (SFX). La spectroscopie de photoélectrons, pour l'étude de complexes inorganiques de coordination chargés négativement, a été décrite dans la littérature. Elle donne des informations sur la structure électronique [4]. Elle permet une comparaison d'espèces similaires dont la nature des ligands est variable. Les résultats donnent une idée directe des énergies des orbitales moléculaires et permet une comparaison de l'énergie des champs des ligands [4].

La spectrométrie de masse couplée à différentes méthodes d'ionisation est également très répandue pour l'étude de complexes métalliques comme le fer (Fe) et le cuivre (Cu). Des complexes Fe(II)/Cu(II)-citrate ont été identifiés à différents états de protonation en ESI-MS. Cette étude a permis de définir les domaines de stabilité des complexes en fonction du rapport de concentrations Fe:citrate à différents pH [3]. La spectrométrie de masse offre aussi comme avantage de pouvoir étudier la stabilité de complexes en phase gazeuse [5], [6].

Il peut également être intéressant d'envisager une méthode rapide d'analyse de structure, telle que la spectrométrie de mobilité ionique. Celle-ci permet de déterminer la section efficace de collision (CCS) des ions, qui correspond, selon certains modèles de prédiction de CCS, à la moyenne de leurs ombres projetées. La CCS peut être comparée à celle obtenue par calculs. Cela permet d'attribuer une structure à l'ion observé. La mobilité ionique peut être couplée avec la méthode MALDI, l'ionisation thermique [7], ESI [8] et d'autres. Dans les années 90, la méthode ESI couplée à l'IMS était principalement développée comme

## 2. État de l'art

méthode de séparation supplémentaire orthogonale à la chromatographie liquide pour la détection de composés organiques ou bio-organiques [9]. L'analyse de composés inorganiques est arrivée après avec la séparation de cations inorganiques (acétate et nitrate d'uranium) en solution aqueuse [10]. L'effet des ligands et du solvant peut être étudié par IMS [8]. La nature du gaz de mobilité ionique, impliquée dans le processus de séparation des ions, est très étudiée [9]. Les applications de la mobilité ionique sont très diversifiées. Une application particulière peut être mentionnée. La mobilité ionique est utilisée en routine notamment dans les aéroports pour cribler des explosifs organiques. Cependant, l'analyse d'explosifs inorganiques avec cette méthode reste un challenge analytique dû à leur faible volatilité (inorganic improvised explosive devices). Des traces d'explosifs inorganiques ont alors été analysés par désorption thermique avec un temps d'analyse très court [11].

La mobilité ionique couplée à la spectrométrie de masse, introduite dans les années 1970 [12], a permis d'obtenir des spectres de masse (MS puis MS/MS) des ions pour chaque temps d'arrivée. Les informations de la section efficace de collision avec l'élucidation structurale permise par MS/MS offre une puissance analytique dont le potentiel est activement exploité dans les domaines de la chimie et biologie structurale et de biophysique [13]. L'utilisation de technique d'activation des ions comme la fragmentation induite par collision (CID), de transfert d'électron (ETD et ECD) ou par photo-activation apportent des informations complémentaires pour les systèmes étudiés, particulièrement lorsque les données expérimentales sont appuyées par des calculs de chimie théorique comme la théorie des fonctions de densité (DFT) ou la mécanique et la dynamique moléculaire.

## 3 *Objectifs et stratégie*

Le modèle de « répulsion des paires électroniques de la couche de valence » de Gillespie est une méthode de prédiction théorique de la forme (géométrie) des molécules à atome central et des ions polyatomiques. Il repose sur le nombre de doublets d'électrons liants et libres (non-liants), de la couche de valence de l'atome central, pour déterminer les angles entre les liaisons. Notre objectif est de déterminer s'il est possible de classer les molécules par familles de même géométrie par une méthode expérimentale simple et rapide qui ne nécessite pas, en première approche, de méthodes d'analyse par spectroscopie.

La stratégie employée consiste à déterminer les CCS de séries de complexes inorganiques et organométalliques en utilisant l'ESI comme source d'ions. Le mode négatif a été choisi car il permet la production d'ions contenant le plus grand nombre de ligands. Les ligands étudiés sont soit des ligands inorganiques, tels que des halogènes, soit des ligands organiques dotés d'un ou de plusieurs groupement carboxylate.

## 4 Principes théoriques

### 4.1 Complexes de coordination

Un complexe est une structure moléculaire constituée d'un atome central, généralement chargé positivement (souvent un métal de transition) et entouré par des ligands. Un ligand est un atome, un ion ou une molécule qui forme une ou plusieurs liaisons datives, c'est-à-dire des liaisons dans lesquelles les deux électrons responsables de la liaison proviennent du ligand. Les ligands formant plus d'une liaison dative ont un effet chélatant. En solution, la probabilité de perdre ces ligands polydentés est moins grande que de perdre un ligand monodenté car, dans le cas de la rupture d'une liaison dative, les autres liaisons permettent une recoordination rapide en gardant le site liant à proximité de l'atome central. Les ligands dans un complexe déterminent la réactivité de l'atome central. Les complexes constitués de ligands identiques sont qualifiés d'homoleptiques tandis que les complexes formés de plusieurs types de ligands sont qualifiés d'hétéroleptiques.

Les métaux de transitions sont propices pour former des complexes de coordination avec des ligands grâce à leurs orbitales « d » vacantes. De façon analogue à la règle de l'octet qui prédit la stabilité des éléments de la deuxième période « L » du tableau périodique, en remplissant leur couche de valence pour atteindre la configuration électronique de 8 électrons du gaz rare le plus proche, les métaux de transitions répondent à la règle empirique des 18 électrons. Le Fe(II)  $d^6$  doit donc gagner 12 électrons pour atteindre la configuration électronique la plus stable, ce qui correspond à 6 liaisons de coordination avec des ligands. Selon les règles de Gillespie, le Fe(II) a alors une géométrie octaédrique dans son état le plus stable. Le Cu(II)  $d^9$  doit gagner encore 9 électrons. Les 4 ligands apportant chacun deux électrons par liaison dative, le Cu(II) n'a alors que 17 électrons sur sa couche de valence si il forme 4 liaisons de coordinations. Ce complexe présente alors une géométrie tétraédrique. [14]

### 4.2 Gillespie/ Théorie VSEPR

Un complexe est un ensemble d'atomes liés présentant une géométrie tridimensionnelle définie par des distances interatomiques et des angles de liaison. La disposition des atomes et groupes d'atomes n'est pas fortuite, elle dépend de leur nature, de leur nombre, de leur encombrement stérique et de leur densité électronique. La géométrie moléculaire est déterminée expérimentalement. Cependant, des approches qualitatives et théoriques permettent de prédire avec une bonne fiabilité la forme de certaines molécules ou ions.

Les règles de Gillespie, ou la théorie VSEPR/RPECV (*Valence Shell Electron Pair Repulsion*, en anglais, et *répulsion des paires électroniques de la couche de valence*, en français) permet de prédire la géométrie des molécules sur base de la répulsion mutuelle des doublets d'électrons de valence d'un atome central lié. Cette répulsion est minimisée de manière à

diminuer l'énergie potentielle de la molécule. L'arrangement des atomes autour de l'atome central dépend alors du nombre de doublets d'électrons de valence et de leur état liant ou libre.

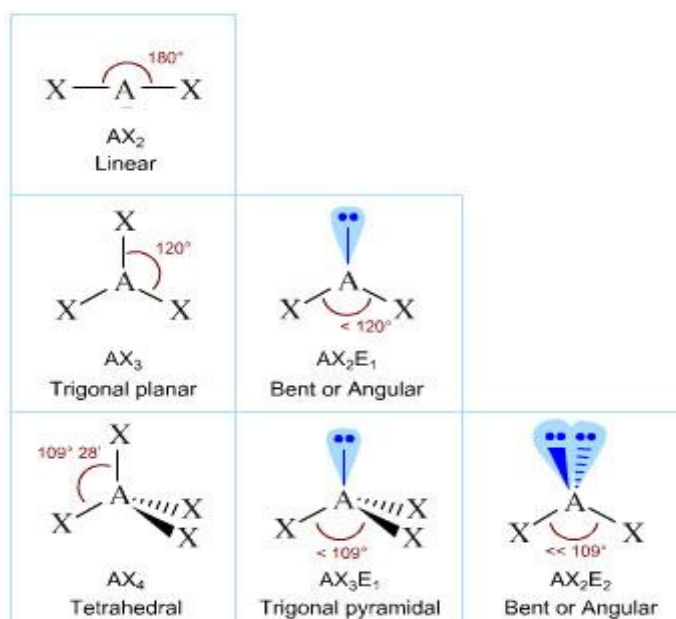
La méthode VSEPR, à l'échelle de l'atome, s'applique à tous les groupes d'électrons de valence. « On appelle groupe d'électrons tout ensemble d'électrons de valence situé dans une région voisine d'un atome central et qui exerce une force de répulsion sur d'autres ensembles d'électrons de valence. Un groupe d'électrons peut être constitué de :

- un électron non apparié
- un doublet libre
- un doublet liant d'électrons prenant part à une liaison covalente simple
- deux doublets liants d'électrons prenant part à une liaison covalente double
- trois doublets liants d'électrons prenant part à une liaison covalente triple » [15]

Dans cette approche, le symbole « A » désigne l'ion central d'une structure, « X<sub>n</sub> » les n atomes ou groupes d'atome liés à l'atome central et « E<sub>m</sub> » les m doublets libres de l'atome central. Par exemple, AX<sub>3</sub>E<sub>1</sub> représente une structure formée de trois atomes périphériques et d'un doublet libre autour de l'atome central. La molécule NH<sub>3</sub> est de type AX<sub>3</sub>E<sub>1</sub>. Une classification de la géométrie des molécules selon la méthode AXE est donnée dans le [Tableau 1](#) pour les géométries étudiées dans ce mémoire.

La géométrie moléculaire et la géométrie de répulsion sont deux termes distincts. La géométrie moléculaire dépend des longueurs et des angles de liaison tandis que la géométrie de répulsion prend en compte les forces de répulsion appliquées mutuellement entre les groupes d'électrons pour définir leur disposition. Ces géométries sont identiques dans le cas où la structure ne présente pas de doublet libre (AX<sub>n</sub>).

Tableau 1: Classification de la géométrie des molécules selon la méthode AXE [16]



### 4.3 Configuration électronique

#### 4.3.1 Rappels théoriques

La description des états électroniques des atomes et molécules fait appel à la décomposition de leur description globale en une série de fonctions d'ondes monoélectroniques. Une orbitale atomique ou moléculaire est une fonction d'onde qui représente sa forme tridimensionnelle dans laquelle la probabilité de trouver l'électron approche est une valeur définie, proche de 100%. Dans le cas des orbitales atomiques, à chacune correspond un ensemble de quatre nombres quantiques. [15]

Le remplissage des orbitales par les électrons se fait selon des règles et principes :

- L'exclusion de Pauli stipule que deux électrons d'un même atome ne peuvent jamais avoir les quatre mêmes nombres quantiques.
- Hund : dans un groupe d'orbitales de même niveau d'énergie, les électrons de spins parallèles (c'est-à-dire  $\uparrow\uparrow\dots$  ou  $\downarrow\downarrow\dots$ ) remplissent toujours les orbitales vides avant de s'apparier avec d'autres électrons.
- Aufbau : les orbitales de plus basse énergie sont remplies en priorité.
- Klechkowski : définit l'ordre de remplissage des orbitales. Par exemple, la couche 4s est remplie avant la couche 3d (voir [Figure 1](#)).

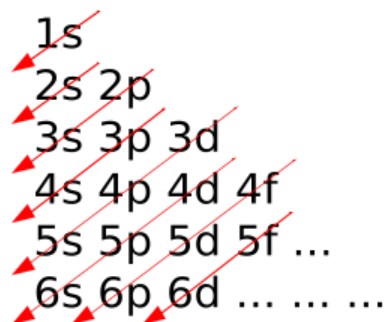
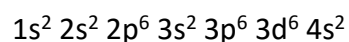
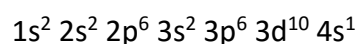


Figure 1: ordre de remplissage des orbitales atomiques selon Klechkowski

La configuration électronique du fer de N.O. = 0 est alors :



Par contre, la configuration électronique du cuivre fait partie des exceptions pour les règles de remplissage des métaux de transition. En effet, une sous-couche électronique complètement remplie, confère une plus grande stabilité à une structure électronique. La sous-couche « 3d » est alors remplie avec 10 électrons laissant une couche 4s à moitié remplie :



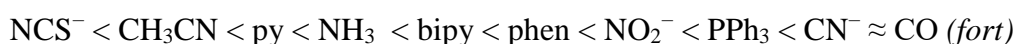
La configuration électronique des différents états d'oxydation du fer et du cuivre est obtenue en arrachant les électrons de la couche 4s puis ceux de la couche 3d. La configuration est plus basse en énergie lorsqu'il n'y a plus d'électrons sur la couche 4s. C'est pourquoi les états d'oxydation +II, +III du fer et +I, +II du cuivre sont plus stable en solution.

#### 4.3.2 Théorie du champ des ligands

Selon la théorie du champ des ligands [17]–[19], les ligands possèdent une densité électronique élevée à proximité de la zone de coordination, que ce soit parce qu'ils sont chargés ou parce que leur liaisons sont fortement polarisées. Cette densité électronique développe un champ électrique, appelé champ des ligands, qui influence l'état électronique de l'atome (métallique) central: La présence de ces ligands induit une levée de dégénérescence des orbitales « d » (voire « f ») de l'atome central selon leur géométrie. Cette levée de dégénérescence est d'autant plus élevée que le champ est fort. La configuration électronique du complexe varie donc en fonction du champ des ligands.

Lorsqu'un ligand se lie à un atome central, le champ du ligand peut approcher de façon frontale ou latérale l'orbitale de l'électron de l'atome central. Dans le cas d'une approche frontale, le champ du ligand engendre une répulsion de l'électron de l'atome central qui a pour conséquence d'augmenter l'énergie de son orbitale.

La force du champ des ligands dépend de la nature des ligands qui sont classés selon ce qu'on appelle la série spectrochimique. La série spectrochimique est un classement de la force du champ des ligands, basé sur des données expérimentales obtenues par spectroscopie:



Selon l'importance de la levée de dégénérescence des orbitales « d », la configuration électronique est dite spin haut ou spin bas. Lorsque le champ des ligands est faible, la séparation en énergie des ex orbitales atomiques « d » de l'atome central est inférieure à l'énergie d'appariement des électrons. Les électrons suivent la loi de Hund et remplissent toutes ces orbitales « d » avant de s'apparier avec d'autres électrons. Le nombre d'électrons non appariés est alors élevé, c'est la configuration électronique spin haut. Par contre, lorsque le champ est fort, la différence de niveaux d'énergie est supérieure à l'énergie d'appariement des électrons, ceux-ci vont en premier lieu remplir les orbitales moléculaires de plus basse énergie puis s'apparier avant de remplir les orbitales moléculaires de plus haute énergie. Le nombre d'électrons non appariés est cette fois-ci plus faible, c'est la configuration électronique spin bas ([Figure 2](#)).

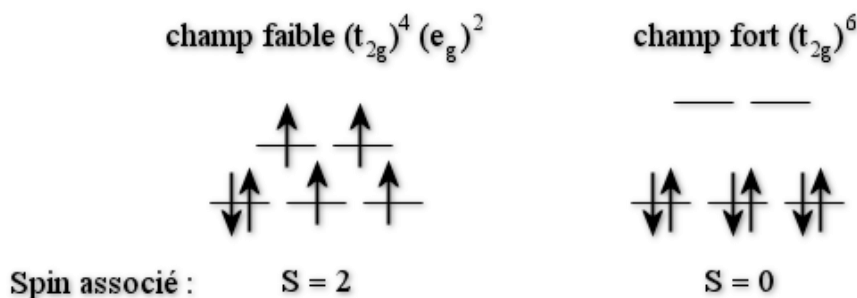


Figure 2: exemples d'une configuration spin haut (à gauche) sous l'effet d'un champ de ligand faible et configuration spin bas (à droite) sous l'effet d'un champ de ligand fort

La géométrie des complexes intervient également dans la configuration électronique. Dans le cas d'une géométrie tétraédrique, les orbitales «  $d_{xy}$  », «  $d_{xz}$  » et «  $d_{yz}$  » ont une plus haute énergie que les orbitales «  $d_{z^2}$  », «  $d_{x^2-y^2}$  » (Figure 3) car les ligands ont une approche plus frontale avec ces premières orbitales. Le champ des ligands est généralement faible et la configuration électronique pour cette géométrie est donc spin haut.

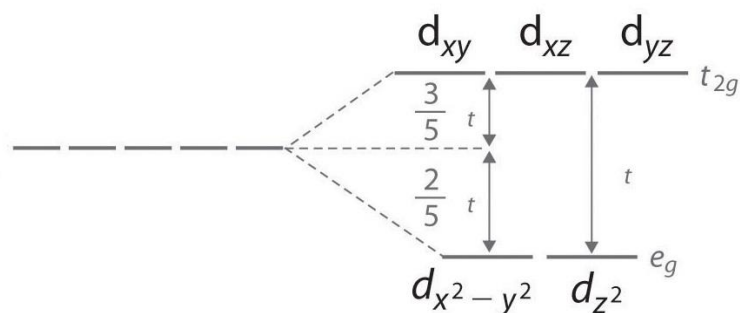


Figure 3: levée de dégénérescence des orbitales « d » d'un atome central dans une géométrie tétraédrique sous l'effet du champ des ligands

A l'opposée, la géométrie octaédrique induit une diminution de l'énergie des orbitales «  $d_{xy}$  », «  $d_{xz}$  » et «  $d_{yz}$  » et une augmentation de l'énergie des orbitales «  $d_{z^2}$  », «  $d_{x^2-y^2}$  » (Figure 4). Cette différence d'énergie est connue sous le nom de « ligand field splitting » et noté  $\Delta_o$ . Dans le cas de cette géométrie, la force du champ du ligand détermine la configuration électronique spin haut ou spin bas. L'état d'oxydation du métal joue également un rôle pour déterminer l'écart d'énergie entre les orbitales. Plus l'état d'oxydation est grand, plus fort est le champ du ligand.



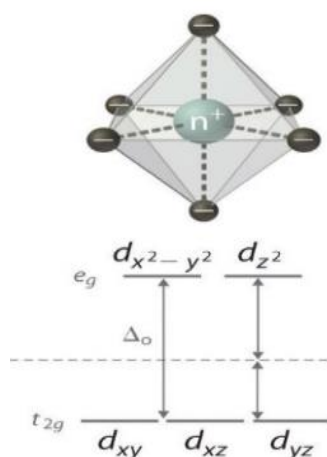


Figure 4: levée de dégénérescence des orbitales « d » d'un atome central dans une géométrie octaédrique sous l'effet du champ des ligands

#### 4.4 Électrospray et électrochimie

L'ionisation est l'étape qui permet de charger positivement ou négativement un analyte. Par extension, on appelle ionisation, le processus de désolvatation permettant de transférer en phase gazeuse des ions à partir de phases condensées. Il existe différentes méthodes d'ionisation. L'impact électronique et l'ionisation chimique sont les méthodes d'ionisation naturellement adaptées pour les composés volatils. Par contre, dans le cas de composés ne pouvant être portés en phase vapeur par chauffage (composés thermolabiles), des méthodes dites « d'ionisation douces » ont été développées. La méthode MALDI - Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation utilise un faisceau laser dont l'énergie est transmise à l'analyte, déposé sur un support conducteur, via une matrice - par exemple l'acide sinapinique. Une partie des molécules de matrice sont ionisées et transmettent leur charge aux molécules à analyser. La méthode ESI - ionisation par électrospray - consiste en la formation et l'évaporation de gouttelettes chargées finissant par produire des ions « nus » après évaporation du solvant ou émission directe à partir d'une gouttelette, pour diminuer la charge de cette dernière. Ces deux méthodes sont qualifiées de « douces » puisqu'elles permettent le transfert des ions pseudomoléculaires formés d'une solution ou d'une phase solide à une phase gazeuse d'ions intacts, de molécules et de complexes supra-moléculaires fragiles. Les sources électrospray présentent également comme avantage de permettre un couplage direct à des techniques de séparations en milieu liquide telles que la chromatographie liquide ou l'électrophorèse capillaire. [20]–[22]

Pour cette étude, la source d'ionisation utilisée est l'électrospray (Figure 5), principalement en mode négatif. L'introduction des échantillons est réalisée en mode d'infusion direct. En électrospray, la solution contenant les analytes est passée dans un capillaire soumis à un champ électrique de quelques kilovolts ( $\pm 3-6$  kV, en fonction de la tension de surface du solvant). Selon le signe du potentiel appliqué, sur le capillaire, les ions de même signe dans la

solution sont repoussés au centre de la solution et migrent vers l'extrémité de l'aiguille, créant finalement un flux de gouttelettes chargées vers la contre électrode positive située à l'entrée de l'analyseur de masse. [20], [23]

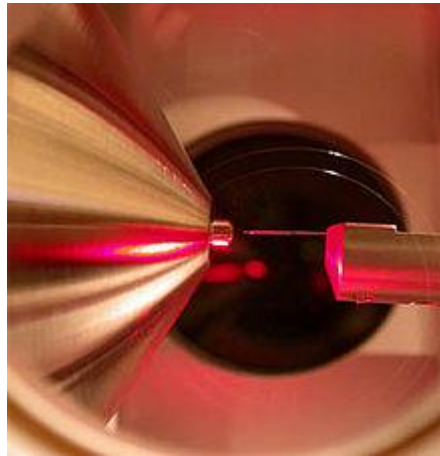


Figure 5: électrospray

Le processus d'émissions d'ions a été décrit dès 1964, par Geoffrey Ingram Taylor. Ce dernier montre que sous l'influence d'une différence de potentiel appliquée sur un capillaire conducteur, le liquide forme un ménisque qui tend à être conique à la sortie de l'aiguille, et forme une interface avec la phase gazeuse. Cette forme est due aux ions, de même signe que celui du potentiel appliqué, qui se concentrent à la surface du liquide, créant le cône « de Taylor » à l'extrémité du capillaire. L'accumulation de charges ioniques atteint une valeur maximale à la pointe du cône. La densité de charges à la surface augmente et leur répulsion dépasse la tension de surface du liquide. La pointe du cône de Taylor devient instable et se fragmente en fines gouttelettes chargées. L'évaporation du solvant est ensuite assurée par un gaz, souvent du diazote, qui réduit la taille des gouttelettes jusqu'à atteindre la limite de Rayleigh. Celle-ci correspond au moment où la répulsion de coulomb est égale à la tension de surface. La suite de ce processus n'est pas parfaitement décrite, deux théories expliquent la production finale d'ions en phase gazeuse ([Figure 6](#)). Selon la théorie CRM (charge residue model) - le modèle de résidu chargé - si le solvant continue à s'évaporer, la gouttelette explose en plus petites gouttelettes et ce processus est répété jusqu'à l'obtention d'un seul cation dans la gouttelette qui finit par donner un ion isolé désolvaté. Selon la théorie IEM (ion evaporation model) - le modèle d'évaporation d'ions - les gouttelettes éjectent les ions au lieu de subir des cycles fission/évaporation jusqu'à l'obtention d'ions isolés. La vitesse du processus de séparation des charges détermine le courant moyen qui circule dans la cellule. Elle est influencée par le champ électrique appliqué entre les électrodes, par la vitesse d'injection de la solution et par la conductivité de la solution. [20], [23]–[26]

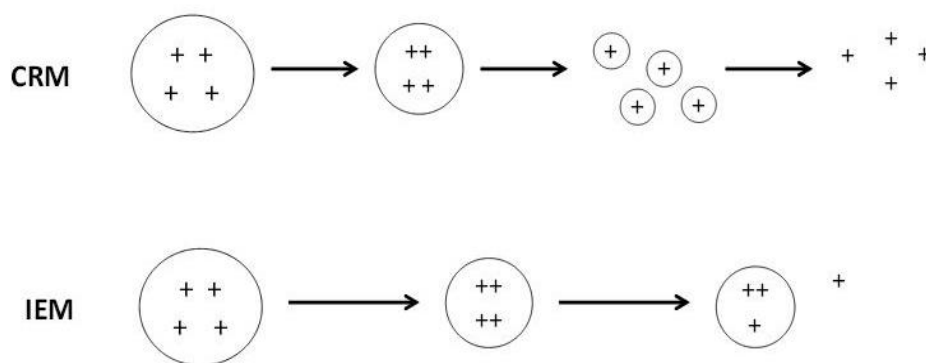


Figure 6: Modèle de résidu chargé (CRM) et modèle d'évaporation d'ions (IEM)[24]

Malgré une utilisation très courante de cette technique d'ionisation, l'étude de son aspect fondamental ne mène pas encore à une compréhension maîtrisée de ce processus. L'aspect électrochimique de cette méthode est aussi rarement mentionné.

En appliquant une différence de potentiel négative – pour générer des anions en phase gazeuse - entre l'émetteur et le détecteur d'ions, ceux-ci se comportent respectivement comme une cathode et une anode qui sont reliés afin de fermer le circuit électrochimique. Une réaction électrochimique peut alors se produire à l'interface métal-solution ([Figure 7](#)). La charge des ions générés par électrospray ne reflète pas forcément l'état de charge des composés dans la solution. La charge des ions est le résultat, d'un côté de l'accumulation de charge dans les gouttelettes, et d'autre part des modifications d'états d'oxydation par le procédé électrochimique au capillaire. En mode négatif, afin d'assurer le passage du courant, l'émission de gouttelettes doit être compensé par le transfert d'un nombre de charges positives équivalent à la cathode. Les protons ayant une mobilité électrochimique très élevée ( $\lambda_0^+ = 350 \text{ S.cm}^{-2}.\text{mol}^{-1}$ ), la détection d'ions négatifs sera meilleure en acidifiant la solution sans déplacer de trop les équilibres acide-base. Le courant ne dépend pas du débit, il dépend uniquement de la concentration. En pratique, le courant d'ions total est limité à un maximum de l'ordre du microampère. La réduction engendrée à la cathode peut jouer un autre rôle important. En effet, la réaction d'électrolyse peut être employée pour procéder à l'ionisation de composés neutres facilement réductibles. Cette réduction est contrôlée par le potentiel électrique appliqué à l'interface qui détermine si une espèce spécifique subit une réaction d'oxydoréduction, en fonction de son potentiel rédox. Si l'espèce ne peut être chargée aux électrodes, un composé neutre - en ionisation négative - doit gagner un ligand chargé négativement (anionisation) ou perdre un ou plusieurs proton(s) labile(s). Le composé pourrait gagner plusieurs ligands chargés négativement ou un ligand multichargé pour former un ion multichargé. Toutefois ces ions sont rarement observés avec l'ionisation par électrospray pour des espèces de très faible poids moléculaire, notamment à cause de la répulsion de Coulomb, et d'équilibre thermodynamique. En effet la balance entre l'énergie de désolvatation et de répulsion électrostatique devient défavorable. Ces réactions peuvent donc altérer la composition des solutions et en outre conduire à des variations de pH.

L'amplitude des réactions se produisant à l'émetteur – qui détermine l'altération de la composition de la solution – est déterminée par le niveau du courant faradique à l'électrode. La première loi d'électrolyse de Faraday détermine la concentration d'excès de charge  $[Q]$  (mol/L) dans les gouttelettes :

$$[Q] = \frac{I_{TOT}}{(Fv_f)} = \sum_j n_j c_j$$

Équation 1[27]

Le courant total  $I_{TOT}$  correspond à la somme du courant produit à l'électrode de l'émetteur et du courant produit par une autre réaction d'oxydoréduction au niveau de la mise en contact à la terre, en amont de l'émetteur. En mode ionisation négative, une réduction est menée à l'électrode de l'émetteur et une oxydation se produit à l'électrode de contact à la terre (Figure 7). «  $F$  » est la constante de Faraday ( $9.648 \times 10^4$  C/mol), «  $v_f$  » est le débit volumétrique d'injection de la solution, «  $j$  » est le nombre de réactions d'oxydoréduction différentes, «  $n_j$  » est l'équivalent molaire d'électrons impliqués dans la production d'une mole d'un produit d'électrolyse lors d'une réaction «  $j$  » et «  $c_j$  » est la concentration d'un produit d'électrolyse «  $j$  ». En mode d'ionisation négative, la concentration d'ions  $[OH^-]$  produite par la réduction de l'eau peut être calculée par la formule de Faraday (Équation 1) et permet de calculer la variation de pH de la solution. [20], [27]–[29]

Le matériel de l'électrode émetteur peut également participer à la réaction d'oxydoréduction et mener à sa dégradation si celui-ci se compose d'un élément facilement réductible ou oxydable. Les capillaires sont généralement produits en acier inoxydable. [22]

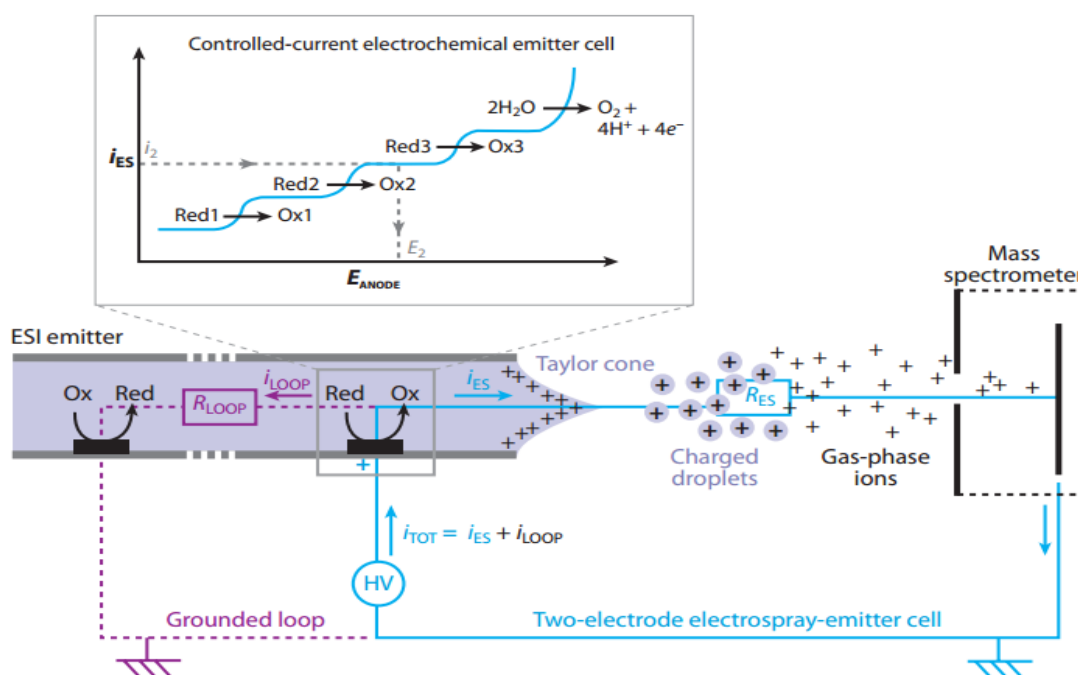


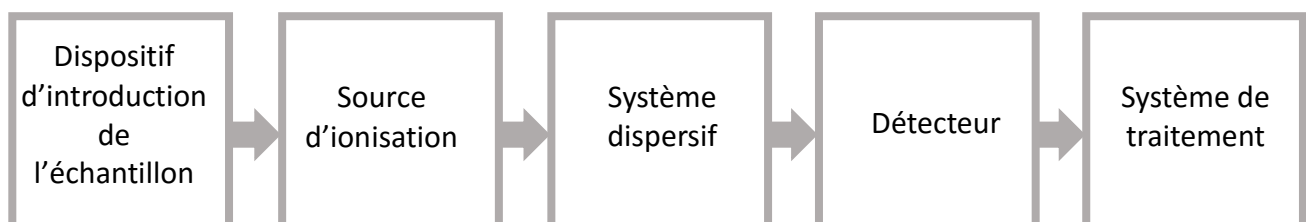
Figure 7: Circuit électrochimique de l'électrospray[20]

### 4.5 La spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse occupe aujourd'hui une position privilégiée parmi les méthodes analytiques. Elle permet en effet à la fois l'identification et la quantification de composés dans des mélanges complexes avec une limite de détection et de quantification très basse. Son couplage aisé avec les différentes techniques de séparation lui ouvre un éventail vaste de domaines d'applications. [22]

La mesure de la masse, formellement du rapport masse sur charge des ions pseudomoléculaires, peut être obtenue par différents procédés. Les analyseurs de masse séparent les ions, dans un vide plus ou moins poussé, soit par filtrage (cas des appareils à secteurs, quadripôles et apparentés), soit par séparation temporelle (cas des temps de vols et apparentés), ou encore par mesure de fréquence de trajectoire périodique (OrbiTrap et ICR). L'étape essentielle de la spectrométrie de masse est donc la formation d'ions en phase gazeuse. Les ions sont caractérisés par leur rapport masse (en Dalton) sur charge (en nombre de charge), et leur abondance relative ou absolue. Le rapport masse sur charge, dénoté  $m/z$ , est parfois exprimé en Thomson (Th) dans le système des unités atomiques. La charge nette portée par un ion est un multiple de la charge élémentaire et est assimilée à l'unité de charge :  $z = q/e$ , « q » étant la charge totale de l'ion en Coulomb et « e » la charge élémentaire, soit  $1.6 \times 10^{-19}$  Coulomb. La spectrométrie de masse s'applique aussi bien à l'analyse élémentaire qu'à l'analyse moléculaire. Dans le cas de molécules fragiles, des sources d'ionisation suffisamment douces ont été développées de manière à produire des ions pseudomoléculaires voire des complexes supramoléculaires intacts.[22]

Un spectromètre de masse est toujours composé des éléments suivant :



Le spectromètre de masse doit fonctionner sous vide - ou à basse pression - enfin d'éviter toute collision non intentionnelle des ions avec des particules de gaz. En effet, ces collisions auraient pour conséquence de modifier la trajectoire des ions, de les fragmenter, d'empêcher leur transmission vers le détecteur ou encore de leur faire perdre leur charge. [22]

#### 4.5.1 La MS/MS ou spectrométrie de masse en tandem

Lorsque des ions pseudomoléculaires sont produits, des informations structurales supplémentaires sont obtenues par fragmentation. Plusieurs étapes séquentielles de

spectrométrie de masse sont appliquées. On parle de MS/MS ou, plus généralement, de MS<sup>n</sup>. De façon générale, la MS/MS désigne toute méthode impliquant au moins deux étapes d'analyse de masse séparées par un processus de dissociation ou par une réaction chimique induisant un changement de masse ou de charge d'un ion, aussi connue sous le nom de spectrométrie de masse en tandem. Le mode MS/MS le plus commun consiste à sélectionner, à l'aide d'un premier analyseur, un ion précurseur (ou parent) de ratio  $m/z$  choisi. Ce dernier subit ensuite une activation (augmentation de l'énergie interne) qui engendre sa fragmentation générant un ensemble d'ions fragments. Ceux-ci sont analysés lors d'une seconde étape de spectrométrie de masse utilisant un deuxième analyseur ou une seconde fois le même analyseur (piège à ions). Cette méthode offre comme avantages de pouvoir élucider la structure de l'ion précurseur grâce à l'interprétation du spectre des ions fragments. L'acquisition de la masse exacte des ions précurseurs et des fragments facilite l'élucidation structurale. [22]

En spectrométrie de masse moléculaire, la fragmentation des ions peut être induite par collision (CID) avec un gaz inerte. A chaque collision, une partie de l'énergie cinétique des ions est convertie en énergie interne de vibration. L'ion est alors amené dans un état vibrationnellement excité induisant la rupture des liaisons selon des constantes de vitesse dépendant notamment de la barrière d'énergie à franchir. En augmentant progressivement l'énergie cinétique de l'ion précurseur, cette méthode permet d'établir leur profil de stabilité définie par la valeur de  $V_{50}$ . Cette méthode, aussi connue sous le nom d' « energy-resolved collision induced dissociation » consiste à acquérir la valeur d'énergie de collision (fournie sous forme d'énergie cinétique), exprimée en Volts (le voltage d'accélération de l'ion précurseur dans une cellule de collision), nécessaire pour fragmenter 50% de l'ion précurseur. D'autres méthodes de fragmentation sont également disponibles et présentent des avantages et limitations complémentaires avec les techniques de fragmentation par collision. [22]

#### 4.5.1 Résolution, Profil isotopique, masse exacte et « défaut » de masse

La résolution d'un spectromètre de masse exprime son pouvoir de séparation en masse ( $\Delta M$ , soit la différence de masse entre deux ions) à une masse de travail donnée  $M$ . Elle est exprimée par le nombre correspondant à la relation  $R=M/\Delta M$ .

Lorsque la résolution du détecteur en masse le permet, l'identification d'un ion peut être facilitée par la mesure de sa masse précise et exacte (après calibration). Il s'agit de la masse précise (chiffre de nombre significatif dans le rapport  $m/z$  mesuré) dont la justesse en masse et la meilleure possible (c'est-à-dire dont la masse mesurée est la plus proche possible de la masse réelle). La masse monoisotopique est celle du composé qui ne contiendrait que les isotopes stables les plus abondants de sa formule brute. L'abondance isotopique relative correspond au pourcentage de chaque isotope (stable) d'un élément donné (voir [Figure 8](#) et [Tableau 2](#) pour le fer).

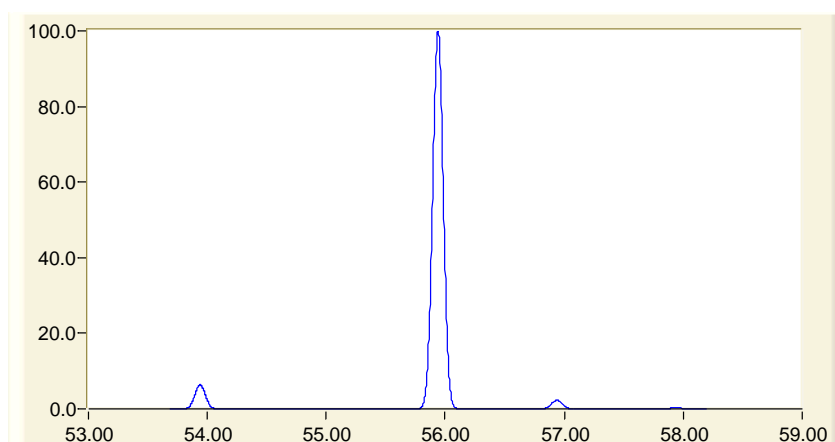


Figure 8: profil isotopique du Fer élémentaire (généré avec Molecular Weight Generator 6.49)

Tableau 2: Masses exactes du Fer, abondance (fraction) et abondance relative (%). L'isotope du Fer 56 (en gras) et le plus abondant alors que le Fer 54 est le pic monoisotopique d'abondance moindre.

Masse exacte des isotopes du Fer	Abondance	Abondance relative (%)
53.93961	0.0584500	6.37
54.93961	0.0000000	0.00
<b>55.93961</b>	<b>0.9175400</b>	<b>100.00</b>
56.93961	0.0211900	2.31
57.93961	0.0028200	0.31

Ainsi, connaissant la masse monoisotopique exacte d'un ion déterminé par spectrométrie de masse à haute résolution, il est possible de déterminer une liste de formules empiriques (brutes) compatibles avec le rapport masse sur charge mesuré. Plus la justesse en masse de l'instrument est bonne et plus restreinte sera la liste de formules brutes compatibles, facilitant de ce fait l'identification des ions détectés. Lorsque le nombre d'atomes à isotopes d'abondance non négligeable devient important (profil isotopique complexe, typique des métaux de transition), l'intensité du pic correspondant à la masse monoisotopique, c'est à dire de la composition isotopique ne contenant que l'isotope le plus abondant, diminue jusqu'à devenir nulle au détriment des autres compositions isotopiques.

Quand un spectre de masse expérimental est acquis, la présence de plusieurs pics originaires de différents ions rend le repérage des pics d'intérêts plus difficile, notamment si les ions d'intérêts ne sont pas les plus abondants. L'identification des complexes métalliques par spectrométrie de masse à source électrospray dans un spectre de masse (fortement) bruité est facilitée par l'existence d'un défaut de masse. En effet, par définition, la masse exacte de l'isotope 12 du carbone vaut exactement 12, et l'unité de masse atomique (uma ou *amu* en Anglais) vaut exactement un 1/12 de la masse de cet isotope, composé pour rappel de 6 protons et 6 neutrons. Or la masse du proton et du neutron ne sont pas rigoureusement identiques, la masse d'un proton étant environ 99.86% la masse d'un neutron. En général,

quand le numéro atomique des éléments augmente, le nombre de neutrons nécessaires à la stabilisation des noyaux atomiques devient proportionnellement plus faible pour les éléments lourds que les éléments légers (à l'exception près de certains isotopes). Ainsi les hétéroatomes plus lourd que le carbone 12 présentent une masse exacte légèrement plus faible que leur masse nominale, cette différence devenant de plus en plus importante spécialement lorsqu'il s'agit des métaux (voir [Tableau 3](#): abondances isotopiques d'éléments étudiés). Au contraire les éléments plus légers que l'isotope 12 du carbone ont une masse nominale légèrement plus grande. Dans les molécules et les ions riches en hétéroéléments tels que les complexes métalliques étudiés durant ce mémoire, ce défaut de masse n'est pas compensé par les éléments plus légers que l'isotope 12 du carbone, et devient relativement important, de l'ordre du dixième d'unité de masse atomique. L'observation de la variation de ce défaut de masse le long de l'axe  $m/z$  dans un spectre de masse, en se focalisant sur les chiffres composant la partie non entière de cette masse, aide grandement à repérer les ions contenant une proportion importante d'hétéroatomes surtout quand ils contiennent en plus un métal dans leurs formules brutes ([Figure 9](#)). Un ion riche en hétéroatomes et comportant un ou plusieurs métaux dans leur formule brute aura donc un « défaut » plus importante dans la partie non entière de son rapport masse sur charge que les pics voisins ne comportant pas de métaux et/ou peu d'hétéroéléments.

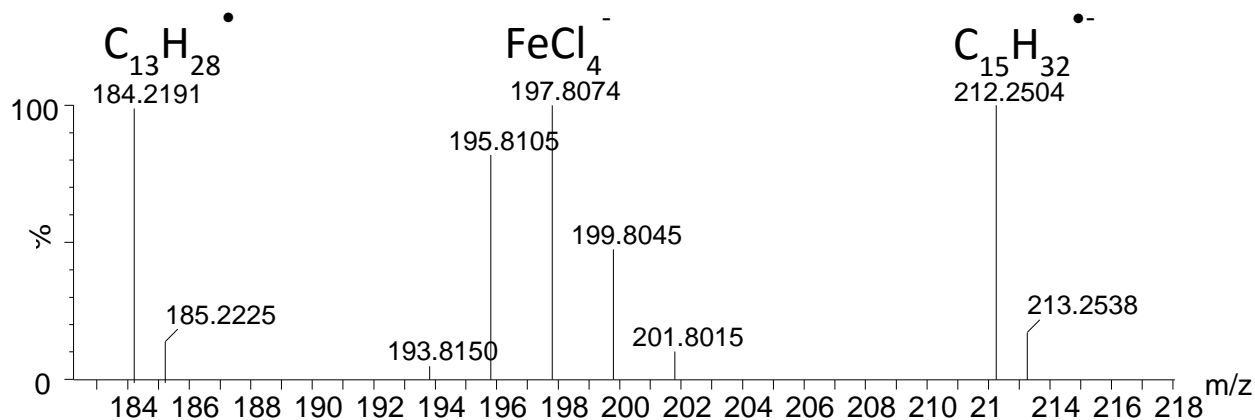


Figure 9: Comparaison des défauts de de masse de  $C_{13}H_{28}^+$ ,  $FeCl_4^-$  et  $C_{15}H_{32}^+$  ;

En plus de la masse exacte, la présence d'un profil isotopique particulier aide à l'identification d'un ion car celui-ci dépend du nombre d'atomes formant les ions, des éléments les constituants et de l'abondance isotopique de ces derniers ([Figure 10](#)).



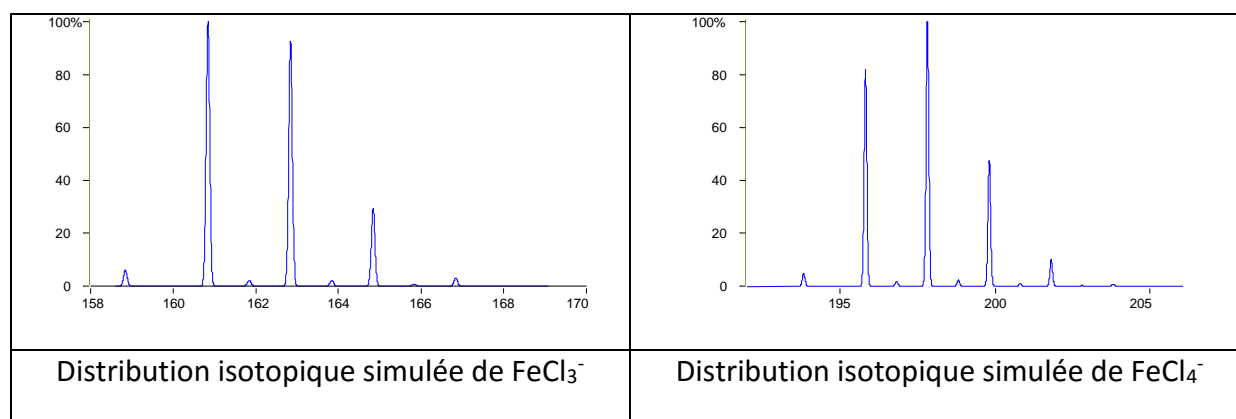


Figure 10: Influence du nombre de ligands chlore sur la distribution isotopique finale des complexes chlorés du Fe(II) et du Fe(III)

Le Tableau 3 reprend le numéro atomique Z, le symbole, le nombre de masse A et l'abondance isotopique relative des différents éléments composant les complexes étudiés dans ce mémoire. L'identification des complexes métalliques a été validée lorsque les masses exactes mesurées ainsi que les profils isotopiques obtenus étaient concordants avec les spectres simulés (théoriques) de ces mêmes complexes.

Tableau 3: abondances isotopiques d'éléments étudiés

Z	Eléments	Symboles	A	Masse Atomique [uma]	Abondance relative[%]
1	hydrogène	H	1	1,007 825	99,985
	deutérium	D	2	2,014 102	0,015
	tritium	T	3	3,016 050	(0,0001)
6	carbone	C	11	11,011 434	0,000
			12	12,000 000	98,892
			13	13,003 355	1,108
			14	14,003 242	0,000
7	azote	N	13	13,005 739	0,000
			14	14,003 074	99,635
			15	15,000 109	0,365
			16	16,006 100	0,000
			17	17,008 450	0,000
8	oxygène	O	15	15,003 066	0,000
			16	15,994 915	99,760
			17	16,999 130	0,040
			18	17,999 150	0,200
17	chlore	Cl	35	34,968 853	75,770
			36	35,968 312	0,000
			37	36,965 903	24,230
			38	37,968 002	0,000
26	Fer	Fe	54	53,939 610	5.800
			56	55,934 940	91,720
			57	56,935 400	2.200

			58	57,933 280	0.280
29	cuivre	Cu	61	60,933 444	0,000
			63	62,929 599	69,100
			64	63,929 761	0,000
			65	64,927 792	30,900
35	brome	Br	79	78,918 336	50,690
			81	80,916 344	49,310
			82	81,916 802	0,000
			86	85,918 444	0,000
			87	86,920 327	0,000
53	iode	I	127	126,904 475	100,000
			131	130,906 110	0,000

Les abondances relatives entre parenthèse correspondent aux abondances des isotopes radioactifs.

## 4.6 La mobilité ionique

La mobilité ionique est utilisée pour fournir une dimension supplémentaire de séparation permettant de différencier deux ions de même rapport  $m/z$  si leurs coefficients de mobilité réduits (traduits par la section efficace de collision) sont différents. Dans le cadre de ce travail, nous exploitons la mobilité ionique pour comparer la géométrie de complexes inorganiques et organo-métalliques. En effet la géométrie de ces complexes détermine leur nombre de collisions avec le gaz de mobilité et par conséquent la force de friction subie. Une vitesse stationnaire différente sera dès lors atteinte pour une même accélération par le champ électrique dans la cellule de mobilité.

### 4.6.1 Travelling Wave Ion Mobility Spectrometry (TWIMS)

#### 4.6.1.1 SYNAPT G2

Le principe de spectrométrie par mobilité ionique a été introduit début des années 1900. Elle permet une séparation des ions selon leur structure tridimensionnelle. Les appareils historiques étaient basés sur un tube de dérive simple, dont la longueur fixe la résolution. Dans le cas du TWIMS, des vagues de potentiel permettent d'améliorer la résolution à encombrement physique moindre. Nous avons utilisé un Synapt G2 (Waters, Manchester) doté d'une source électrospray du type Z-Spray et d'un quadripôle pour sélectionner un précurseur si nécessaire. Le système « TriWave » est composé de plusieurs cellules utilisant la technologie Travelling wave Ion Guide (TWIG voir [Figure 11](#)). Une première cellule (Trap) permet de stocker les ions de manière à synchroniser leur injection en « paquets » dans la cellule de mobilité. La deuxième cellule est celle où s'effectue la séparation par mobilité. La troisième (Transfer) assure le transfert des ions par paquet (échantillonnage des temps d'arrivée) vers l'analyseur à temps de vol de manière à s'assurer une injection synchronisée de que tous les ions vers le détecteur avant la mesure des temps de vol du paquet suivant. Dans le cas du Synapt G2 (seconde génération), les ions sont injectés dans une cellule

remplie de gaz ( $\approx 3$  mbar) constituée d'une série d'électrodes annulaires en série, entre lesquelles est appliqué un potentiel électrique. Les ions sont ainsi piégés dans un puits de potentiel les maintenant au centre de l'axe des électrodes circulaires, limitant ainsi leur diffusion radiale. Ces ions sont également soumis à un champ électrique, grâce à la différence de potentiel appliquée entre les électrodes vicinales. Une vague de potentiel est formée à l'intérieur du dispositif en déplaçant la différence de potentielle sur ces électrodes de proche en proche, depuis les électrodes « d'entrée » vers les électrodes de « sortie » de la cellule de mobilité. C'est donc ce champ électrique qui pousse les ions le long de la cellule de mobilité. Les ions acquièrent une vitesse stationnaire différente en fonction de leur masse, de leur charge, mais aussi en fonction de leur section efficace de collision.

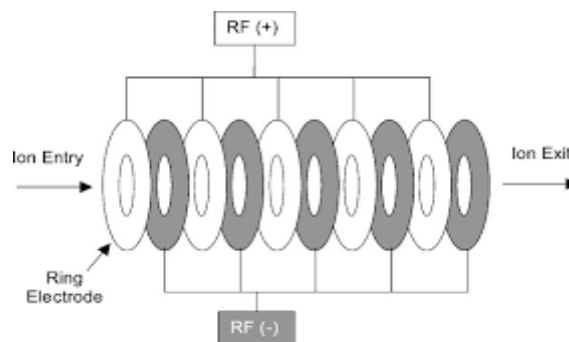


Figure 11: Travelling Wave Ion Guide, la cellule de mobilité utilisant un système d'électrodes circulaires concentriques et consécutives (« stacked rings »), selon Giles et collaborateurs [30]

Les ions les plus étendus ont une plus grande fréquence de collision avec le gaz de mobilité et ont une vitesse plus faible que celle des ions les plus compacts qui sont alors plus rapides (Figure 12). Afin d'éviter la fragmentation involontaire des ions lors de leur injection dans la cellule de mobilité, le Synapt G2 est équipé d'une fenêtre d'hélium à l'entrée de la cellule (pression d'environ 1 mbar). L'hélium étant un élément léger, l'énergie transférée en énergie interne de vibration des ions, lors de la collision, est plus faible que lors d'une collision avec une molécule plus lourde telle que le diazote. L'hélium agit comme gaz tampon lors de l'injection des ions. Les ions sont alors freinés avant leur entrée dans la zone de la cellule remplie d'azote et leur fragmentation est minimisée. [7], [25], [30]–[35]

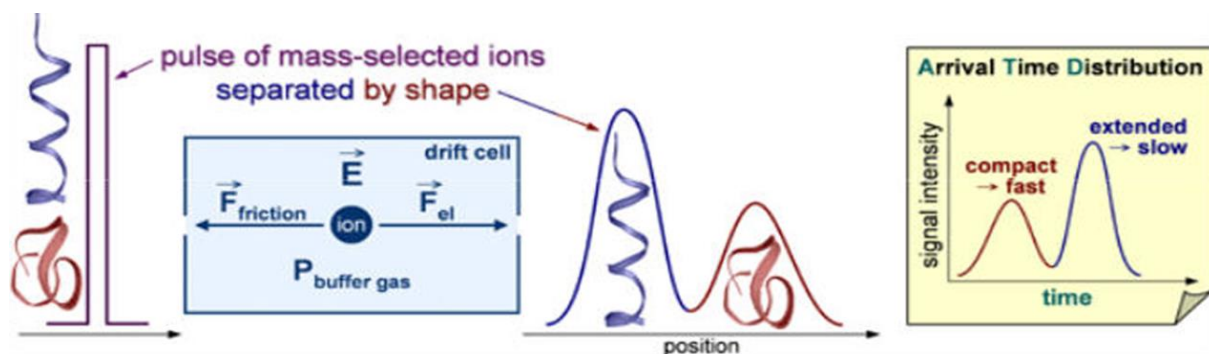


Figure 12: Illustration du principe de la mobilité ionique : Les plus petits ions ou les ions les plus compacts sont plus rapides, car subissent moins fréquemment des collisions avec le gaz[36]

#### 4.6.1.1.1 ESI (Z-Spray)

La source ESI est décrite au chapitre « 4.4. ». Le type de source sur le Synapt G2 est un Z-spray (Figure 13). Les ions y suivent une trajectoire en forme de Z imposée par les voltages du « sampling cone » et de l'« extraction cone ». Seules les molécules chargées suivent cette trajectoire, ce qui permet d'éliminer les molécules neutres (solvant et autres).

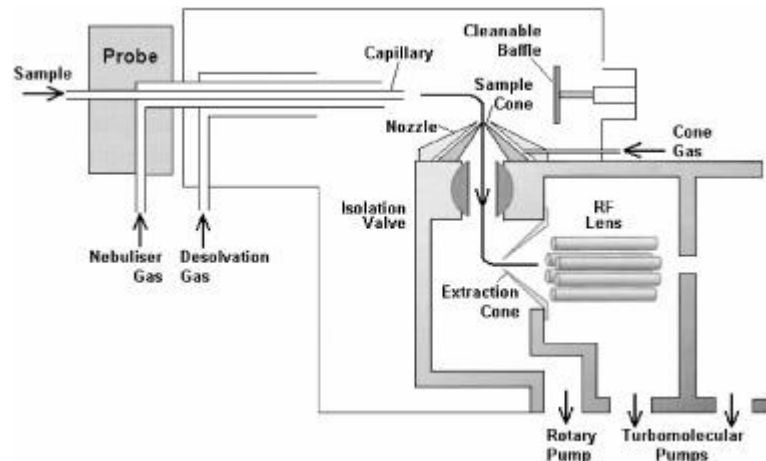


Figure 13: schéma d'une source ESI Z-spray [37]

#### 4.6.1.1.2 Quadripôle

Le principe d'un analyseur de masse est de séparer des éléments ionisés selon leur rapport masse sur charge ( $m/z$ ), sous l'effet de champs électriques et/ou magnétique. Il existe différents types d'analyseurs, dont les quadripôles, qui agissent comme filtre dans une configuration linéaire ou comme piège à ions dans une configuration dite « 3D » (QIT) ou linéaire (LIT ou LQT). Celui utilisé pour cette étude est le quadripôle linéaire à transmission à quatre électrodes parallèles cylindriques dont les électrodes en vis à vis sont raccordées électriquement deux à deux (Figure 14). Sur ces électrodes, deux potentiels sont superposés : une tension alternative (la radiofréquence) et une tension continue. Selon les valeurs de voltages appliquées sur les barres du quadripôle, les ions de rapport masse sur charge adéquat adoptent une trajectoire radiale oscillante grâce à des inversions rapides de polarité des électrodes. Pour qu'un ion ait une trajectoire stable, l'amplitude radiale de la trajectoire doit être inférieure à la distance (diamètre) séparant deux électrodes. Ces trajectoires sont définies par les équations de Mathieu. Celles-ci fournissent les diagrammes de stabilité de la trajectoire des ions (Figure 15). Le quadripôle peut également être utilisé pour focaliser le flux d'ions sans sélection (mode dit RF only). Dans ce cas, la tension continue appliquée est de 0 Volt. Si du gaz de collision est présent dans ce quadripôle et que les ions acquièrent assez d'énergie cinétique, il est possible d'utiliser ce dispositif comme cellule de collision afin de fragmenter les ions précurseurs. [22], [25], [38]

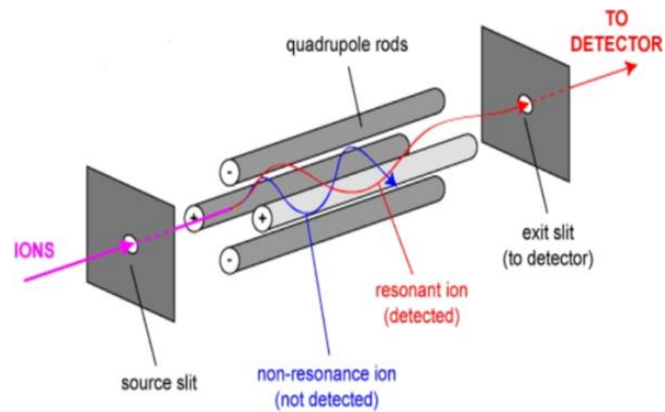


Figure 14: Quadripôle à électrodes cylindriques [39]

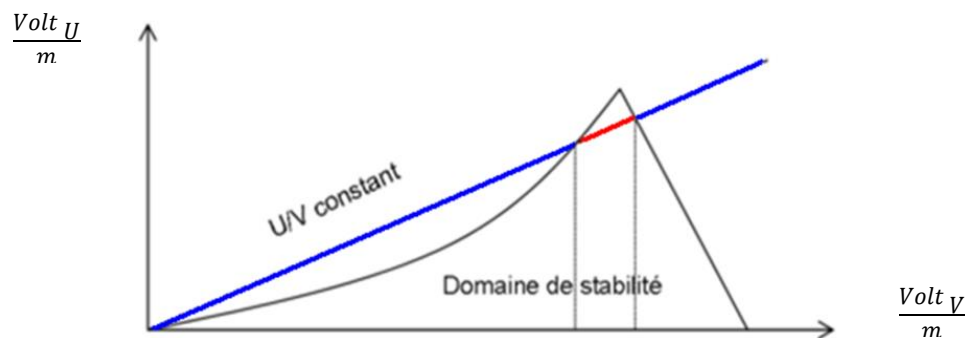


Figure 15: Diagramme de stabilité d'un ion en fonction d'un voltage alternatif (V) et continu(U)[38]

#### 4.6.1.1.3 Les cellules de collision « Trap » et « Transfer »

Contrairement aux cellules de collision classiques exploitant des quadripôles, les cellules de collision du Synapt G2 « Trap » et « Transfer » sont aussi des dispositifs à base de « stacked rings » (voir [Figure 11](#)) où la fragmentation sur du gaz est possible. Pour cela, les vitesses et hauteurs de vagues choisies sont telles que la collision des ions avec le gaz de collision (ici de l'argon à faible pression) a lieu avec une énergie suffisante pour permettre la fragmentation. De plus, les cellules de « Trap » et de « Transfer » permettent de stocker temporairement des ions pour permettre des injections par paquet dans la cellule de mobilité ou vers l'analyseur à temps de vol. Le « Trap » accumule les ions en appliquant une barrière d'énergie potentielle avant l'entrée dans la cellule de mobilité formant un paquet analysé par mobilité unique. La cellule de « Transfer » échantillonne en 200 paquets d'ions (bins) les ions qui sont séparés par la mobilité ionique. Lorsque l'analyseur de masse a effectué l'analyse de 200 paquets (bins) d'ions venus de la cellule de « Transfer », le « Trap » libère un nouveau paquet d'ions. La mesure des bins est converti en temps d'arrivée et permet de relier la masse détectée dans le TOF à son temps d'arrivée en mobilité ionique.

#### 4.6.1.1.4 Analyseur à temps de Vol : TOF

Pour cette étude, la mesure des masses est réalisée avec le dispositif TOF (Time-of-flight). Cette technique consiste à mesurer le temps que met un ion ayant une énergie cinétique de départ définie pour parcourir une distance donnée dans un tube sous vide (environ  $7 \cdot 10^{-7}$

mbar). Ce temps de vol peut être relié directement au rapport masse sur charge de l'ion ( $m/z$ ). Tous les ions sont accélérés durant une même période avec une même énergie cinétique. Leur énergie cinétique est donc identique et vaut, selon l'**Équation 2** :

$$E = \frac{1}{2}mv^2$$

Équation 2

Les ions auront une vitesse qui dépend de l'inverse de la racine carrée de leur masse. Les ions de rapport masse sur charge le plus faible sont les plus rapides et donc les premiers à atteindre le détecteur. Les analyseurs à temps de vol linéaires ne compensent pas les différences de trajectoire ou d'énergie cinétique minimes, il en résulte une dispersion des temps d'arrivée pour une même masse et donc une perte de résolution. Afin de corriger cette erreur, le dispositif TOF utilisé est muni d'un ou de deux réflectrons ou miroirs électrostatiques (Figure 16). Les ions sont réfléchis une fois en mode V et deux fois en mode W. Le réflectron se compose d'une série d'électrodes parallèles entre lesquelles est appliquée une différence de potentiel croissante autour du potentiel appliqué aux ions pour leur accélération. Un ion trop rapide pénètre plus profondément dans le réflectron et effectue un trajet plus long et inversement pour les ions trop lents. La technique par réflexion apporte donc un gain de résolution en refocalisant en temps les temps d'arrivée des ions de même masse. Dans une configuration en W, deux réflectrons sont utilisés et les ions subissent 2 réflexions consécutives. [9], [24]

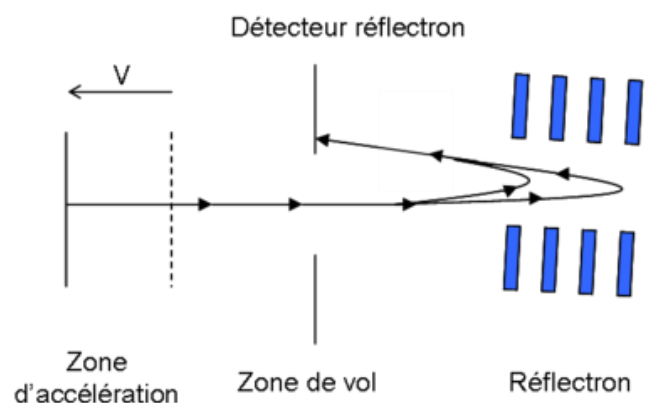


Figure 16: Schéma du réflectron en mode V.

#### 4.6.2 Détermination des sections efficaces de collision (CCS) expérimentales

La section efficace de collision, ou Collision Cross Section (CCS) en Anglais, est une valeur permettant d'apprécier la surface de contact des collisions d'un ion avec un gaz de mobilité. C'est un paramètre physique qui représente la surface de collision d'un ion (selon le modèle de sphères rigides) ayant un rayon similaire à une sphère parfaite qui posséderait le même coefficient de diffusion ou de mobilité que l'ion étudié.

#### 4.6.2.1.1 Equation de Mason Schamp equation et le drift tube

Historiquement, les valeurs de mobilité des ions étaient obtenues à l'aide d'un instrument appelé « drift tube ». On y mesure directement le temps de parcours de l'ion dans une cellule faiblement pressurisée (mais de pression connue précisément), de longueur exactement connue et à laquelle est appliquée une différence de potentiel donnant lieu à un champ électrique faible et constant. Cette valeur est exprimé en centimètre carré par volt et par seconde ( $\text{cm}^2/(\text{V.s})$ ), soit le temps de parcours selon la valeur du dit champ électrique pour une cellule de X centimètre de longueur. Cette valeur de mobilité peut ensuite être convertie en section efficace de collision selon l'équation de Mason-Schamp (Équation 3):

$$\Omega = \frac{3e}{16N} \sqrt{\frac{2\pi}{\mu k_B T}} \frac{1}{K}$$

Équation 3

Avec  $\Omega$  la section efficace de collision souvent exprimé en  $\text{Å}^2$ , N le nombre de densité du gaz de mobilité,  $\mu$  la masse réduite de l'ion et du gaz de drift,  $k_B$  la constante de Boltzmann et T la température du drift-gaz en Kelvin.[32], [40], les autres variables étant exprimées dans le système d'unité CGS.

#### 4.6.2.1.2 La calibration (T-Wave)

La CCS des ions analysés dans un T-wave ne peut directement être reliée à leur temps d'arrivée, en raison de la non uniformité de leur déplacement. En effet, ces ions sont confrontés à des vagues de potentiel imposant des mouvements d'aller-retour aux ions (mouvement de roll-over). Comme décrit au chapitre « 5.3 », des calibrants de CCS connues et dont les temps d'arrivées sont mesurés dans des conditions IMS identiques à celle des analyses, permettent de déterminer les CCS des ions analysés.

## 5 Matériels et méthodes

### 5.1 Préparation des échantillons

#### 5.1.1 Solutions de calibration en masse et en CCS

La calibration en masse du temps de vol est effectuée avec une solution d'acide phosphorique 1% en volume dans H<sub>2</sub>O (Milli-Q)/ACN (Biosolve BV) (50/50).

Une solution de polyalanines 5 μM (Sigma Aldrich) est utilisée pour la calibration en CCS du Synapt G2 ainsi que des solutions à 1mM d'acides carboxyliques préparées dans du méthanol (Biosolve BV) (acide acétique, acide propionique, acide cyclopropane carboxylique, acide butyrique, acide pivalique, acide cyclohexane carboxylique et acide adamantane carboxylique). Les acides sont fournis par le Professeur A. Demonceau du laboratoire de chimie macromoléculaire et catalyse organique de l'Université de Liège

#### 5.1.2 Complexes Fe et Cu-Halogènes

Des solutions 0.1M de FeCl<sub>3</sub> (Sigma Aldrich), CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (Sigma Aldrich), NH<sub>4</sub>Br (Sigma Aldrich), NaI (Sigma Aldrich) et NH<sub>4</sub>Cl (Sigma Aldrich) sont séparément préparées dans du méthanol (Biosolve BV).

Pour l'analyse des complexes FeX, une solution de 10 μl de FeCl<sub>3</sub> 0.1M avec 20 μl de NH<sub>4</sub>Cl 0.1M, 50 μl de NaI 0.1M, 50 μl de NH<sub>4</sub>Br 0.1M et 870 μl de méthanol est préparée. Les concentrations obtenues sont donc de 1mM en FeCl<sub>3</sub>, 5mM en Br<sup>-</sup>, 5mM en I<sup>-</sup> et 2mM en Cl<sup>-</sup>.

Pour l'analyse des complexes CuX, une solution de 10 μl de CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O 0.1M avec 30 μl de NH<sub>4</sub>Cl 0.1M, 50 μl de NaI 0.1M, 50 μl de NH<sub>4</sub>Br 0.1M et 870 μl de méthanol est préparée. Les concentrations obtenues sont donc de 1mM en CuCl<sub>2</sub>, 5mM en Br<sup>-</sup>, 5mM en I<sup>-</sup> et 3mM en Cl<sup>-</sup>.

#### 5.1.3 Complexes Fe-carboxylates monodentés

Des solutions individuelles de FeCl<sub>3</sub> (sigma Aldrich) 1mM, acide acétique 1M, acide propionique 1M, acide cyclopropionique 1M, acide butyrique 1M, acide isobutyrique 1M, acide pivalique 1M, acide cyclohexane carboxylique 1M et acide adamantane carboxylique 1M sont préparées dans du méthanol (Biosolve BV). Les acides sont fournis par le laboratoire de chimie organique du professeur A. Demonceau.

#### 5.1.4 Complexes Fe-oxalates

Une solution de (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[Fe(ox)<sub>3</sub>] (?) de 1mM est préparée dans un mélange eau (Milli-Q)/méthanol (Biosolve BV) (50/50).

#### 5.1.5 Complexes Fe-Citrates[41]

Des solutions séparées de FeCl<sub>3</sub> (sigma Aldrich) 0.1M et d'acide citrique (Fluka) 0.1M sont préparées dans de l'eau (Milli-Q).



Trois solutions de complexes de citrate de fer sont préparées : 50 µl de la solution de FeCl<sub>3</sub> 0.1M et 300 µl de la solution d'acide citrique 0.1M sont ajoutés à 3 ml d'eau pour chaque solution. Du NH<sub>4</sub>OH 1% (dans du méthanol) est ajouté à chacune des solutions pour arriver à des pH de 3, 6 et 9. Le volume de chaque solution est ajusté à 5ml en rajoutant de l'eau (Milli-Q). Les concentrations obtenues sont donc de 1mM en FeCl<sub>3</sub> et 6mM en citrate.

Un temps d'équilibration de 48h est laissé à ces solutions. Au moment de l'injection, 20% de méthanol est ajouté à chaque solution pour faciliter l'ionisation par électrospray.

### 5.1.6 Méthode d'infusion

Toutes ces solutions sont analysées par infusion directe avec un débit de 250 µl/h dans le Synapt G2, à l'exception des solutions de fer et d'acides carboxyliques monodentés (paragraphe 5.1.3.). La solution FeCl<sub>3</sub> 1mM et chacune des solutions d'acide carboxyliques sont co-infusés. Les deux solutions se rejoignent dans un dispositif en forme de « T » avant d'arriver dans la source d'ionisation. La solution de Fe est infusée avec un débit de 250 µl/h et les solutions d'acide avec un débit de 200 µl/h. Cette stratégie a été mise en place afin de prévenir la précipitation dans la source des complexes due à la présence d'ions hydroxyle.

## 5.2 Paramètres d'analyse IMS-MS(/MS)

Les paramètres d'analyse en IMS et MS(/MS) sont présentés dans le [Tableau 5](#).

La séparation en mobilité ionique est optimisée en jouant sur les paramètres de vagues – leur vitesse et leur hauteur – et sur la pression du gaz de mobilité. Pour le SynaptG2 il est optimal d'essayer de répartir les temps d'arrivée de tous les ions entre les 20 premiers bins et les 20 derniers. En augmentant la vitesse des vagues, le profil de distribution des temps de dérive est mieux réparti sur les 200 bins et la séparation est alors plus efficace. Cette distribution devient plus étroite en augmentant la hauteur des vagues. L'augmentation de la pression du gaz augmente la fréquence de collision et décale le profil des temps de dérive vers des valeurs plus élevées. Généralement, les plus gros ions ont une meilleure séparation avec des hautes vagues de potentiel. [32]

La gamme de masse imposée à l'analyseur en masse (TOF) pour l'acquisition dépend aussi du temps de dérive des espèces en mobilité ionique. L'analyseur à temps de vol reçoit 200 pulses (ou push) d'analyse, de la part de la cellule de « Transfer », pour chaque paquet d'ions libéré par le « Trap ». Chaque pulse est réalisé en un temps appelé « bin ». Le TOF analyse alors un paquet d'ion en 200 bins. La mesure des bins permet à l'instrument d'associer une masse mesurée dans la TOF à son temps d'arrivée en mobilité ionique. Les ions trop volumineux ne sortant pas de la cellule de mobilité ionique avant les 200 bins sont inclus dans le paquet d'ions suivant, ils sont dit en « roll over ». La valeur du temps de dérive associée à leur ratio m/z est donc erronée. Cet artefact peut être corrigé d'une part en jouant sur les paramètres de vague de potentiel et la pression du gaz – notamment en

appliquant une plus grande hauteur de vague, en diminuant la vitesse des vagues et en diminuant la pression du gaz de mobilité – et d'autre part en augmentant la gamme de masse de l'analyseur en masse à temps de vol. En effet, la durée d'un bin est déterminée par la gamme de masse analysée par le TOF puisqu'un temps de vol plus long est nécessaire pour des ions de haute masse. En étendant cette gamme de masse, la durée d'un bin augmente et les ions ont donc plus de temps pour parcourir la cellule de mobilité. En contrepartie, l'intensité du signal et la résolution en IMS sont réduites. Le terme « roll over » peut également désigner le passage d'un ion de l'autre côté d'une vague de potentiel.

Le gaz de mobilité ionique détermine aussi fortement les temps d'arrivée des ions. L'hélium étant un atome plus petit et plus fluide que la molécule de diazote, la fréquence de collision avec les ions doit être plus importante pour arriver à une même efficacité de séparation des ions. Une diminution des paramètres de vagues contribue également à une meilleure séparation.

En fonction de la polarisabilité du gaz utilisé pour la séparation en mobilité ionique, nous pourrions obtenir des interactions dipôle-dipôle entre les complexes présentant un moment dipolaire et le gaz de mobilité. La conséquence serait une augmentation de la CCS apparente du complexe par augmentation de la force de friction. La polarisabilité des gaz de mobilité utilisés est présenté [Tableau 4](#).

Tableau 4: polarisabilité des gaz de mobilité ionique (He, N<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>) [9]

<b>Nature du gaz</b>	<b>Masse (uma)</b>	<b>Polarisabilité (10<sup>-24</sup> cm<sup>3</sup>)</b>
<i>Hélium (He)</i>	4	0,205
<i>Diazote (N<sub>2</sub>)</i>	28	1,740
<i>Dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>)</i>	44	2,911

Tableau 5: paramètres d'analyse IMS et MS(/MS)

<b>MS conditions</b>	<b>Fe-X<sup>-</sup></b>	<b>Cu-X<sup>-</sup></b>	<b>Fe-RCOO<sup>-</sup></b>	<b>Fe-Oxalate<sup>-</sup></b>	<b>Fe-Citrate<sup>-</sup></b>
<i>MS system</i>	SYNAPT G2				
<i>Ionization mode</i>	ESI-				
<i>Capillary voltage (kV)</i>	2.5	2.5	2.0	2.0	3.0
<i>Source temperature (°C)</i>	80				
<i>Sample cone voltage (V)</i>	40	20	25	30	22
<i>Desolvation temperature (°C)</i>	150				
<i>Desolvation gas flow (L/h)</i>	500				
<i>Acquisition range</i>	50-1200	50-1200	100-14000	50-32000	50-1200

(Da)							
Scan Time (s)	1						
Interscan time (s)	0.024						
Data Format	Continuum						
Analyser:	Resolution mode						
Trap collision energy (eV)	4						
Transfer collision energy (V)	0						
Resolution	± 20 000						
<b>MS/MS conditions</b>							
Transfer collision energy (V)	Balayage de 5 à 40V			/			
<b>IMS parameters</b>							
	Fe-X <sup>-</sup>			Cu-X <sup>-</sup>	Fe-RCOO <sup>-</sup>	Fe-Oxalate	Fe-Citrate
IMS gas	N <sub>2</sub>	He	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
IMS Bias	3						
Wave velocity (m/s)	2100	350	500	2100	2100	2100	1000
Wave height (V)	40	4	30	40	40	40	40
Trap Gas Flow (mL/min)	0.4						
Helium Cell Gas Flow (mL/min)	180						
IMS gaz flow (mL/min) nitrogen/helium/carbonate dioxide	90	180	100	90	60	90	90

### 5.3 Calibration en CCS du T-wave

La calibration en CCS nécessite des valeurs de CCS connues pour un ensemble de calibrants, dans un gaz de mobilité identique à celui dans lequel se déroulent les analyses à calibrer. Ces CCS proviennent de la littérature dans le cas des polyalanines dans le diazote et dans l'hélium [42] (Tableau 6). Les CCS des carboxylates dans l'hélium ont été mesurées dans un drift tube au LASIM (laboratoire de spectrométrie ionique et moléculaire) à Lyon par Christopher Kune avec l'aimable participation de Philippe Dugourd et son équipe. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le Tableau 7.

Tableau 6: CCS directes des polyanilines dans l'azote et dans l'hélium [42]

séquence	z (négatif)	m/z	$\Omega_{N_2}$ (Å <sup>2</sup> )	$\Omega_{He}$ (Å <sup>2</sup> )
A <sub>2</sub>	1	159,08	132,2	/
A <sub>3</sub>		230,11	150,8	89
A <sub>4</sub>		301,15	165,5	104
A <sub>5</sub>		372,19	180,6	117
A <sub>6</sub>		443,23	196,2	131
A <sub>7</sub>		514,26	210,3	143
A <sub>8</sub>		585,30	223,7	155
A <sub>9</sub>		656,34	238,5	167
A <sub>10</sub>		727,37	252,8	179
A <sub>11</sub>		798,41	266	/
A <sub>12</sub>		869,45	278,2	/
A <sub>13</sub>		940,49	292,8	/
A <sub>14</sub>		1011,52	308	/

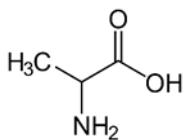


Figure 17: Polyaniline : A

Tableau 7: CCS directs des carboxylates dans l'hélium

Carboxylates	z(négatif)	m/z	$\Omega_{He}$ (Å <sup>2</sup> )
Propionate	1	73,03	49,8207
Cyclopropanecarboxylate		85,03	57,5781
Butyrate		87,05	60,3472
Isobutyrate		87,05	60,3472
Pivalate		101,06	64,3253
Cyclohexanecarboxylate		127,08	71,148
1-1-adamantanecarboxylate		179,11	81,8479

Les temps de dérive des calibrants sont mesurés dans le T-wave du Synapt G2 dans les mêmes conditions IMS – pression du gaz et vitesse et hauteur des vagues de potentiel - que les ions analysés.

Les temps de dérive mesurés pour les calibrants et pour les ions analysés sur le T-wave sont corrigés afin de supprimer le temps de parcours des ions après la cellule de mobilité. Le temps de dérive « td' » correspond à la soustraction du temps des ions passé dans le transfert au temps de dérive directement mesuré « td », selon l'Équation 4. « l transfert » est la longueur de la cellule du transfert (0,13 m) et « vw transfert » est la vitesse des vagues dans le transfert. [34]

$$td' = td - \frac{l \text{ transfert}}{vw \text{ transfert}} * 1000$$

Équation 4

Un temps de dérive «  $td''$  » est ensuite calculé. Il correspond à la soustraction du temps de parcours des ions dans le TOF au «  $td'$  », selon l'Équation 5. «  $l\ TOF$  » est la longueur du TOF (1,57m) et «  $m/z$  » est le rapport masse sur charge de l'ion.

$$td'' = td' - \frac{l\ TOF * \sqrt{\frac{m}{z}}}{1000}$$

Équation 5

A partir des CCS connues du calibrant, des CCS' sont calculées selon l'Équation 6. «  $\mu$  » est la masse réduite de l'ion et du gaz de mobilité, « charge » est la charge nette de l'ion et « CCS » est la CCS connue du calibrant.

$$CCS' = \frac{CCS * \sqrt{\mu}}{charge}$$

Équation 6

Une analyse de régression des CCS' des calibrants en fonction leur  $td''$  nous permet d'obtenir les CCS' des ions analysés à partir de leur temps de dérive «  $td$  » mesuré et converti en «  $td''$  ». Ces CCS' sont calculées avec l'Équation 7. «  $a$  » est le facteur et «  $b$  » la puissance de la régression de calibration.

$$CCS' = a * td''^b$$

Équation 7

Les CCS des ions analysés sont alors mesurées sur base de l'Équation 8.

$$CCS = \frac{CCS' * charge}{\sqrt{\mu}}$$

Équation 8

### 5.4 Calculs théoriques

Les observations faites en IMS ont été complétées par des calculs théoriques réalisés en collaboration avec le Dr Johann Far et Christopher Kune. Les structures théoriques des complexes  $FeX_{(2-4)}$  et  $CuX_{(2-3)}$  ont d'abord été pré-optimisées par mécanique moléculaire en utilisant le champs de force MM2 avec le programme Chem3D v13. Les structures stériquement stables ont ensuite été optimisées par calcul théorique par les méthodes Hartree Fock et DFT/B3LYP avec Gaussian09c. Le set de base 6-31g+(d) a été utilisé pour tous les atomes à l'exception de l'iode qui a été décrit par LANL2dz (base qui ne tient compte que des électrons de valence). Vus les propriétés électronique des métaux, les optimisations ont été réalisées pour plusieurs états de spin. Les fréquences de vibration ont également été calculées afin de s'assurer que la structure obtenue correspond bien à un minimum

d'énergie global et non un état de transition. Parmi les structures obtenues, seul les plus stables ont été retenues.

Les complexes du Fe-Carboxylates ont été optimisées par calcul théorique par les méthodes DFT/B3LYP avec Gaussian09c. Le set de base STO3G\* a été utilisé pour tous les atomes afin d'économiser du temps de calcul, au détriment de la précision et la justesse du calcul de géométrie. Toutefois ce mode de calcul donne déjà une très bonne estimation de la géométrie probable des complexes modélisés.

Afin d'être comparées avec les données expérimentale, des CCS théoriques ont été déterminées à partir de ces structures avec le programme IMoS [Références]. Ce programme se base sur trois modèles pour déterminer une CCS dans n'importe quel gaz de mobilité tant qu'on connaît ces propriétés (polarisabilité, rayon de Van der Waals et masse moléculaire): La Projection Approximation (PA) ([43]), l'Exact Hard Sphere Scattering (EHSS)([44]) et la Trajectory Method (TM)([45]). Par comparaison entre les CCS expérimentale et théorique, il est possible de connaître la structure des différents complexes observé en IMS.

## 6 Résultats et discussion

### 6.1 Calibration CCS

La conversion directe des temps de dérive (drift time, dt) vers les CCS n'est actuellement pas possible en travaillant sur un TWIMS. Cette conversion nécessite alors l'utilisation de « calibrants/points de calibrations » dont les constantes de mobilité « K » sont connues (c.f Équation 3). Dans des conditions de vitesses et hauteurs de vagues définies, il est possible de relier les temps d'arrivées à des sections efficaces de collision selon la méthode décrite par Bush et ses collaborateurs [46]

Les polyalanines procurent les seuls points de calibration en ESI négatif IM MS, décrit dans la littérature, dont les CCS sont du même ordre de grandeur que les complexes métalliques étudiés durant ce mémoire.

La gamme de calibration établie avec les polyalanines ne recouvre pas l'entièreté du domaine d'analyse. La Figure 18 est un exemple de la courbe de calibration obtenue pour l'analyse des complexes Fe-halogènes. L'acquisition des spectres du calibrant a été réalisée dans les mêmes paramètres d'analyse que les analyses des complexes. Les ions les plus petits, ou les plus compacts, situés en dessous du premier point de calibration, pourraient être sujets à des artéfacts d'extrapolation. En l'absence de CCS connues pour des calibrants en négatif de plus petite taille, nous avons calibré la CCS des complexes analysés dans l'azote dans ces conditions.

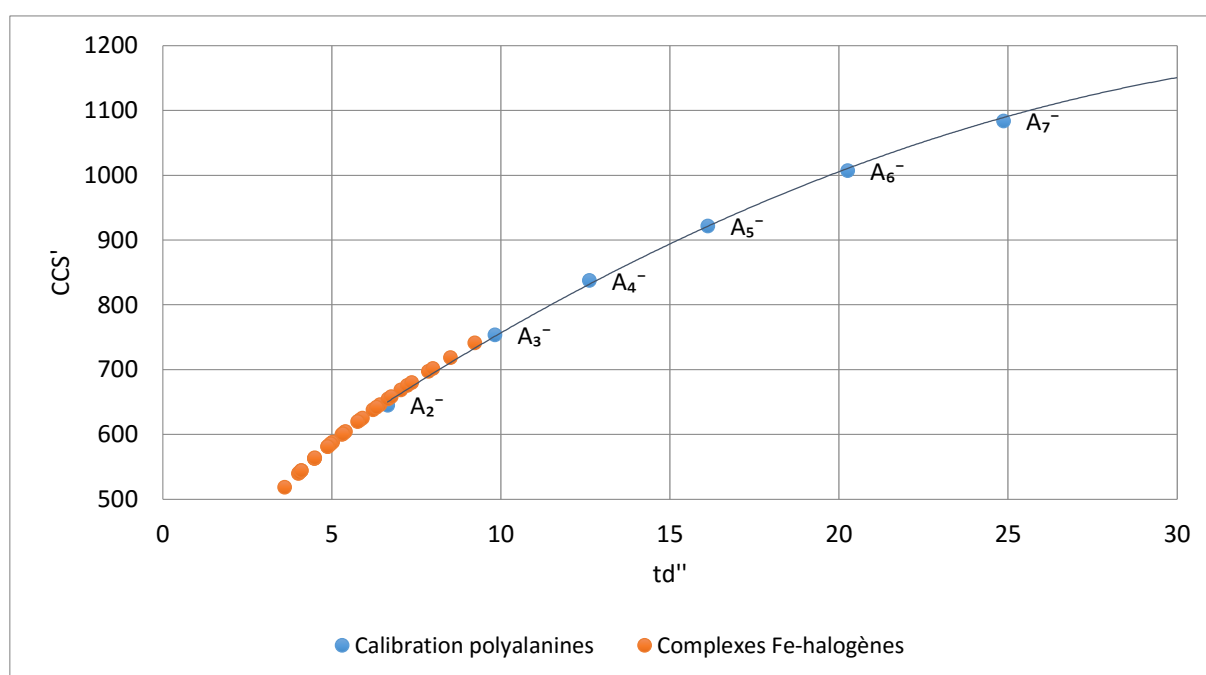


Figure 18: Calibration par les polyalanines dans l'azote. Conditions d'analyse des complexes Fe-halogène dans l'azote. A<sub>n</sub>, n = degré de polymérisation des polyalanines.

Des analyses des complexes Fe-halogènes ayant également été menées dans l'hélium, nous avons calibré les CCS dans l'hélium ([Figure 19](#)). La dialanine n'ayant pas de CCS connue dans la littérature, le premier point de calibration était supérieur à tous les complexes Fe-halogène dans l'hélium. Cette calibration ne nous permettait alors pas de déterminer avec suffisamment de précisions les CCS des complexes. Les CCS de différents carboxylates calculées à partir des temps de dérive mesurés, dans le drift tube du LASIM, nous ont permis d'étendre la courbe de calibration pour des valeurs inférieures de CCS. Nous observons que cette nouvelle calibration possède raisonnablement les mêmes propriétés qu'avec la calibration des polyalanines à l'exception de deux points déviant de la courbe. Ceux-ci correspondent au cyclohexanecarboxylate et au 1-adamantanecarboxylate, possédant des chaînes alkyles cycliques et non linéaires. La gamme de calibration recouverte par ces deux calibrants englobe l'entièreté du domaine d'analyse des complexes Fe-halogènes. Malheureusement, nous n'avons pas eu l'occasion de mesurer les CCS des carboxylates dans le diazote, faute de temps machine.

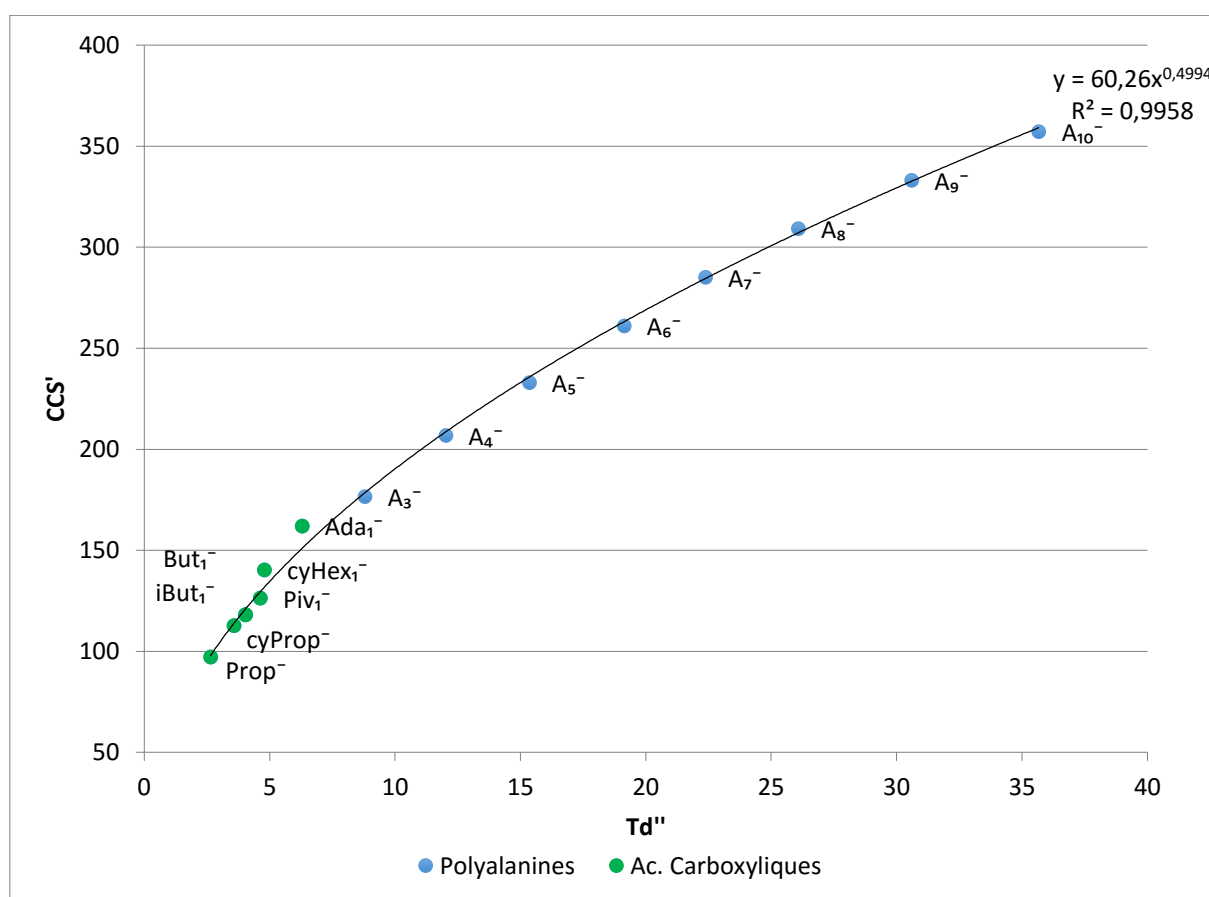


Figure 19: calibration polyalanines et carboxylates dans l'hélium. Conditions d'analyse des complexes Fe-halogènes dans l'hélium. A<sub>n</sub>, n = degré de polymérisation des polyalanines. Prop = propionate, cyProp = cyclopropanecarboxylate, But = butyrate, iBut = isobutyrate, Piv = pivalate, cyHex = cyclohexanecarboxylate, Ada = 1-adamantanecarboxylate.



## 6.2 Complexes Fe et Cu-Halogène

### 6.2.1 Espèces détectées Fe et Cu-Halogène

Des solutions contenant un mélange d'halogénures (chlorure, bromure et iodure) ont été mises en présence de Fe(III) et de Cu(II). La charge des complexes formés dépend du nombre de ligand et de l'état d'oxydation du métal. Lors des expériences effectuées durant ce mémoire, seul des espèces monochargées ont été observées pour des complexes monométalliques. Il est vraisemblable que le modèle d'émission d'ion est ici une désorption d'ions et que l'énergie nécessaire pour désorber des ions multichargés est trop importante, à cause de leur solvatation.

Le N.O. (nombre d'oxydation) du métal est déduit en comptant le nombre de ligands fixés, dont le N.O. est de -I pour les halogénures. En ESI positif, un complexe positif est observé pour un nombre de ligands inférieur à l'état d'oxydation du métal afin de produire un ion positivement chargé. En ESI négatif, il faut un nombre de ligands supérieur à l'état d'oxydation du métal pour que le complexe soit négativement chargé. Ainsi, le nombre de combinaisons d'Halogènes formant les complexes chargés négativement seront toujours plus nombreuses que dans le cas des espèces positives.

Par exemples, le complexe  $\text{FeCl}_4^-$  contient 4 ligands de N.O.=-I et 1 charge globale négative, le N.O. du fer est par déduction de +III. Le complexe  $\text{CuBr}_3^-$  ne contient que 3 ligands de N.O.= -I pour 1 charge globale négative, le N.O. du cuivre est dans ce cas de +II. Quant au complexe  $\text{Fe}^+$ , présentant une charge globale positive et un ligand de N.O.=-I, le N.O. du fer est par déduction de +II. Nous n'avons observé que peu d'espèces porteuses de ligands neutres.

Le premier objectif de ce mémoire étant d'étudier l'effet des ligands sur la structure des complexes, l'ESI négatif a été choisie car elle produit une plus grande diversité de complexes. Les résultats présentés dans cette section ont donc tous été obtenus en mobilité ionique couplée à la spectrométrie de masse équipée d'une source électrospray en mode négatif.

Pour les complexes halogénés avec le Fe(III), toutes les combinaisons possibles avec quatre ligands ont été identifiées avec certitude (ratio intensité/signal sur bruit suffisant, profil isotopique et justesse en masse) excepté les complexes  $\text{FeCl}_3\text{I}^-$  et  $\text{FeCl}_2\text{I}_2^-$  (Tableau 8). L'intensité de ces deux complexes est insuffisante pour confirmer leur présence. Des complexes monochargés de fer avec trois ligands ont également été observés. Vu que l'état d'oxydation de l'halogène est de -I, ces complexes doivent être composés d'un atome de Fe(II). La solution de départ ne contenant que du Fe(III), cette observation suggère la possibilité de réduire le Fe(III) en Fe(II) pendant le processus d'ionisation (cette observation sera discutée plus tard dans la section oxydoréduction dans la source). Ici aussi, toutes les combinaisons de Fe(II) avec les ligands halogénés sont observées (Tableau 9).

Des complexes sont aussi observés en combinant le Cu(II) avec ces halogènes. Ces complexes présentent alors des combinaisons de 3 ligands (Tableau 10). Malheureusement, beaucoup de ces ions ne sont pas identifiés avec confiance. Ces ions sont marqués ND (non détecté) dans le tableau. Des complexes de Cu(I) générés par réduction depuis le Cu(II) sont également observés, en analogie avec les complexes du Fe ( $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)}$ ) (Tableau 11).

Tableau 8: Ions Fe(III) avec halogènes. Formule et ratio masse monoisotopique sur charge. ND = Non Détecté avec certitude.

Ions	m/z	Ions	m/z	Ions	m/z
$\text{FeCl}_4^-$	241,757	$\text{FeBr}_4^-$	375,604	$\text{FeI}_4^-$	563,575
$\text{FeCl}_3\text{Br}^-$	285,707	$\text{FeBr}_3\text{Cl}^-$	331,655	$\text{FeI}_3\text{Cl}^-$	471,617
$\text{FeCl}_3\text{I}^-$ (ND)	287,746	$\text{FeBr}_3\text{I}^-$	421,593	$\text{FeI}_3\text{Br}^-$	515,567
$\text{FeCl}_2\text{Br}_2^-$	285,707	$\text{FeBr}_2\text{I}_2^-$	469,579	$\text{FeI}_2\text{BrCl}^-$	425,629
$\text{FeCl}_2\text{I}_2^-$ (ND)	285,707	$\text{FeBr}_2\text{ClI}^-$	377,643		
$\text{FeCl}_2\text{BrI}^-$	333,693				

Tableau 9: Ions Fe(II) avec halogènes. Formule et ratio masse monoisotopique sur charge.

Ions	m/z	Ions	m/z	Ions	m/z
$\text{FeCl}_3^-$	160,842	$\text{FeBr}_3^-$	294,688	$\text{FeI}_3^-$	436,648
$\text{FeCl}_2\text{Br}^-$	206,789	$\text{FeBr}_2\text{Cl}^-$	250,738	$\text{FeI}_2\text{Cl}^-$	344,713
$\text{FeCl}_2\text{I}^-$	252,770	$\text{FeBr}_2\text{I}^-$	342,674	$\text{FeI}_2\text{Br}^-$	388,662
$\text{FeClIBr}^-$	298,724				

Tableau 10: Ions Cu(II) avec halogènes. Formule et ratio masse monoisotopique sur charge. ND = Non Détecté avec certitude.

Ions	m/z	Ions	m/z	Ions	m/z
$\text{CuCl}_3^-$	169,85	$\text{CuBr}_3^-$	303,681	$\text{CuI}_3^-$ (ND)	
$\text{CuCl}_2\text{Br}^-$	213,783	$\text{CuBr}_2\text{Cl}^-$	257,733	$\text{CuI}_2\text{Cl}^-$ (ND)	
$\text{CuCl}_2\text{I}^-$ (ND)		$\text{CuBr}_2\text{I}^-$ (ND)		$\text{CuI}_2\text{Br}^-$ (ND)	
$\text{CuClIBr}^-$ (ND)					

Tableau 11: Ions Cu(I) avec halogènes. Formule et ratio masse monoisotopique sur charge.

Ions	m/z	Ions	m/z	Ions	m/z
$\text{CuCl}_2^-$	134,865	$\text{CuBr}_2^-$	222,764	$\text{CuI}_2^-$	316,739
$\text{CuClBr}^-$	178,815	$\text{CuBrI}^-$	270,75		
$\text{CuClI}^-$	224,803				

### 6.2.2 Changement d'états d'oxydation du fer et du cuivre

Comme mentionné précédemment, une partie du Fe(III) et du Cu(II), présents initialement en solution, sont observés en ESI dans des complexes dans lesquels ils sont formellement

sous la forme Fe(II), Fe(I) et Cu(I). Ce phénomène de réduction peut avoir différentes origines.

Rappelons que les solutions se composent de bromure d'ammonium, de chlorure d'ammonium, d'iodure de sodium et de chlorure de fer ou de cuivre. Le solvant employé est du méthanol. La réduction pourrait avoir lieu en solution. Les composés moléculaires dihalogènes sont de bons oxydants mais leur pouvoir oxydant diminue du fluore à l'iode. Le Tableau 12 reprend les potentiels standards d'oxydoréduction (température=298K, Pression = 1Atm et/ou concentration = 1M) des espèces présentes en solution. En considérant en première approximation les potentiels standards, nous constatons que seuls les iodures et le méthanol réduisent spontanément le fer selon les demi-piles électroniques suivantes:

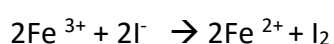


Tableau 12: potentiels standards

Couple oxydoréduction	Potentiels standard E°(Volt)
$\text{Cl}_{2(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1.39
$\text{Br}_{2(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	1.09
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0.77
$\text{I}_{2(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	0.62
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$	0.16
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	0.02

Cependant, nous obtenons également une réduction du fer dans des solutions ne contenant pas d'iode. En établissant les rapports d'intensités des espèces réduites (contenant du Fe(II)) sur celle des espèces oxydées contenant du Fe(III)), nous constatons que la proportion d'espèces réduites varie en fonction des halogénures présents en solution (Tableau 13). En effet, la proportion de Fe(II) est équivalente à celle de Fe(III) lorsque la solution ne contient que des chlorures, elle est augmentée d'un facteur 10 lorsqu'on ajoute du brome et d'un facteur 20 en ajoutant de l'iode.

Tableau 13 : Rapports d'intensités des espèces de Fe(II) sur celles des espèces Fe(III) et des Fe(I) sur Fe(II)

Halogènes présents en solution	FeCl <sub>3</sub> <sup>-</sup> /FeCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	FeCl <sub>2</sub> <sup>-</sup> /FeCl <sub>3</sub> <sup>-</sup>	FeBr <sub>3</sub> <sup>-</sup> /FeBr <sub>4</sub> <sup>-</sup>	FeBr <sub>2</sub> <sup>-</sup> /FeBr <sub>3</sub> <sup>-</sup>	FeI <sub>3</sub> <sup>-</sup> /FeI <sub>4</sub> <sup>-</sup>	FeI <sub>2</sub> <sup>-</sup> /FeI <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Cl <sup>-</sup>	1,0202	0,0025				
Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup>	10,3547	0,0126	0,9057	0,0136		
Cl <sup>-</sup> , I <sup>-</sup>	327,3833	0			33,0733	0,0017

Sur base des potentiels standards, la réduction du fer uniquement en présence de chlorure et de bromure ne devrait pas être observée. Un autre mécanisme de réduction peut alors être envisagé outre celui dû au méthanol. Ce mécanisme serait la fragmentation radicalaire des complexes. Cette dernière peut survenir lors de l'évaporation du solvant durant le processus d'ionisation. Les ions pourraient être éjectés des gouttelettes avec une énergie cinétique suffisante que pour se fragmenter par collision avec le solvant. Lors du parcours des ions dans les différentes parties du spectromètre de masse, les ions subissent plusieurs étapes d'accélération. Des collisions avec les gaz présents (He, N<sub>2</sub>, Ar) permettent également d'activer les ions et de les fragmenter. L'énergie de dissociation des ligands serait alors le facteur déterminant dans ce mécanisme de réduction. Nous avons déterminé ces énergies de dissociation par spectrométrie de masse en tandem (MS/MS). Les complexes FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, FeCl<sub>3</sub>Br<sup>-</sup> et FeCl<sub>3</sub>I<sup>-</sup> ont été sélectionnés grâce au quadripôle et ensuite fragmentés dans la cellule de transfert, placée juste après la cellule de mobilité ionique. Par balayage des voltages appliquée (de 5V à 40V), il a été possible d'estimer l'énergie de collision nécessaire pour une disparition de 50% du complexe parent (V<sub>50</sub>) à l'aide de l'Équation 9 (Figure 20).

$$E.C. = V.Z \cdot \frac{m}{M.m}$$

Équation 9

Où E.C. est l'énergie de collision en eV, V est le voltage appliqué dans la cellule de collision en Volts, Z est la charge de l'ion, m et M sont respectivement la masse du gaz de collision et la masse de l'ion en uma. Le gaz de collision utilisé est l'Argon.

Les énergies de dissociation obtenues sont en accord avec celles de la littérature. En plus d'être le meilleur réducteur en solution, l'iode permettrait aussi la meilleure réduction par fragmentation puisque son énergie de collision de V<sub>50</sub> est la plus faible.

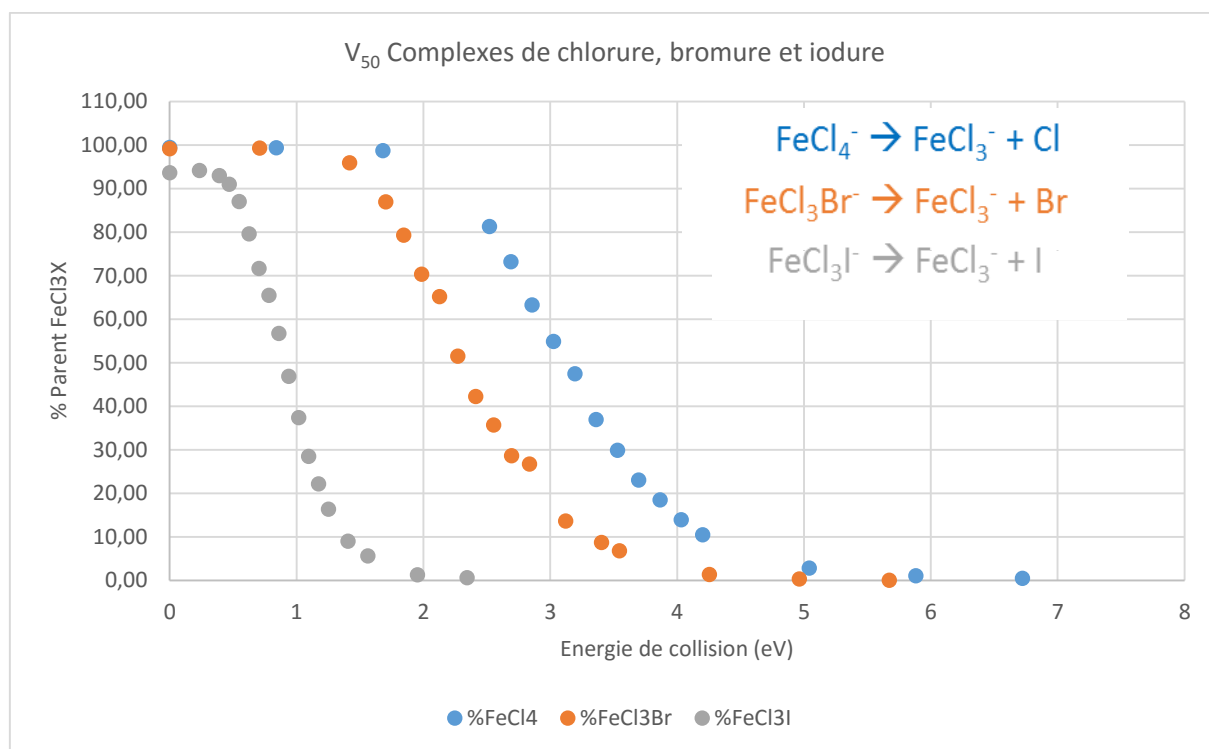
Figure 20:  $V_{50}$  des complexes  $\text{FeCl}_3\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )

Tableau 14: Comparaison de l'énergie de dissociation et de collision de Cl, Br et I

Anion	Energie de dissociation littérature (kJ/mol)	Energie de dissociation littérature (eV)	Energie de collision à 50% expérimentale (eV)
$\text{Cl}^-$	335,5	3,4892	3,19
$\text{Br}^-$	243	2,5272	2,27
$\text{I}^-$	123	1,2792	0,93

Vu que cette fragmentation a lieu à des énergies de collision faible, le complexe  $\text{FeX}_3^-$  est toujours observé même si aucun voltage n'est appliqué dans les cellules de collision. Les spectres de masses en [Figure 21](#), [Figure 24](#) et [Figure 27](#) montrent effectivement qu'une petite quantité de  $\text{FeX}_3^-$  est toujours obtenue lorsque le complexe  $\text{FeCl}_4^-$  est sélectionné en masse par le quadripôle.

Etant donnée la sélection des ions  $\text{FeX}_4^-$ , la formation des ions  $\text{FeX}_3^-$  ne peut avoir lieu qu'entre la zone du quadrupole et le détecteur du temps de vol. La distribution des temps d'arrivées (ATD) attribuée aux complexes  $\text{FeX}_3^-$  est constituée de deux pics. Le premier pic est attribué à la mobilité de l'ion  $\text{FeX}_3^-$  et le deuxième est attribué à la mobilité de l'ion  $\text{FeX}_4^-$ . Ce qui signifie qu'une partie des complexes  $\text{FeX}_3^-$  s'est formé avant la cellule de mobilité ionique alors que l'autre partie s'est formée après. Les ratios des deux ATD correspondant aux complexes  $\text{FeX}_3^-$  suggère que les zones avant la mobilité génèrent plus de fragmentation.

**He 5.410-1 Trap 2.468-1 IMS 2.580**

160510\_FECL4\_SELECT198\_LMQ4\_TRANS0 100 (5.371) Cm (52:127)

2: TOF MSMS 197.77ES-9.94e6

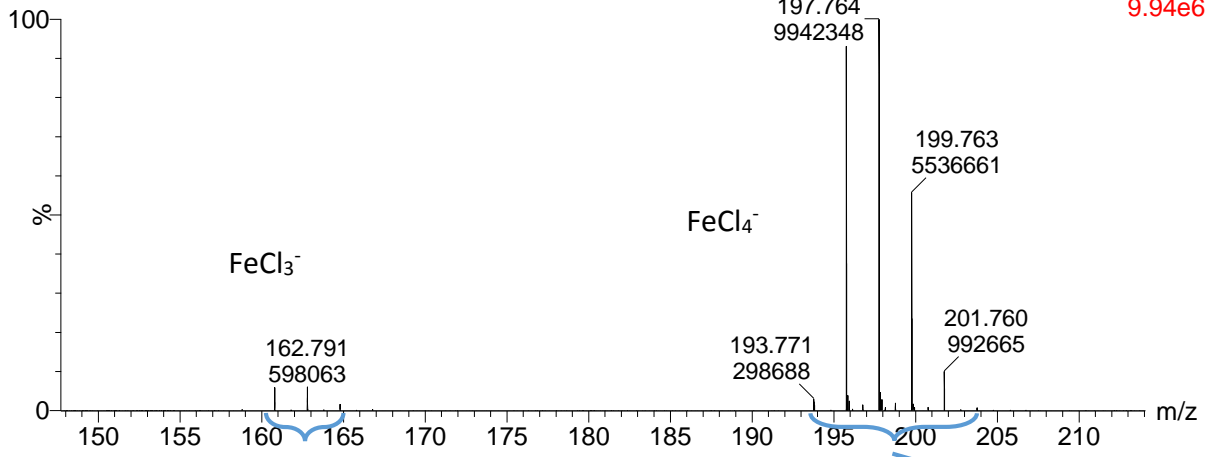


Figure 21: Spectre MS/MS FeCl<sub>4</sub>. Sélection masse 198

**He 5.410-1 Trap 2.468-1 IMS 2.580**

160510\_FECL4\_SELECT198\_LMQ4\_TRANS0

2: TOF MSMS ES-158.594\_165.3 4.79e5

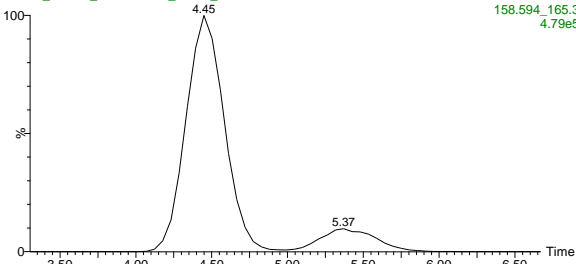


Figure 22: Distribution des temps de dérive pour la masse 161

**He 5.410-1 Trap 2.468-1 IMS 2.580**

160510\_FECL4\_SELECT198\_LMQ4\_TRANS0

2: TOF MSMS ES-192.232\_202.984 6.78e6

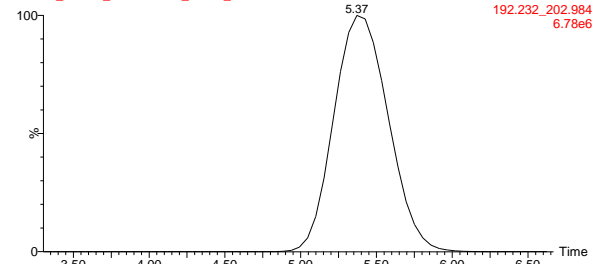


Figure 23: Distribution des temps de dérive pour la masse 198

**He 5.410-1 Trap 2.468-1 IMS 2.580**

160510\_FEBR4\_SELECT373\_LMQ4\_TRANS0 130 (6.998) Cm (3:196)

2: TOF MSMS 373.65ES-  
2.49e5

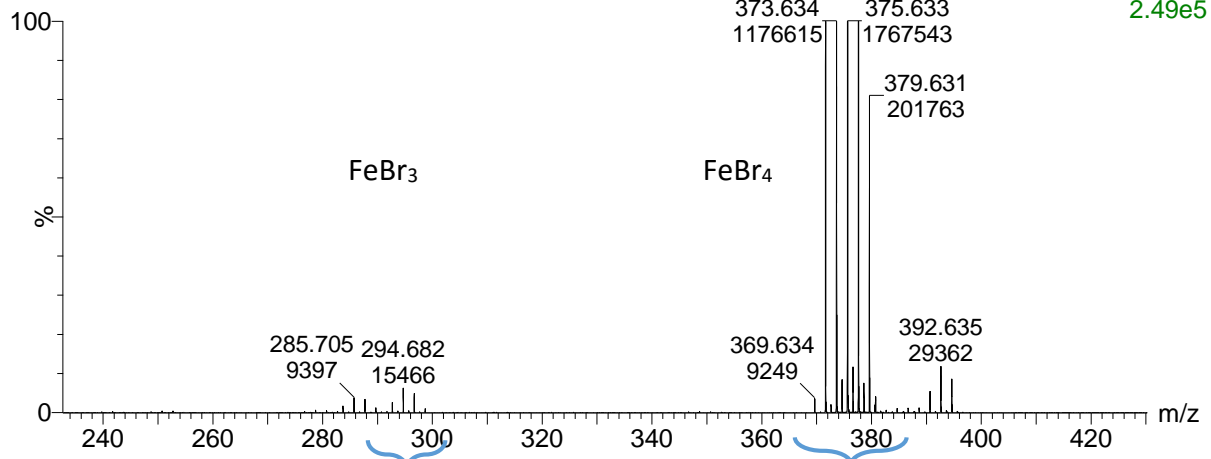


Figure 24: Spectre MS/MS FeBr<sub>4</sub>. Sélection masse 373

**He 5.410-1 Trap 2.468-1 IMS 2.580**

160510\_FEBR4\_SELECT373\_LMQ4\_TRANS0

2: TOF MSMS ES- 160510\_FEBR4\_SELECT373\_LMQ4\_TRANS0  
292.479\_298.838  
2.28e4

**He 5.410-1 Trap 2.468-1 IMS 2.580**

2: TOF MSMS ES-  
368.752\_381.751  
1.78e6

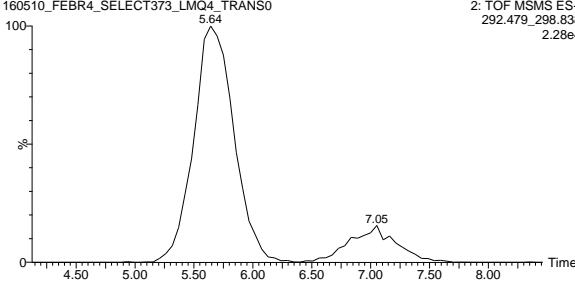


Figure 25: Distribution des temps de dérive pour la masse 293

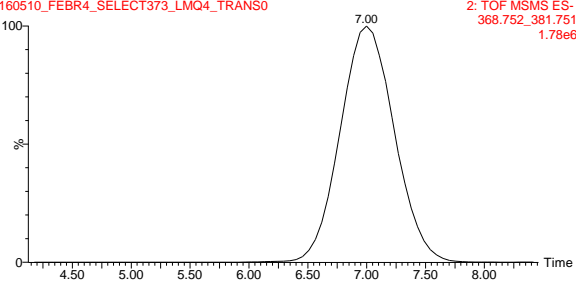


Figure 26: Distribution des temps de dérive pour la masse 373

**He 5.410-1 Trap 2.468-1 IMS 2.580**

160510\_FEI4\_SELECT563\_LMQ4\_TRANS0 178 (9.602) Cm (98:198)

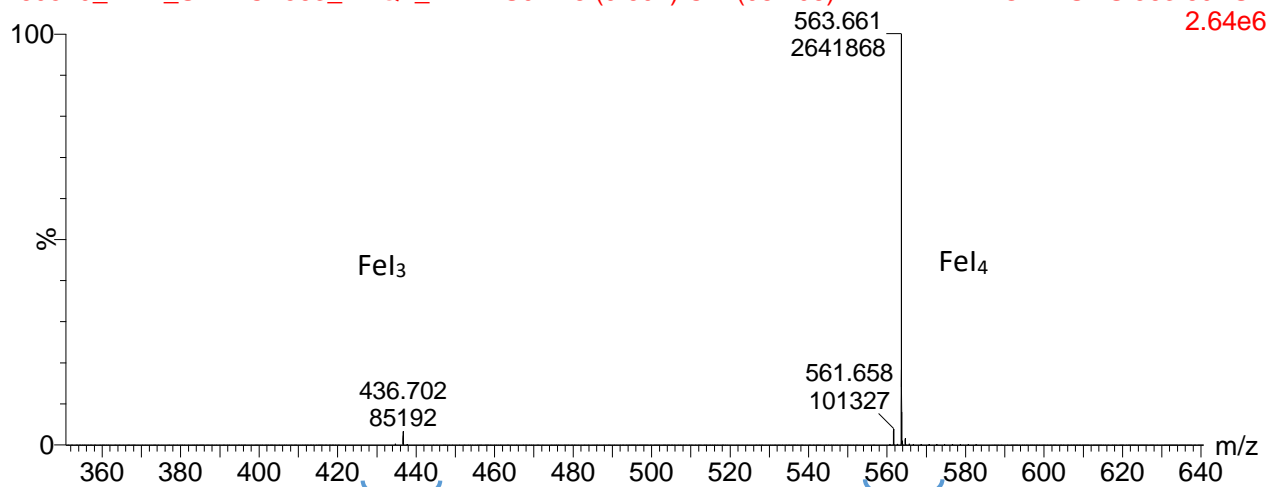
2: TOF MSMS 563.60ES-  
2.64e6

Figure 27: Spectre MS/MS FeI4. Sélection masse 563

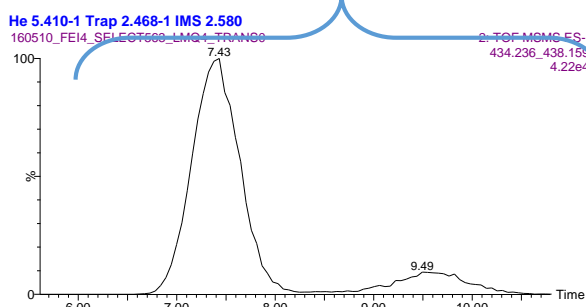


Figure 28: Distribution des temps de dérive pour la masse 436

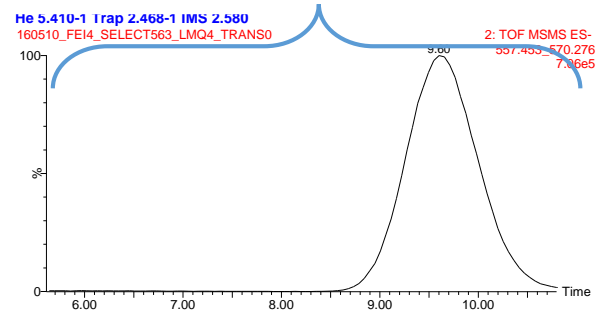


Figure 29: Distribution des temps de dérive pour la masse 5

D'autre part, comme décrit dans le chapitre 4.4 « Électrospray et électrochimie », lorsque nous travaillons en mode ionisation négative, l'émetteur de l'électrospray joue le rôle de la cathode dans un circuit électrochimique. Une réaction de réduction se produit alors à l'émetteur de l'électrospray puisque le capillaire émet des électrons. Ceci pourrait aussi expliquer la détection de Fe(II), Fe(I) et de Cu(I) respectivement à partir de solutions de Fe(III) et de Cu(II).



### 6.2.3 IMS sensible à la forme

#### 6.2.3.1 Comparaison des CCS de Fe(III), Fe(II), Fe(I), Cu(II), Cu(I) dans l'azote

Une distribution de temps d'arrivée, obtenue par mobilité ionique, est attribuée à chaque complexe identifié par spectrométrie de masse. Cette distribution est traitée grâce au programme « PeakFit » afin de déterminer mathématiquement la valeur du temps de dérive, correspondant à la valeur centrale théorique du pic de mobilité ionique obtenu expérimentalement. Cette donnée est alors convertie en section efficace de collision expérimentale (CCS exp) à l'aide de calibrants de CCS connue et selon la procédure mathématique décrite au point 5.3 « Calibration en CCS ».

La [Figure 30](#) présente un graphique de ces CCS expérimentales en fonction du ratio m/z de tous les complexes Fe-halogénures et Cu-halogénures observés. Ces halogénures sont le chlorure, le bromure et l'iodure. Les CCS obtenues sont mesurées dans l'azote, par l'intermédiaire des temps de dérive, et le calibrant employé est la polyalanine, dont les valeurs de CCS dans l'azote sont tirées de la littérature.[42]

De façon générale, nous pouvons constater que les CCS suivent des tendances croissantes non linéaires en fonction du ratio m/z des complexes. La particularité de ces données réside dans l'observation de cinq courbes réparties selon trois tendances distinctes. En effet, différentes CCS peuvent correspondre à un même rapport m/z. La tendance de CCS les plus basses correspond aux complexes de Cu(I) et Fe(I) avec des combinaisons de deux ligands halogène. Selon la théorie VSEPR, ces complexes devraient présenter une géométrie linéaire ou coudée. La tendance de CCS élevées correspond aux complexes de Fe(III) associé avec des combinaisons de 4 ligands halogénés qui devraient se présenter sous une géométrie tétraédrique où chaque ligand occupe un sommet du tétraèdre. Enfin, la tendance de CCS intermédiaires correspond aux complexes de Fe(II) et Cu(II) comptant chacun 3 ligands halogène théoriquement arrangés pour obtenir une géométrie trigonale plane. Ces observations permettent de supposer que la mobilité ne sépare pas les complexes uniquement selon leur rapport masse sur charge mais que la géométrie des complexes contribue bien, comme attendu, à leur CCS.

La différence de masse et de numéro atomique entre le cuivre et le fer n'induirait pas une différence de CCS significative. Les courbes de CCS des complexes Cu(II) et Fe(II) (tous deux supposés de géométrie trigonale plane) sont très proches mais ne sont pas superposées, elles apparaissent parallèles. C'est-à-dire que les complexes de cuivre et de fer ayant une même combinaison de trois ligands, par exemple les complexes  $\text{FeCl}_3^-$  et  $\text{CuCl}_3^-$ , ont une CCS identique, ou très similaire, pour une différence de masse d'environ 9 daltons. La CCS

semble dans ce cas, essentiellement liée à la nature et au nombre de ligands et non à la nature de l'atome central du complexe.

Cette situation n'est pas tout à fait similaire lorsque nous comparons les courbes des complexes de Fe(I) et de Cu(I). Mise à part le cas de  $\text{FeCl}_2^-$ , toutes les CCS des complexes de Fe(I) sont inférieures aux CCS des complexes de Cu(I) correspondants (c'est-à-dire les complexes de cuivre ayant la même combinaison de deux ligands). En gardant l'hypothèse que la CCS est principalement liée à la nature et au nombre de ligands pour une même géométrie, ces observations laissent supposer que les complexes de Fe(I) et de Cu(I) n'auraient pas la même géométrie. En effet, si les complexes de Fe(I) présentaient une géométrie coudée tandis que les complexes Cu(I) présentaient une géométrie linéaire, nous pourrions observer des CCS plus petite pour les complexes de Fe(I). Ces complexes de géométrie coudée auraient alors un moment dipolaire non nul, contrairement aux géométries tétraédrique, trigonale plane et linéaire (un moment dipolaire peut être présent dans ces géométries mais il serait dû à une asymétrie induite par la présence de ligands de différentes électronégativités et serait donc plus faible qu'un moment dipolaire induit par la géométrie). Ce moment dipolaire pourrait influencer la CCS apparente des complexes. La CCS du complexe  $\text{FeCl}_2^-$  déviant (en étant plus élevée) de la tendance des CCS/masse des complexes de Fe(I), le moment dipolaire pourrait être plus élevé pour ce complexe. Cette théorie sera discutée sur base d'une comparaison avec les calculs théoriques.

Au sein des courbes de CCS des complexes Fe(III) et Fe(II) (Figure 30), nous constatons deux sous-tendances de CCS/masse. En effet, une première tendance de CCS inférieures correspond à la substitution successive d'un chlorure par un bromure. À partir des complexes  $\text{FeCl}_4^-$  et  $\text{FeCl}_3^-$  on obtient donc tous les complexes intermédiaires jusqu'aux complexes  $\text{FeBr}_4^-$  et  $\text{FeBr}_3^-$  respectivement. La tendance se prolonge ensuite avec la substitution successive d'un bromure par un iodure jusqu'à obtenir les complexes  $\text{FeI}_4^-$  et  $\text{FeI}_3^-$ . La seconde tendance correspond à la substitution de deux bromures des complexes de la première tendance par un chlorure et un iodure. Cette substitution de deux ligands de masse moyenne par un ligand de petite masse et un ligand de grande masse induit une augmentation de CCS significative pour une très faible différence de masse. Les tendances générales seraient alors un effet dû à la géométrie des complexes alors que les sous-tendances correspondraient aux différences de symétries des complexes au sein d'une géométrie.

Enfin nous constatons, aux plus hautes masses, que les tendances se rapprochent laissant supposer un croisement des différentes tendances si des ligands sphériques de masse plus élevée étaient disponibles. L'effet de la masse l'emporterait alors sur l'effet de la géométrie.

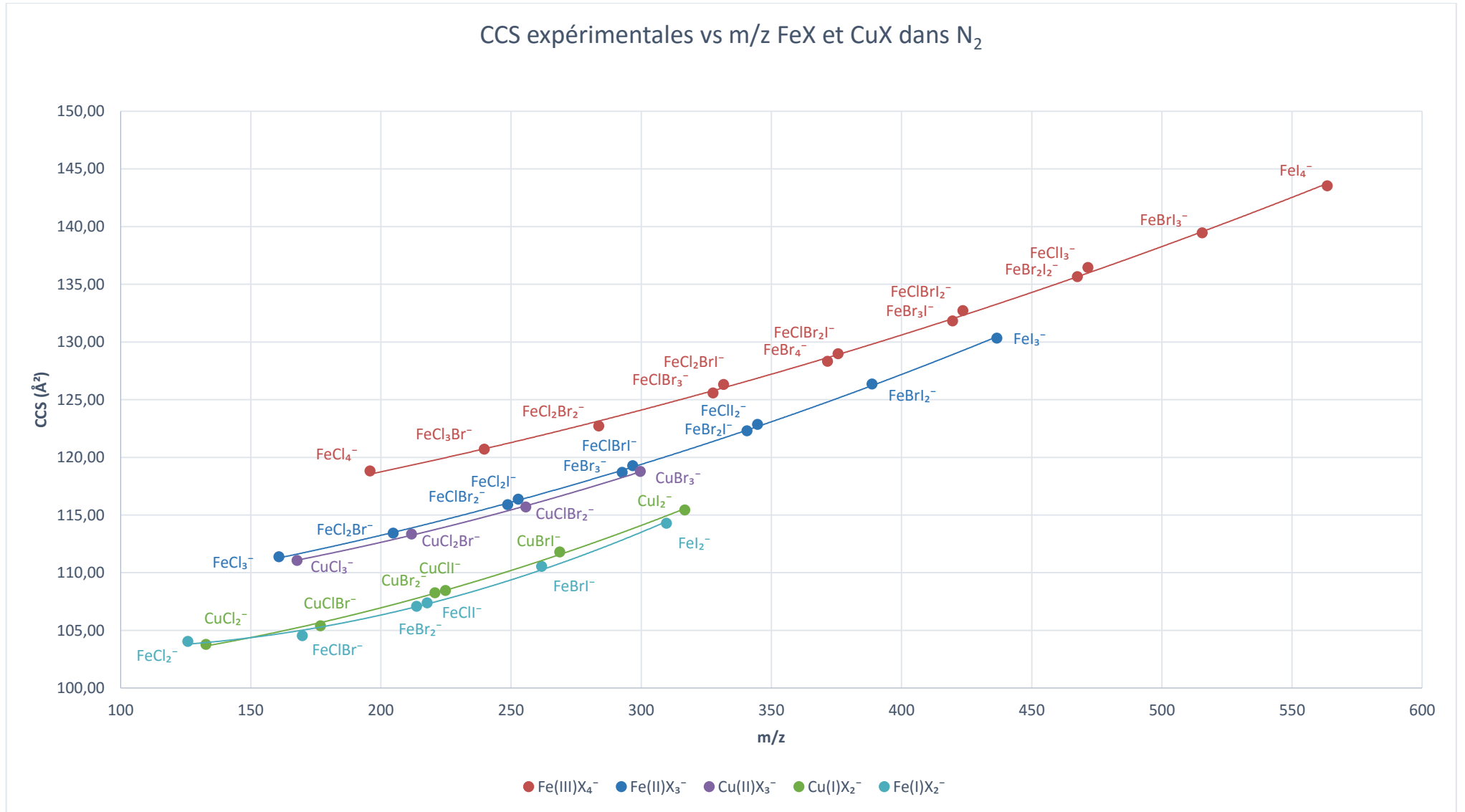


Figure 30: Graphique des CCS expérimentales dans l'azote des complexes Fe-halogène et Cu-halogène en fonction du ratio m/z. Calibration avec les polyalanines

## 6.2.3.2 Additivité des CCS

Nous avons constaté, à la section précédente, que certaines tendances de CCS, en fonction du rapport  $m/z$  des complexes d'une même géométrie, correspondaient à la substitution successive d'un chlorure par un bromure puis d'un bromure par un iodure. Cette substitution induit un incrément de CCS généralement croissant lorsque le rapport  $m/z$  des complexes augmente (Figure 31). La substitution d'un ligand dans un complexe de géométrie constante ne correspond alors pas à une simple soustraction ou addition de CCS.

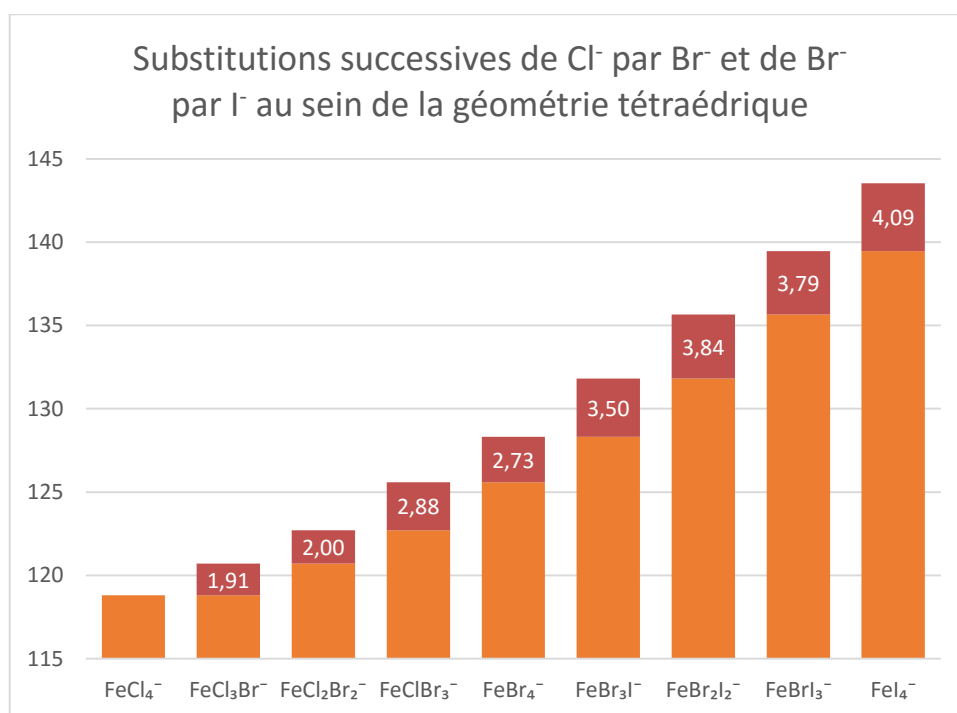


Figure 31: Histogramme mettant en évidence la différence de CCS entre deux complexes d'une même géométrie induite par la substitution successive d'une chlorure par un bromure puis d'un bromure par un iodure

Nous comparons maintenant les différences de CCS induites par l'addition d'un ligand en changeant de géométrie Figure 32. On remarque que l'addition d'un chlorure de FeCl<sub>2</sub><sup>-</sup> à FeCl<sub>3</sub><sup>-</sup> et de FeCl<sub>3</sub><sup>-</sup> à FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup> induit un incrément de CCS identique (environ 7 Å<sup>2</sup>). Les complexes de cuivre correspondants, c'est à dire CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> et CuCl<sub>3</sub><sup>-</sup>, ayant des CCS respectivement identiques à celles de FeCl<sub>2</sub><sup>-</sup> et FeCl<sub>3</sub><sup>-</sup>, présentent donc aussi une même différence de CCS pour l'addition d'un chlorure. L'addition de bromures sur ces mêmes complexes induit aussi un incrément de CCS constant. Cet incrément est cependant plus élevé que celui induit par l'addition d'un chlorure (environ 9 Å<sup>2</sup>). L'addition d'un iodure présente un incrément de CCS d'environ 12 Å<sup>2</sup> mais en raison de données manquantes, la constance de cette valeur incrémentée n'a pas pu être vérifiée. Malgré un incrément de CCS croissant pour l'addition d'un chlorure, d'un bromure et d'un iodure, cet incrément représente toujours une très faible portion de la CCS totale des complexes. L'augmentation de la CCS par un ajout de ligand ne correspond pas à la simple addition de la CCS du ligand supplémentaire. Ce dernier vient s'insérer dans le volume projeté à l'origine de la CCS.

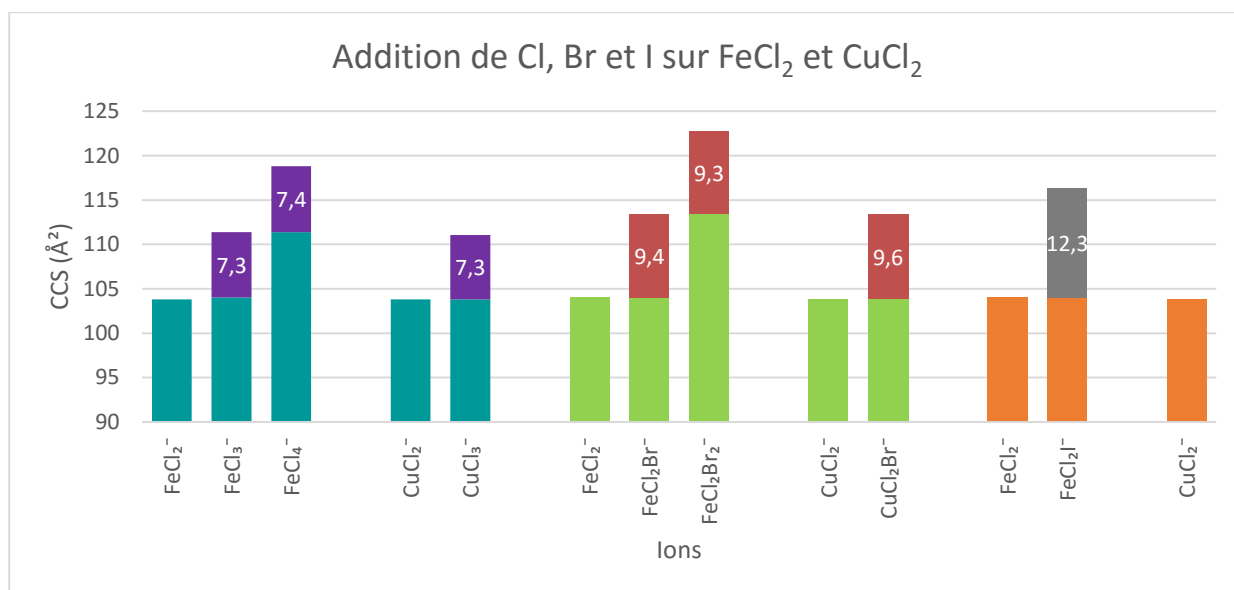


Figure 32: histogramme indiquant l'incrément de CCS induit par l'addition de chlorures, de bromures et d'iodures sur FeCl<sub>2</sub><sup>-</sup> et CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>. Les zones supérieures correspondent à la différence de CCS par rapport au complexe de gauche.

Cet incrément de CCS n'est plus constant lorsque l'on considère les additions successives d'un chlorure sur un complexe de Fe(I) autre que FeCl<sub>2</sub><sup>-</sup> [Figure 33](#). L'augmentation de CCS, des complexes de Fe(I) à deux ligands (géométrie coudée) aux complexes de Fe(II) à trois ligands (géométrie trigonale plane), est supérieure à l'augmentation de CCS des complexes de Fe(II) à trois ligands aux complexes de Fe(III) à quatre ligands (géométrie tétraédrique). Par contre, on retrouve une différence de CCS identique lorsqu'on passe par exemple de FeBr<sub>2</sub>Cl à FeBr<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et de FeBr<sub>3</sub> à FeBr<sub>3</sub>Cl, ce qui correspond à un même changement de géométrie. De la même façon, l'incrément de CCS est aussi identique de FeI<sub>2</sub> à FeI<sub>2</sub>Cl et de FeBr<sub>2</sub> à FeBr<sub>2</sub>Cl. Les histogrammes équivalents pour l'addition d'un bromure et d'un iodure sont présents en annexes.

Mis à part le comportement des complexes contenant uniquement du chlore, on remarque que la différence de CCS n'est pas uniquement liée à la nature des ligands coordonnés à l'atome centrale mais également à la géométrie du complexe. En effet, on constate que la différence de CCS en passant d'une géométrie coudée à trigonale plane en ajoutant un chlorure est toujours très similaire indépendamment de la nature des autres ligands. La différence diminue en passant d'une géométrie trigonale plane à tétraédrique, cet effet pourrait être lié à l'augmentation significative de la masse, ou encore à la façon dont les volumes des ligands s'ajoutent (s'emboîtent) en fonction des géométries des complexes.

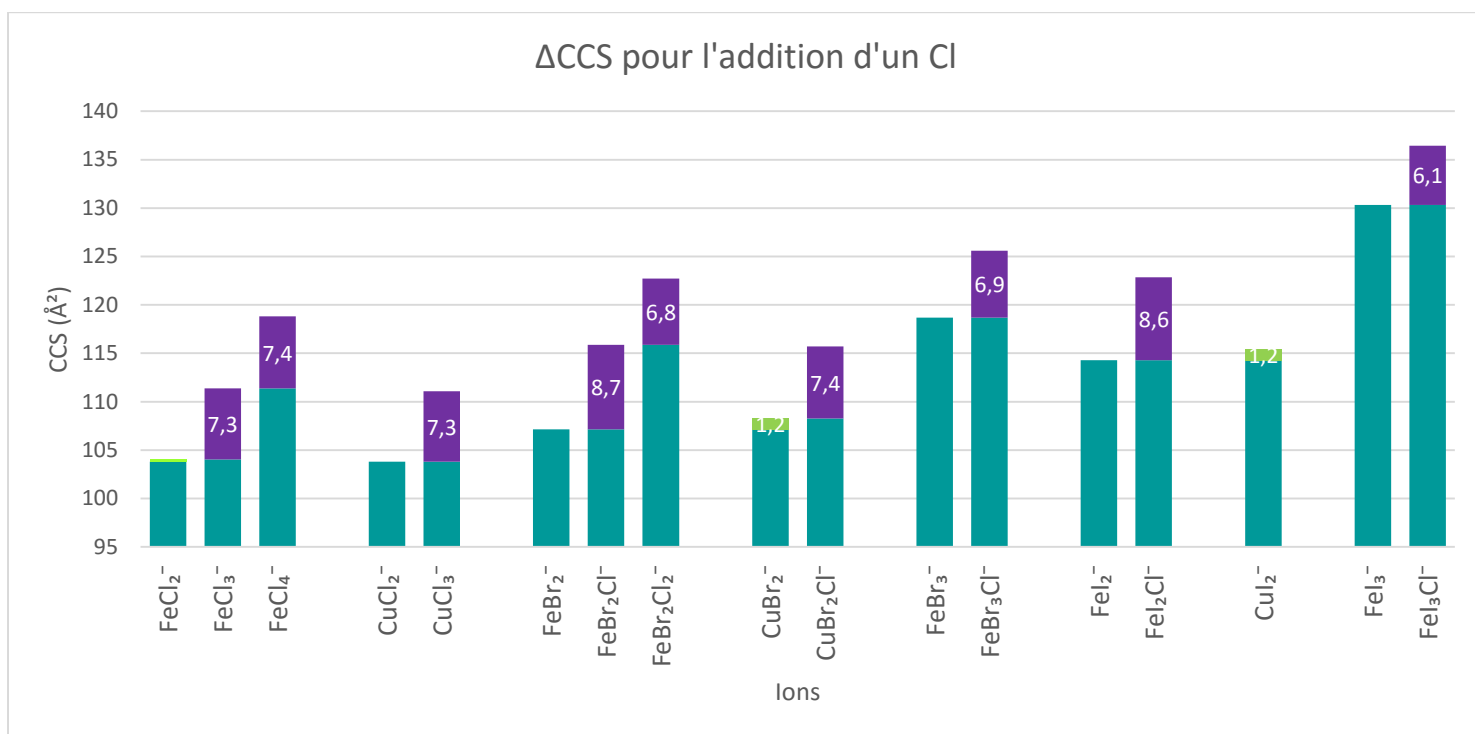


Figure 33: CCS des complexes différenciés par le nombre de chlorures. Les zones mauves correspondent à la différence de CCS par rapport au complexe de gauche. Les zones vertes correspondent à la différence de CCS entre un complexe de fer et le complexe de cuivre homologue

### 6.2.3.3 Moments dipolaires des complexes $(M-X_n)^-$ prédits par chimie numérique

Les calculs théoriques des complexes FeX révèlent un moment dipolaire plus important pour les complexes présentant une asymétrie. Ces complexes sont FeCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub><sup>-</sup>, FeCl<sub>2</sub>BrI<sup>-</sup>, FeClBr<sub>2</sub>I<sup>-</sup>, FeClBrI<sub>2</sub><sup>-</sup>, FeCl<sub>2</sub>Br<sup>-</sup>, FeCl<sub>2</sub>I<sup>-</sup>, FeClBrI<sup>-</sup>, FeClI<sub>2</sub><sup>-</sup> et FeClI<sup>-</sup>. Leur moment dipolaire varie de 1,5 à 3 Debye. La mesure des CCS des complexes FeX a été réalisée dans des gaz de différentes polarisabilités, tels que l'hélium, le diazote et le dioxyde de carbone, dans le but de mettre en évidence ces moments dipolaires. Comme décrit à la section « 5.2 Paramètres d'analyse IMS-MS(/MS) », des gaz de différentes polarisabilités peuvent se comporter différemment vis-à-vis des composés en fonction de leur un moment dipolaire. L'utilisation de gaz polarisables, pour la séparation en mobilité ioniques de composés, n'affecte pas tous les ions de la même façon et induit une augmentation de CCS apparente pour les complexes présentant un moment dipolaire important. La [Figure 34](#) montre les CCS des complexes FeX séparés en mobilité ionique dans l'hélium et dans le diazote. La [Figure 35](#) montre les temps de dérive des complexes séparés en mobilité ionique dans le dioxyde de carbone. Malheureusement, il n'existe pas de calibrants de CCS en électrospray en négatif pour le dioxyde de carbone dans la littérature. Les données mesurées dans le dioxyde de carbone ne sont dès lors pas directement comparables avec les données obtenues dans le diazote et dans l'hélium.

Contrairement à ce que nous attendions, on constate que les composés dotés d'un plus grand moment dipolaire ne voient pas leur CCS augmenter par rapport à celle des autres complexes lorsque l'on augmente la polarisabilité du gaz de séparation en mobilité ionique. Au contraire, la différence de CCS entre ces complexes de grandeurs de moments dipolaires différentes semble légèrement plus marquée dans l'hélium que dans le diazote. Ces résultats expérimentaux étant confirmés par les Le moment dipolaire des molécules ne semble dès lors pas suffisant pour engendrer une augmentation de la CCS apparente avec un gaz polarisable.

Nous constatons également une différence très marquée entre les CCS mesurées en hélium et en diazote, les CCS diffèrent d'un facteur 2. Cette différence pourrait s'expliquer par plusieurs facteurs. La CCS étant proportionnelle à la fréquence de collision (Équation 10), la fréquence de collision pourrait être plus élevée avec le diazote qu'avec l'hélium.

$$Z = \frac{N}{V} \Omega v$$

Équation 10

Avec «  $N/V$  » le nombre de molécules de gaz par unité de volume et «  $v$  » la vitesse relative moyenne ion-molécule.

D'autre part, cette différence peut être à l'origine de la distance d'interaction. Celle-ci est plus grande avec un gaz polarisable.

Les calculs théoriques et la tendance de ce modèle est en accord avec l'expérimentale « 6.2.4.2 Comparaison CCStheo avec CCSexp ».

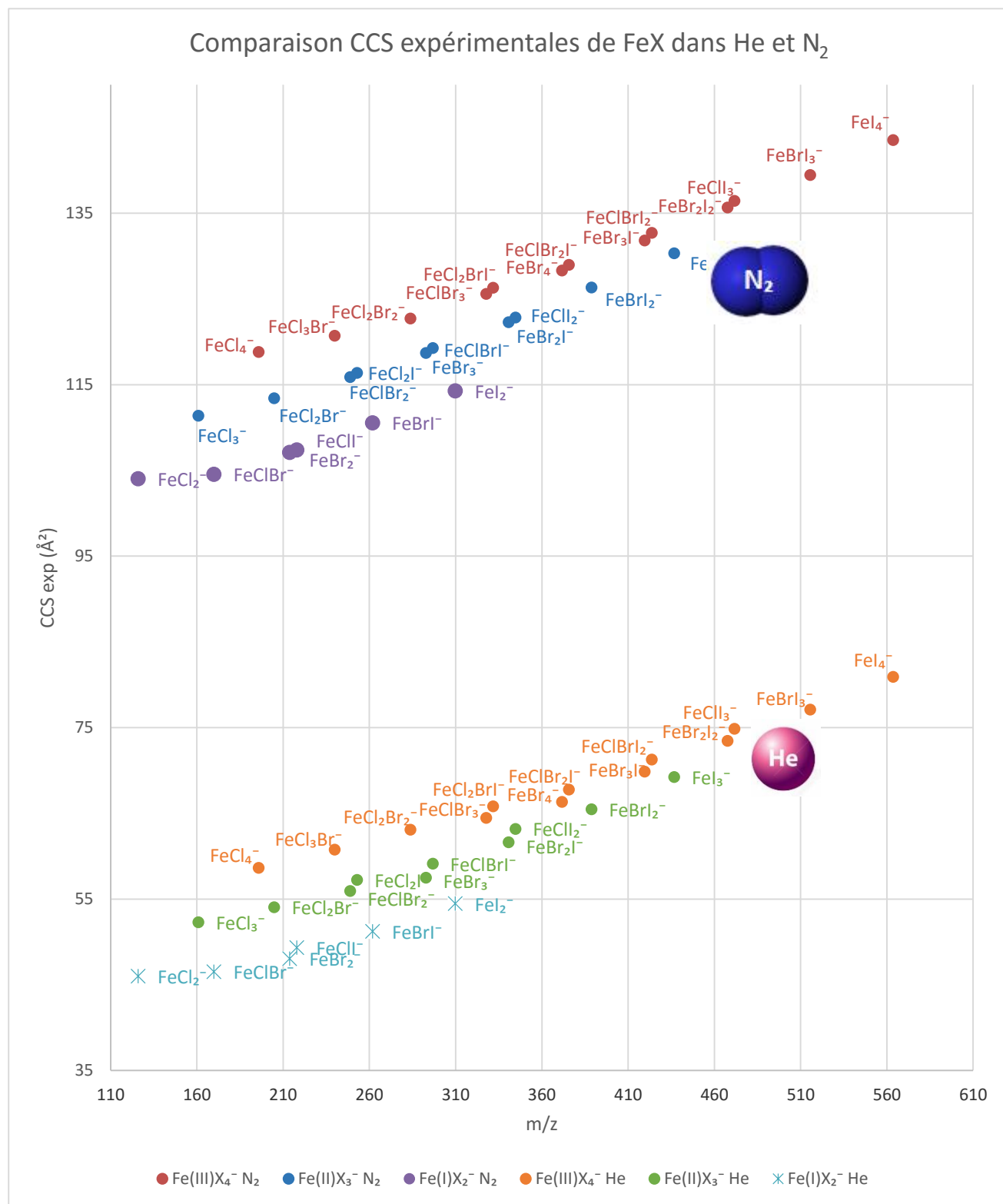


Figure 34: CCS des complexes Fe-X mesurées dans le diazote et l'hélium en fonction du rapport m/z



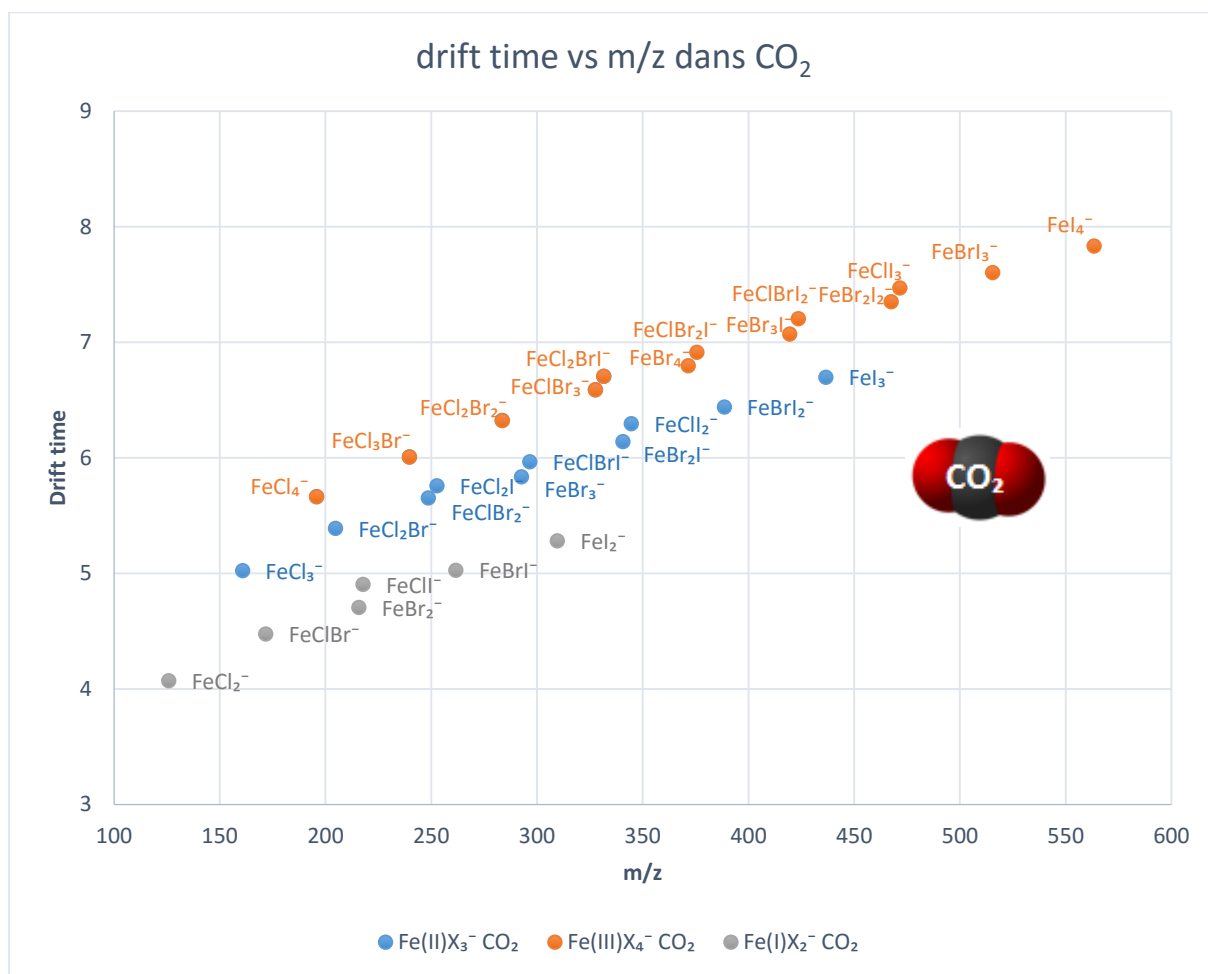


Figure 35: temps de dérive des complexes Fe-X dans le dioxyde de carbone en fonction de leur rapport m/z

## 6.2.4 Calculs théoriques

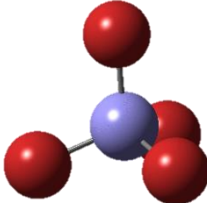
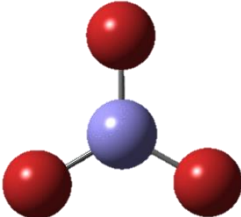
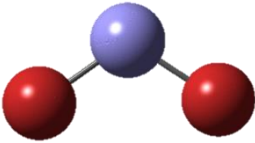
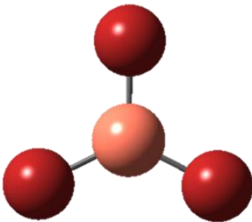
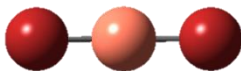
### 6.2.4.1 Résultats d'optimisation de structure

Les structures obtenues en « restricted open Hartree Fock (roHF) » et en « restricted open DFT (roB3LYP) » ont conduit à des résultats très similaires. Il a été choisi de conserver les calculs effectués en roHF car ceux-ci ne font pas d'approximation quant à la fonctionnel de l'énergie (pseudo-potentiel).

Les complexes de fer les plus stables sont toujours ceux avec des hauts états de spin, sextet pour les complexes avec Fe (I) et Fe (III) et quintet pour ceux avec Fe (II). Pour les complexes de cuivre, ce sont plutôt ceux avec les bas états de spin bas qui sont les plus stables, doublet pour les complexes avec Cu(II) et singulet pour ceux avec Cu(I).

Les géométries observées pour les structures les plus stables dépendent du métal central et du nombre de ligand comme présenté dans le [Tableau 15](#).

Tableau 15: géométries des structures les plus stables obtenues par calculs théoriques

Types de complexes	N.O. du métal	Etat de spin	Géométrie
$\text{FeX}_4^-$	+3	6	Tétraédrique 
$\text{FeX}_3^-$	+2	5	Trigonale plane 
$\text{FeX}_2^-$	+1	6	Coudé 
$\text{CuX}_3^-$	+2	2	Trigonale plane 
$\text{CuX}_2^-$	+1	1	Linéaire 

Ces résultats sont en parfait accord avec les structures supposées selon le modèle VSEPR et les résultats expérimentaux obtenus en mobilité ionique pour ces complexes en phase gazeuse.

## 6.2.4.2 Comparaison CCStheo avec CCSexp

Les CCS dans l'hélium et dans l'azote des structures les plus stables ont été calculées avec le programme IMoS. Ces CCS ont été calculées selon les 3 modèles les plus utilisés actuellement, la projection (PA), l'exact hard sphère « scattering (EHSS) » et la « trajectory method (TM) ». En fonction du gaz utilisé, le modèle qui est le plus en accord avec les données expérimentales peut changer. En effet, dans notre cas, EHSS a donné des meilleurs résultats pour les CCS dans l'hélium, tandis que TM est plus en accord avec les résultats expérimentaux en N<sub>2</sub>. Les tendances CCSthéo en fonction de  $m/z$  sont présentées dans la [Figure 36](#). Les données expérimentales correspondantes ont été présentées à la [Figure 30](#).

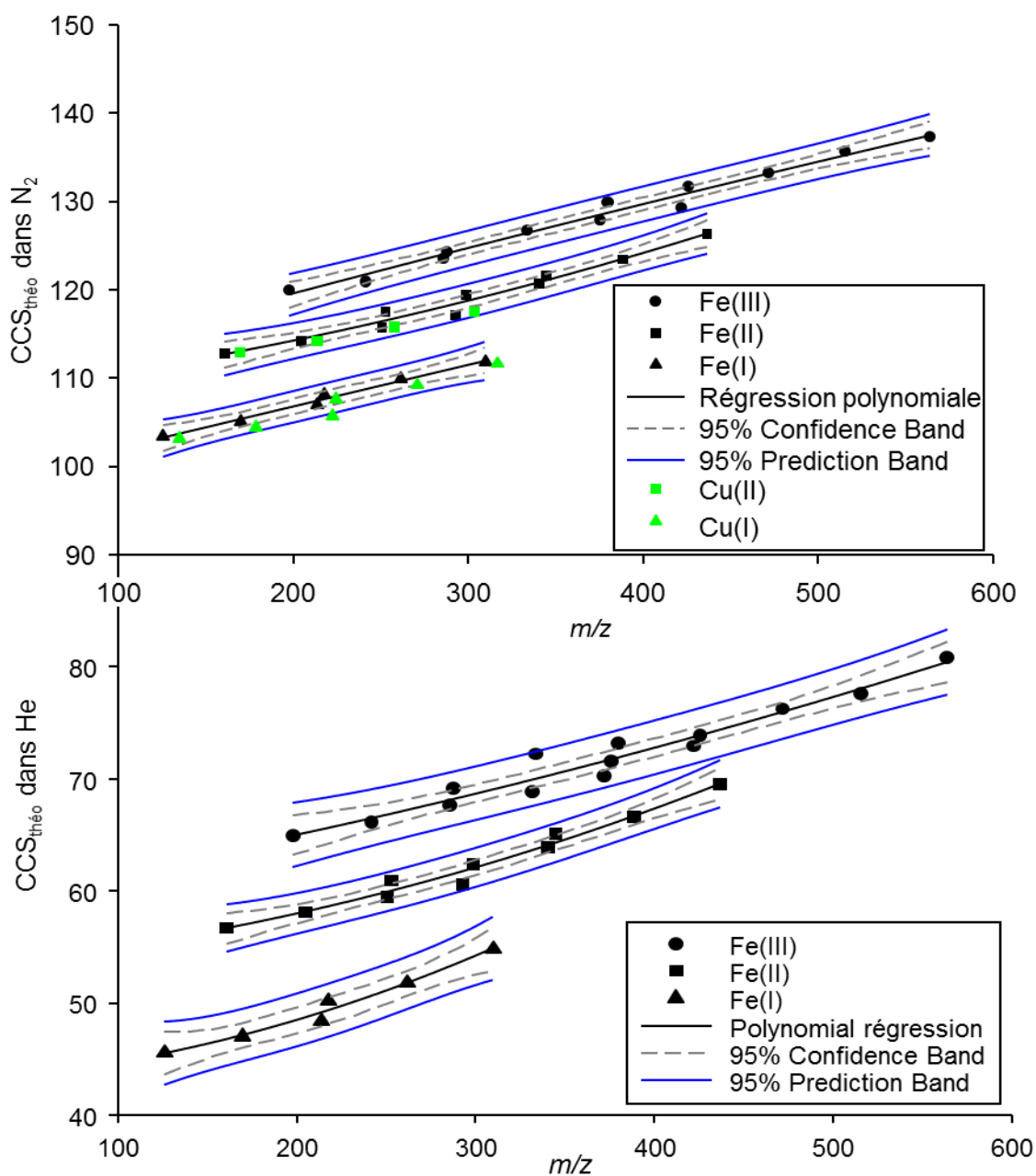


Figure 36: CCS théoriques dans l'hélium (en haut) et dans le diazote (en bas) des complexes FeX en fonction de leur rapport masse sur charge

Les tendances obtenues par calculs théoriques ([Figure 36](#)) sont très similaires à celles observées expérimentalement ([Figure 34](#)) en mobilité ionique. Les seules différences se trouvent au niveau des complexes Cu(I) et Fe(I). En effet, selon les calculs, les complexes de Fe(I) sont toujours plus gros que ceux de Cu(I), ce qui n'est pas le cas sur les CCSexp. Ces résultats montrent que les calculs réalisés sont incapables d'expliquer la différence entre les géométries coudée et linéaire, contrairement à la mobilité ionique, probablement dû à une limitation des modèles utilisés.

### 6.3 Complexes Fe-Carboxylates (monodentés et polydentés)

#### 6.3.1 Espèces détectées

Des solutions séparées d'acides carboxyliques ont été mises en présence de FeCl<sub>3</sub>. Les acides carboxyliques monodentés sélectionnés procurent en solution l'acétate, le propionate, le cyclopropanecarboxylate, le butyrate, l'isobutyrate, le pivalate, le cyclohexanecarboxylate et le 1-adamantanecarboxylate (structures « a » à « h » du [Tableau 16](#)). Chacun de ces carboxylates apporte une charge négative aux complexes formés. De façon analogue aux complexes inorganiques obtenus, seuls des complexes monochargés négativement ont été observés et l'état d'oxydation du cation métallique est déduit en comptant le nombre de ligands fixés.

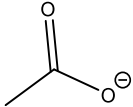
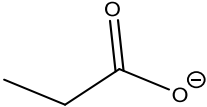
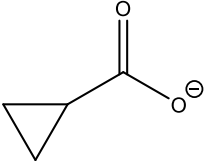
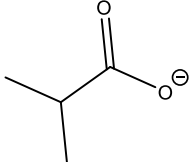
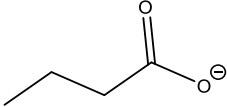
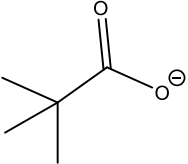
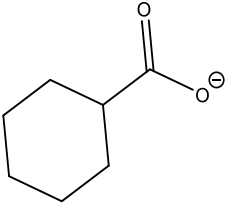
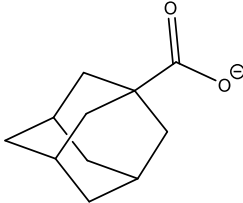
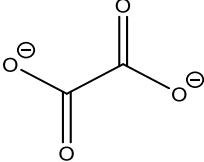
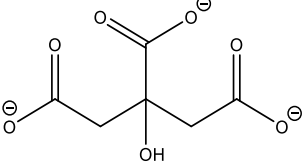
Des complexes de Fe(III), Fe(II) et Fe(I) (homo)carboxylates et chlorures ont été identifiés avec un rapport signal sur bruit suffisant, un profil isotopique correspondant aux abondances isotopiques et une justesse en masse suffisante. Les complexes de Fe(III) se composent de quatre carboxylates, de trois carboxylates et d'un chlorure, de deux carboxylates et de deux chlorures ou encore d'un carboxylate et de trois chlorures. Les complexes Fe(II) se composent de trois carboxylates, de deux carboxylates et d'un chlorure ou encore d'un carboxylate et de deux chlorures. Les complexes Fe(I) sont formés de deux carboxylates ou d'un carboxylate et d'un chlorure. Seulement deux complexes de Fe(I) ont été identifiés. De façon générale, les complexes homoleptiques organiques sont plus difficilement observés que les complexes hétéroleptiques, probablement en raison d'une affinité plus importante des chlorures pour le centre métallique et une concentration trop faible des ligands à base de carboxylates. ([Tableau 20](#) des espèces détectées en annexes)

Un carboxylate bidenté, l'oxalate (structure « i » du [Tableau 16](#)), a également été étudié. Grâce à ce ligand chélateur pouvant former une ou deux liaisons de coordinations ( $pK_{a1}=1,2$  ;  $pK_{a2}=4,3$ ) [47] avec le cation métallique, des structures plus originales ont pu être observées. Des chélates de Fe(III), Fe(II) et Fe(I) de 1 à 3 cations métalliques, reliés par des oxalates, ont été identifiés. Cette extension de structure nous a alors permis d'observer des espèces dichargées négativement. En effet, pour une espèce plus grande, les charges peuvent être plus éloignées, la répulsion coulombienne est alors moins importante et le complexe est assez stable pour survivre jusqu'au détecteur. De plus, tous les oxalates ne

forment pas systématiquement deux liaisons de coordination, des hydrogénoxalates sont également observés comme ligands. (Tableau 18).

Enfin, un carboxylate tridenté, le citrate, a été utilisé (structure « j » du Tableau 16). Celui-ci a été mis en présence de  $\text{FeCl}_3$  et  $\text{CuCl}_2$ . Grâce à ses trois groupes d'acide carboxylique ( $\text{pKa}_1= 3.13$ ;  $\text{pKa}_2= 4.76$ ;  $\text{pKa}_3= 6.40$ ) et son groupe hydroxyle ( $\text{pKa}_4\approx 14$ )[41], le citrate peut former jusqu'à 4 liaisons de coordinations avec les cations métalliques, produisant également des complexes polymétalliques. L'alcoolate est idéalement plus adapté à la coordination de métaux trivalents (acides forts de Lewis) [41]. Des chélates monométalliques de Fe(III), Fe(II), Cu(II) et Cu(I) avec 1 à 2 citrates (et parfois un chlorure) ainsi que des chélates dimétalliques de Fe(III) et Cu(II) avec 2 à 3 citrates ont été identifiés. Tous les complexes présentés ont été identifiés à des pH de solution de 9, 7 et 3 avec un ratio Fe:acide citrique de 1:6. L'intensité du signal des complexes avec des citrates partiellement protonés est plus importante à un pH plus acide. (Tableau 19).

Tableau 16: Noms, formules brutes et masses monoisotopiques des carboxylates monodentés et polydentés.

<p><b>a. Acétate</b>  <math>\text{CH}_3\text{COO}^-</math>            59,0133 Da</p> 	<p><b>b. Propionate</b>  <math>\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-</math>            73,0290 Da</p> 	<p><b>c. Cyclopropanecarboxylate</b>  <math>\text{C}_3\text{H}_5\text{COO}^-</math>            85,0290 Da</p> 	<p><b>d. Isobutyrate</b>  <math>\text{C}_4\text{H}_7\text{COO}^-</math>            87,0446 Da</p> 
<p><b>e. Butyrate</b>  <math>\text{C}_4\text{H}_7\text{COO}^-</math>            87,0446 Da</p> 	<p><b>f. Pivalate</b>  <math>\text{C}_5\text{H}_9\text{COO}^-</math>            101,0603 Da</p> 	<p><b>g. Cyclohexanecarboxylate</b>  <math>\text{C}_7\text{H}_{11}\text{COO}^-</math>            127,0760 Da</p> 	<p><b>h. 1-adamantanecarboxylate</b>  <math>\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{COO}^-</math>            179,1073 Da</p> 
<p><b>i. Oxalate</b>  <math>(\text{COO}^-)_2</math>            87,9796 Da</p> 	<p><b>j. Citrate</b>  <math>\text{C}_3\text{H}_4\text{OH}(\text{COO}^-)_3</math>            189,0035 Da</p> 		

### 6.3.1 Évolution des CCS

#### 6.3.1.1 En fonction de la masse des complexes chlorures-carboxylates

La [Figure 37](#) présente un graphique des CCS expérimentales en fonction du rapport masse sur charge des complexes de Fe(III), Fe(II), Fe(I) avec un carboxylates monodentés et des chlorures ( $\text{Fe}(\gamma)\text{RCOO}_1\text{Cl}_\gamma^-$ ). Comme observé pour les complexes inorganiques, le nombre de ligands fixés au cation métallique déterminerait la géométrie des complexes. Nous

observons que les CCS expérimentales des complexes de carboxylates monodentés suivent trois tendances croissantes distinctes. La mobilité ionique serait, comme dans le cas des complexes inorganiques, sensible à leur géométrie. Nous observons que les CCS expérimentales des complexes de carboxylates monodentés suivent trois tendances croissantes distinctes. Les CCS des composés organométalliques sont, à masse égale, plus élevées que celles des composés halogénés. L'ordre des tendances CCS vs masse est cependant différent. En effet, la tendance de CCS les plus basses correspond dans ce cas aux complexes de Fe(III) avec un des carboxylates et trois chlorures. La tendance de CCS élevées correspond aux complexes de Fe(I) associé avec un des carboxylates et un chlorure. La tendance de CCS intermédiaires correspond aux complexes de Fe(II) comptant un des carboxylates et deux chlorures. Pour une même masse, la CCS des complexes de Fe(III)-carboxylates monodentés-chlorures à quatre ligands est alors inférieur à celle des complexes Fe(II) à trois et Fe(I) à deux ligands. Les Fe(III) avec quatre ligands seraient alors, à masse égale, les plus compacts.

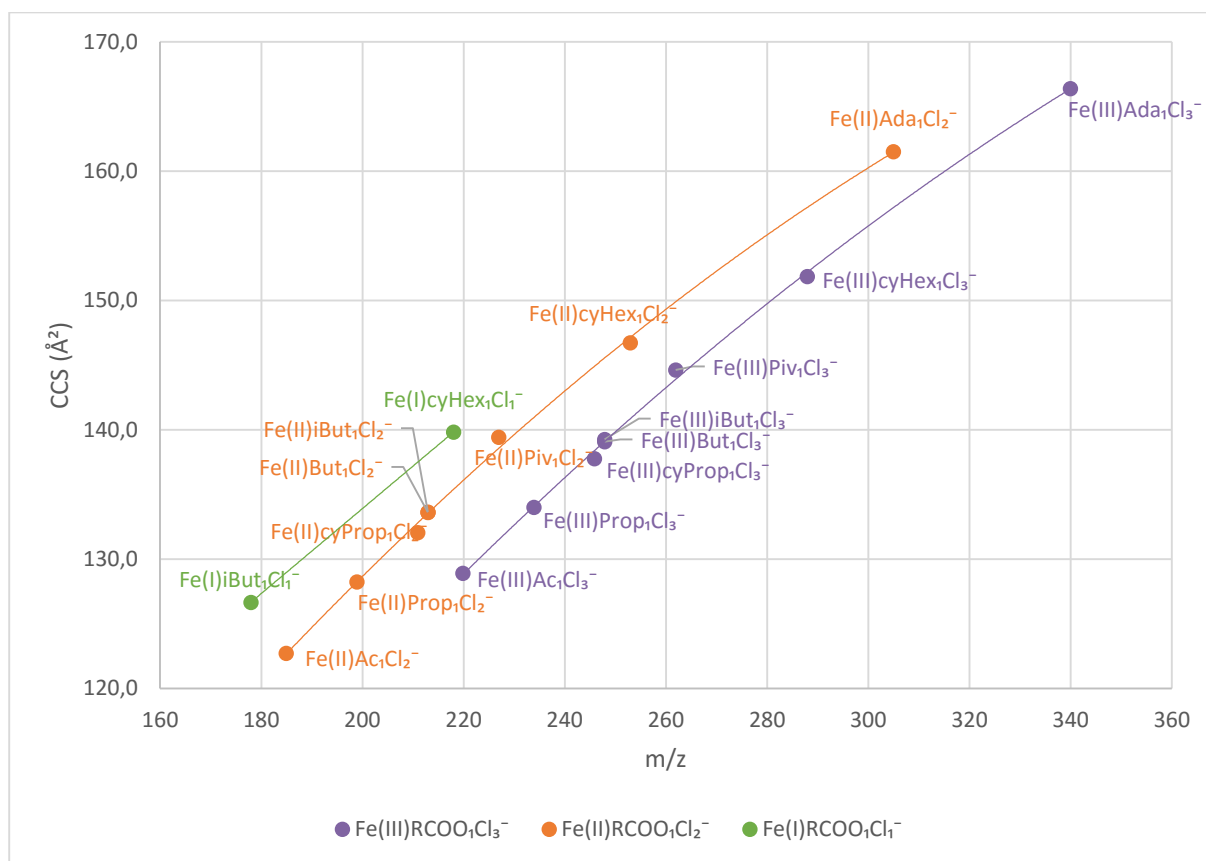


Figure 37: CCS expérimentales (temps de dérive mesurés dans l'azote et calibration avec la polyalanine dans l'azote) en fonction du rapport masse sur charge des complexes Fe(III)carboxylate<sub>1</sub>Cl<sub>3</sub>, Fe(II)carboxylate<sub>1</sub>Cl<sub>2</sub> et Fe(I)carboxylate<sub>1</sub>Cl<sub>1</sub>. Ac = acétate, Prop = propionate, cyProp = cyclopropanecarboxylate, But = butyrate, iBut = isobutyrate, Piv = pivalate, cyHex = cyclohexanecarboxylate, Ada = 1-adamantanecarboxylate.

Tous les complexes de Fe(III) et de Fe(II) identifiés sont présentés respectivement aux [Figure 38](#) et [Figure 39](#) selon des tendances CCS vs m/z correspondant aux complexes ayant un

même nombre de carboxylates et de chlorures. Nous constatons que pour les carboxylates de plus faibles masses (c'est-à-dire l'acétate, le propionate, le cyclopropanecarboxylate, le butyrate, l'isobutyrate et le pivalate), les CCS de tous les complexes Fe(III) ou Fe(II) suivent une même tendance, qui dépendrait principalement de la masse des complexes et non du nombre de carboxylates ou de chlorures les constituant (avec un même nombre total de ligands). Par contre, lorsqu'il s'agit du cyclohexanecarboxylate et du 1-adamantanecarboxylate (qui sont les carboxylates de plus hautes masses), les CCS des complexes s'éloignent de la tendance générale. Leur CCS sont inférieures aux carboxylates aliphatiques. La substitution d'un gros carboxylate et d'un chlorure par deux carboxylates, dont la somme des masses équivaut à la somme de la masse du gros carboxylate et du chlorure, induirait alors une augmentation de CCS au sein d'une même géométrie.

Des calculs théoriques ont été réalisés pour les complexes Fe(III)cyHex<sub>4</sub><sup>-</sup>, Fe(II)cyHex<sub>3</sub><sup>-</sup>, Fe(III)Ac<sub>4</sub><sup>-</sup> et Fe(II)Ac<sub>3</sub><sup>-</sup> selon les 3 modèles suivants : la projection (PA), l'exact hard sphère scattering (EHSS) et la trajectory method (TM). La méthode EHSS correspond mieux aux résultats expérimentaux des complexes d'acétate alors que la méthode TM correspond mieux aux résultats expérimentaux des complexes de cyclohexanecarboxylate. Les données théoriques ne seraient pas encore suffisamment optimisées pour établir une comparaison directe avec les données expérimentales. Cependant, un rapport des CCS des complexes de Fe(III) sur les CCS de leur complexe homologue de Fe(II) met en évidence une corrélation logique entre les résultats théoriques et expérimentaux. Tableau 17.

Tableau 17: Comparaison des rapports de CCS expérimentaux et théoriques Rapport CCS = complexe Fe(III)/Fe(II). Ac = acétate, cyHex = cyclohexanecarboxylate

	<b>Expérimental</b>	<b>PA</b>	<b>EHSS</b>	<b>TM</b>
Fe(II)-Ac3	141,4	101,652061	139,116448	124,521226
Fe(III)-Ac4	155,1	114,140308	157,727784	141,690023
<b>Rapport de CCS</b>	<b>1,096944579</b>	<b>1,122852866</b>	<b>1,13378243</b>	<b>1,137878477</b>
Fe(II)-cyHex3	208,8	169,593484	230,641838	208,856487
Fe(III)-cyHex4	237,9	199,642324	275,311742	253,185358
<b>Rapport de CCS</b>	<b>1,139597939</b>	<b>1,17718157</b>	<b>1,1936765</b>	<b>1,2122456</b>



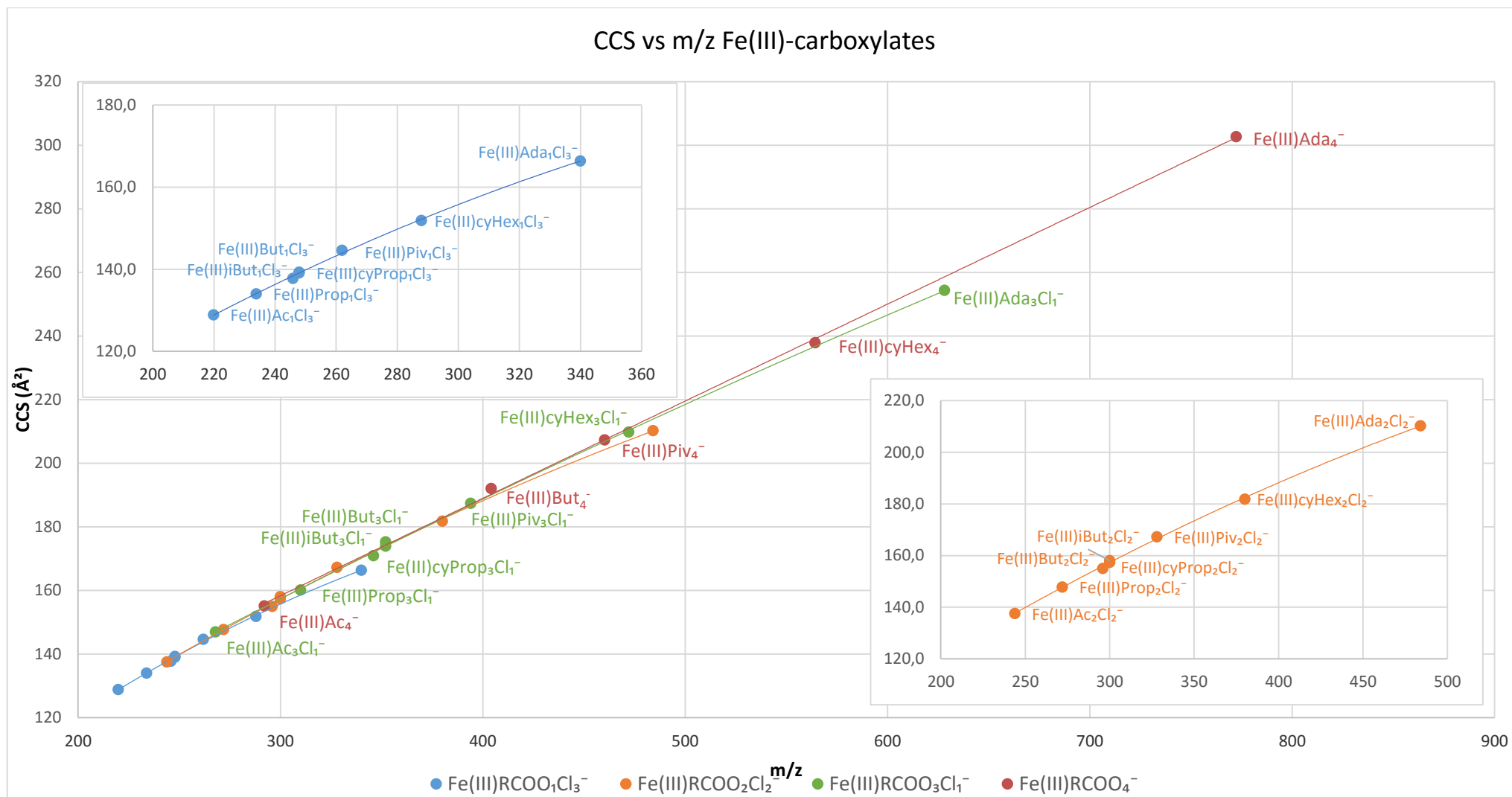


Figure 38: CCS expérimentales (temps de dérive mesurés dans l'azote et calibration avec la polyalanine dans l'azote) en fonction du rapport masse sur charge des complexes Fe(III)-carboxylates. Ac = acétate, Prop = propionate, cyProp = cyclopropanecarboxylate, But = butyrate, iBut = isobutyrate, Piv = pivalate, cyHex = cyclohexanecarboxylate, Ada = 1-adamantanecarboxylate.

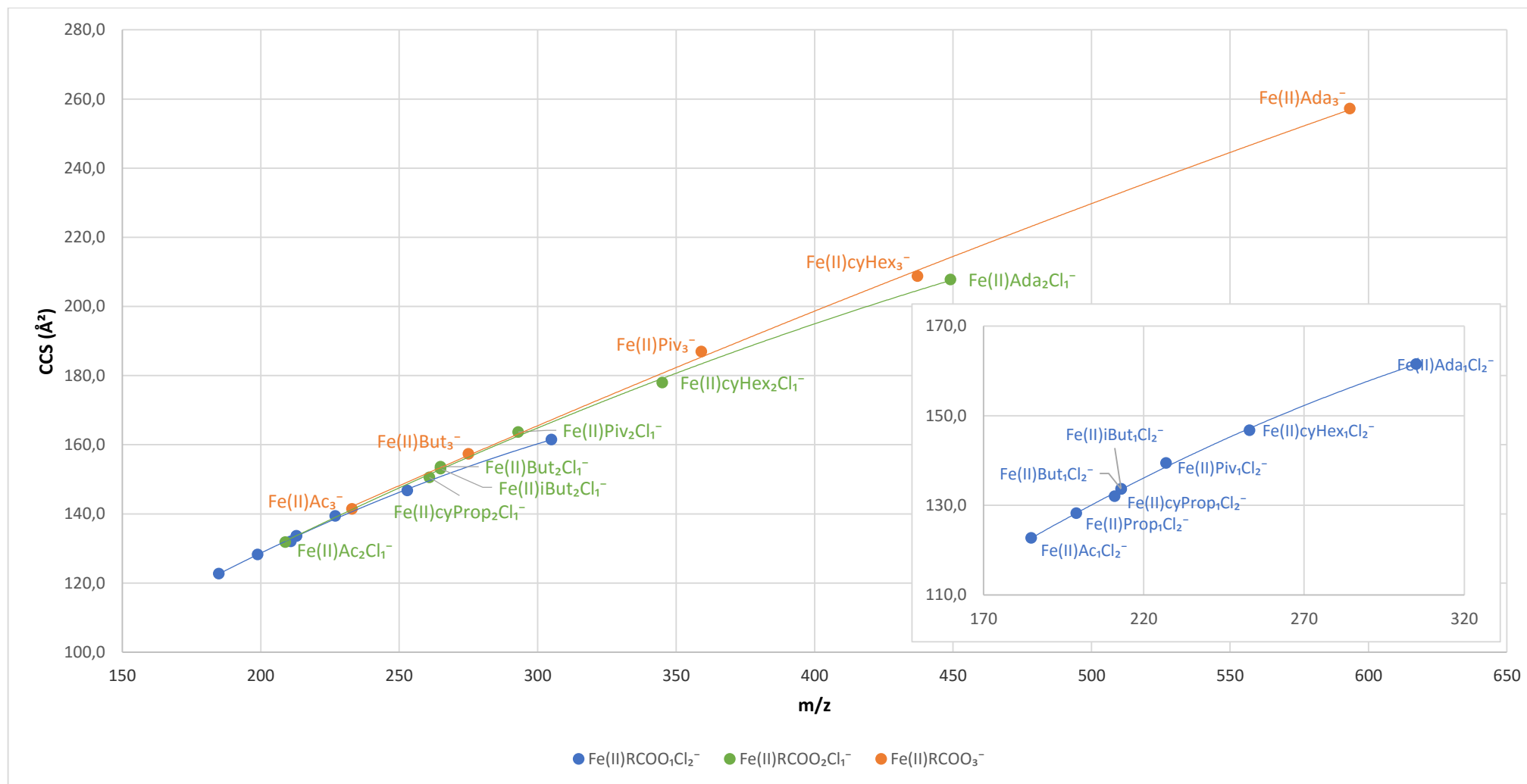


Figure 39: CCS expérimentales (temps de dérive mesurés dans l'azote et calibration avec la polyalanine dans l'azote) en fonction du rapport masse sur charge des complexes Fe(II)-carboxylates. Ac = acétate, Prop = propionate, cyProp = cyclopropanecarboxylate, But = butyrate, iBut = isobutyrate, Piv = pivalate, cyHex = cyclohexanecarboxylate, Ada = 1-adamantanecarboxylate

### 6.3.1.2 En fonction du nombre de coordinations des ligands

Les CCS des complexes composés de ligands polydentés ne s'alignent pas aux tendances des CCS des complexes de ligands monodentés (Figure 40). Mis à part les complexes dichargés qui suivent plus ou moins la tendance générale des CCS en fonction de la masse des complexes de carboxylates monodentés, les complexes d'oxalates présentent des CCS plus petites et auraient donc des structures plus compactes que celles des complexes de carboxylates monodentés. On peut avancer en première hypothèse le fait que les oxalates comptent plus d'oxygènes par carbones que les carboxylates monodentés. L'oxygène étant un atome plus riche en électrons que le carbone, les complexes Fe-oxalates formeraient alors des structures plus compactes où les ligands seraient plus rapprochés des cations métalliques. Leurs CCS est alors plus petites pour une même masse.

Différentes tendances de complexes Fe-oxalates s'entrecroisent. Nous pouvons observer que l'addition d'une unité « Fe(II)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) » sur un complexe (Fe(II)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>+H, Fe<sub>2</sub>(II)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub><sup>-</sup>+H, Fe<sub>3</sub>(II)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>+H) induit un incrément de CCS décroissant lorsque la masse du complexe augmente (tendance gris clair Figure 40). Ces complexes évoluent alors vers des structures de plus en plus compactes comparées à leur analogues monodentés. Par extrapolation, cette tendance croiserait celles des Fe-carboxylates monodentés aux petites masses (Figure 40).

Une seconde tendance, observée en examinant le graphique à masse constante, met en évidence un écart de CCS important entre deux complexes pour une différence en masse d'un hydrogène. Cet écart ne peut correspondre à la simple CCS d'un proton. La formation de complexes Fe-hydrogènoxalates induirait le déploiement d'un oxalate, par rapport à un complexe formé d'oxalates, puisque le proton se situerait sur un des oxygènes responsable d'une liaison de coordination avec le cation métallique, empêchant ou déstabilisant alors cette coordination. Les ions observés étant monochargés négativement, la charge apportée par le proton doit être compensée. Dans le complexe formé d'un hydrogènoxalate, le cation métallique possède dès lors une charge formelle inférieure (c'est-à-dire un nombre d'oxydation plus faible). Les complexes comparés sont Fe(III)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>/ Fe(II)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>+H (cercle plein en bleu « ● » Figure 40) et Fe(II)Fe(III)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>+2H/ Fe<sub>2</sub>(II)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>+3H (cercle plein en vert « ● » Figure 40). Les structures attendues sont représentées dans le Tableau 18, structures « b »/ « c » et « d »/ « e ». Pour le second cas (Fe(II)Fe(III)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup> + 2H/Fe<sub>2</sub>(II)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup> + 3H), la différence d'un proton induit un écart de CCS beaucoup plus important. Le déploiement d'un oxalate induirait donc l'ouverture d'une structure initialement plus compacte, telle l'ouverture d'un oxalate liant deux cations métalliques dans la première structure.

Cependant, dans le cas de complexes dichargés, ce phénomène est inversé. Malgré une différence en masse d'un proton entre les complexes Fe<sub>2</sub>(II)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub><sup>2-</sup> et Fe<sub>2</sub>(II)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub><sup>-</sup>+H, la CCS est beaucoup moins importante pour le second complexe protoné (structures « f » et

« g » du Tableau 18) (cercle plein en orange « ● » Figure 40). Le complexe monochargé avec un hydrogénéoxalate serait alors beaucoup plus compact que le complexe dichargé non protoné. Cette extension peut-être due à la répulsion coulombienne entre les deux charges, induisant une extension du complexe beaucoup plus importante que le simple déploiement d'un oxalate. Ce phénomène est également observé pour les complexes  $\text{Fe}_3(\text{II})(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{2-}$  et  $\text{Fe}_3(\text{II})(\text{C}_2\text{O}_4)_4^- + \text{H}$  (structures « h » et « i » du Tableau 18) (cercle plein en mauve « ● » Figure 40) où l'écart de CCS est similaire à celui du cas précédent.

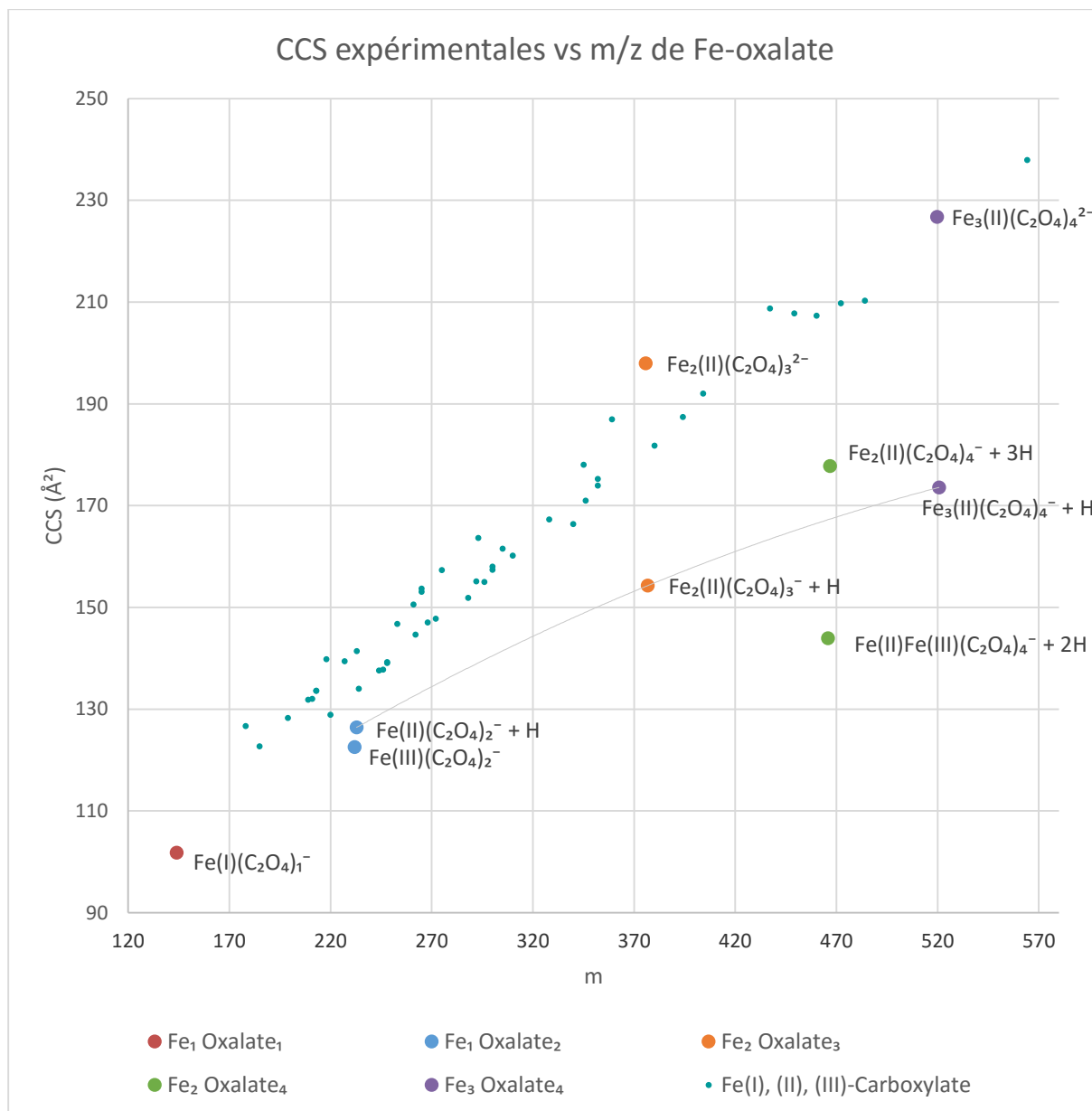


Figure 40: CCS expérimentales en fonction de la masse des complexes de Fe-oxalate et Fe-carboxylate. Les temps de dérive sont mesurés dans l'azote et la calibration des CCS est réalisée avec la polyalanines dans l'azote.

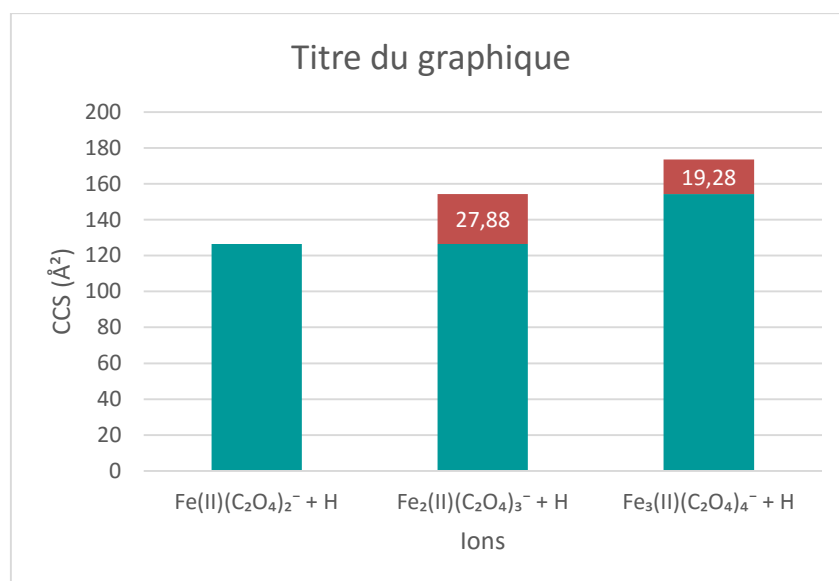
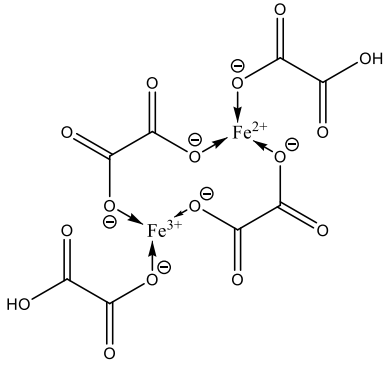
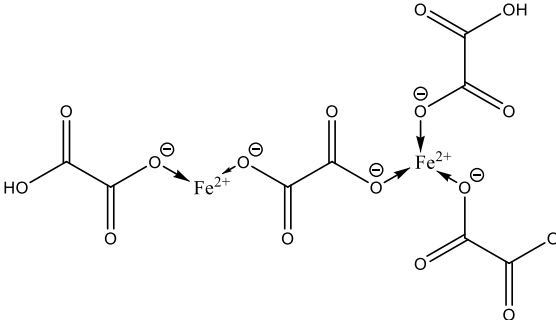
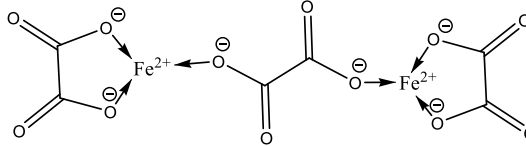
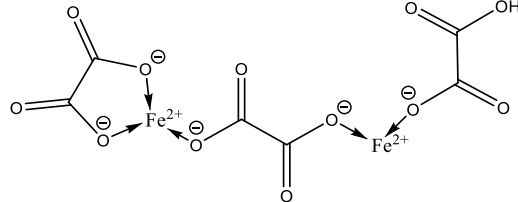


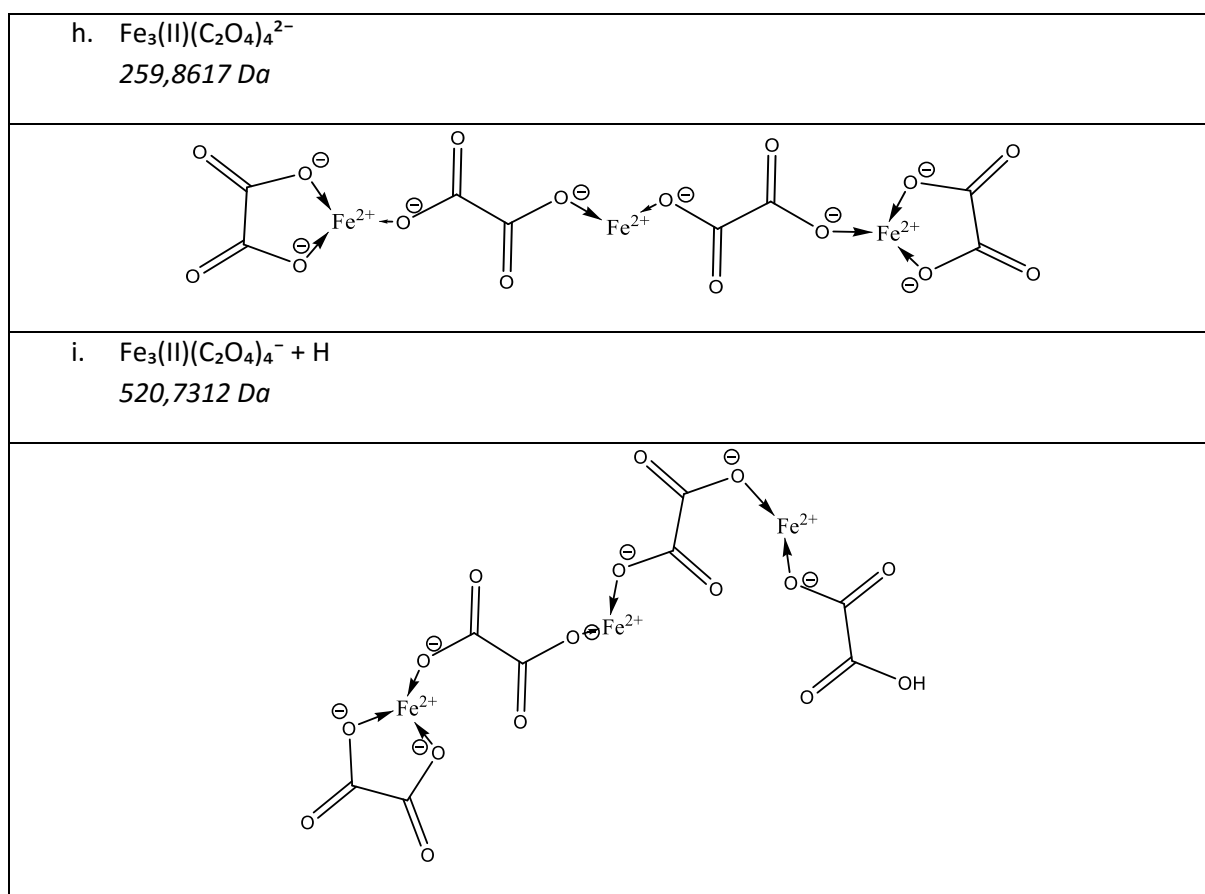
Figure 41: histogramme mettant en évidence l'incrément de CCS en ajoutant un Fe(II) et un oxalate à un complexe Fer-hydrogénoxalate.

Les structures représentées ont pour objectif d'aider à la visualisation des structures imaginées pour les complexes formés et analysés. Celles-ci nécessitent des améliorations tenant compte des effets stériques et des calculs de chimie théorique en cours pour ce type de complexe.

Tableau 18: Structures envisagées des complexes de fer avec des oxalates. Formule et masse monoisotopique

a. $\text{Fe(I)(C}_2\text{O}_4)_1^-$ 143,9146 Da	b. $\text{Fe(III)(C}_2\text{O}_4)_2^-$ 231,8942 Da	c. $\text{Fe(II)(C}_2\text{O}_4)_2^- + \text{H}$ 232,9021 Da

<p>d. <math>\text{Fe(II)Fe(III)(C}_2\text{O}_4)_4^- + 2\text{H}</math> 465,8041 Da</p>	<p>e. <math>\text{Fe}_2(\text{II})(\text{C}_2\text{O}_4)_4^- + 3\text{H}</math> 466,8119 Da</p>
 <p>Chemical structure showing a mixed-valence iron complex. It features two iron centers: one Fe<sup>2+</sup> and one Fe<sup>3+</sup>. The Fe<sup>3+</sup> center is coordinated to four oxalate ligands in a bidentate fashion. The Fe<sup>2+</sup> center is coordinated to two oxalate ligands from the Fe<sup>3+</sup> complex and two additional oxalate ligands. Two protons (H) are shown as part of the structure, likely associated with the oxalate ligands.</p>	 <p>Chemical structure showing a bis(iron(II)) complex. It features two Fe<sup>2+</sup> centers. Each Fe<sup>2+</sup> center is coordinated to two oxalate ligands in a bidentate fashion. The two Fe<sup>2+</sup> centers are bridged by two oxalate ligands. Three protons (H) are shown as part of the structure, likely associated with the oxalate ligands.</p>
<p>f. <math>\text{Fe}_2(\text{II})(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{2-}</math> 187,9044 Da</p>	<p>g. <math>\text{Fe}_2(\text{II})(\text{C}_2\text{O}_4)_3^- + \text{H}</math> 376,8166 Da</p>
 <p>Chemical structure showing a bis(iron(II)) complex. It features two Fe<sup>2+</sup> centers. Each Fe<sup>2+</sup> center is coordinated to two oxalate ligands in a bidentate fashion. The two Fe<sup>2+</sup> centers are bridged by two oxalate ligands. The overall charge is 2-.</p>	 <p>Chemical structure showing a bis(iron(II)) complex. It features two Fe<sup>2+</sup> centers. Each Fe<sup>2+</sup> center is coordinated to two oxalate ligands in a bidentate fashion. The two Fe<sup>2+</sup> centers are bridged by two oxalate ligands. One proton (H) is shown as part of the structure, likely associated with one of the oxalate ligands.</p>



Différentes structures peuvent être imaginées lorsque les citrates ne forment pas trois liaisons de coordinations. Si les complexes se forment en solution, ce sont les sites plus acides qui devraient former les liaisons de coordination. Ce ne serait pas systématiquement le cas si les complexes se forment ou évoluent en phase gazeuse.

Les complexes de citrates forment également des complexes plus compacts que les complexes de carboxylates monodentés mais généralement moins compacts que les complexes d'oxalate. Probablement dû au nombre d'oxygènes par carbone.

Ces complexes tridentés ne suivent pas non plus une tendance unique. Une influence du déploiement, ou de la protonation, des citrates est également observée sur les CCS. Cependant, la formation d'un complexe avec des citrates mono ou diprotonés n'induit pas un incrément de CCS proportionnelle au nombre de protons.

Le graphique présente trois zones de CCS séparées par un intervalle de CCS similaire et déterminées par le nombre de citrates fixés aux complexes et non par le nombre de cations métalliques.

La formation d'un complexe avec un citrate monoprotoné  $\text{Cu(I)(C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_1^- + \text{H}$  (structure « b » du [Tableau 19](#)) n'induit pas une augmentation de CCS par rapport à un complexe formé d'un citrate non protoné  $\text{Fe(II)(C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_1^-$  (structure « a » du [Tableau 19](#)) («  $\blacklozenge$  » [Figure 42](#)). La CCS est même légèrement supérieure pour le complexe de Fe complètement chélaté par le citrate. Cet effet pourrait être causé par la nature du cation métallique.

Un complexe formé d'un citrate diprotoné  $\text{Cu(I)(C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_1\text{Cl}_1^- + 2\text{H}$  (structure « d » du [Tableau 19](#)) engendre cette fois-ci une CCS plus importante que pour le complexe non protonés  $\text{Fe(III)(C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_1\text{Cl}_1^-$  (structure « c » du [Tableau 19](#)) («  $\blacksquare$  » [Figure 42](#)). L'effet du déploiement de deux sites de coordination du citrate aurait donc un impact plus important sur la CCS que le déploiement d'un citrate monoprotoné.

En comparant le complexe  $\text{Fe(III)(C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2^- + 2\text{H}$  (structure « e » du [Tableau 19](#)), composé de deux citrates monoprotonés, au complexe  $\text{Cu(II)(C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2^- + 3\text{H}$  (structure « f » du [Tableau 19](#)) («  $\blacktriangle$  » [Figure 42](#)), composé d'un citrate monoprotoné et d'un citrate diprotoné, nous observons une CCS sensiblement plus grande pour le complexe de cuivre qui est plus déployé. Un citrate ne formant qu'une liaison de coordination avec un complexe aurait alors un impact sur la CCS plus important, par rapport à un citrate formant deux liaisons, qu'un citrate formant deux liaisons par rapport à un citrate formant les trois liaisons de coordination. Le complexe  $\text{Cu(I)(C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2^- + 4\text{H}$  (structure « g » du [Tableau 19](#)) («  $\blacktriangle$  » [Figure 42](#)), ayant deux citrates diprotonés, montre une différence de CCS beaucoup plus grande que le cas précédent alors qu'il s'agit également d'un déploiement d'une deuxième coordination d'un citrate. Cependant, dans ce cas, nous comparons deux complexes de cuivre et non un complexe de cuivre avec un complexe de fer. La nature du centre métallique jouerait alors un rôle dans la compacité du complexe.

Les complexes polymétalliques  $\text{Fe}_2\text{(III)(C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2^- - \text{H}$  et  $\text{Cu}_2\text{(II)(C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2^- + \text{H}$  (structure « h » et « i » du [Tableau 19](#)) («  $\times$  » [Figure 42](#)), ont une même CCS que les complexes monométalliques avec deux citrates. Ces complexes polymétalliques sont en effet beaucoup plus compacts en raison d'un nombre plus élevé de liaisons de coordination des deux citrates. La différence de deux protons entre ces complexes montre une faible augmentation de CCS. La différence entre ces structures ne serait alors pas une ouverture de deux liaisons de coordination d'un citrate mais l'ouverture d'un bras de chaque citrate.

Les complexes  $\text{Fe}_2\text{(III)(C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_3^- + 2\text{H}$  et  $\text{Cu}_2\text{(II)(C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_3^- + 4\text{H}$  (structure « j » et « k » du [Tableau 19](#)) («  $\star$  » [Figure 42](#)) présentent, comme dans le cas précédent, une différence en masse de deux protons entre un complexe de Fe(III) et un complexe de Cu(II). La différence de CCS est cependant plus élevée car les deux protons supplémentaires dans le complexe de Cu(II) contribuent à une ouverture plus importante des citrates.



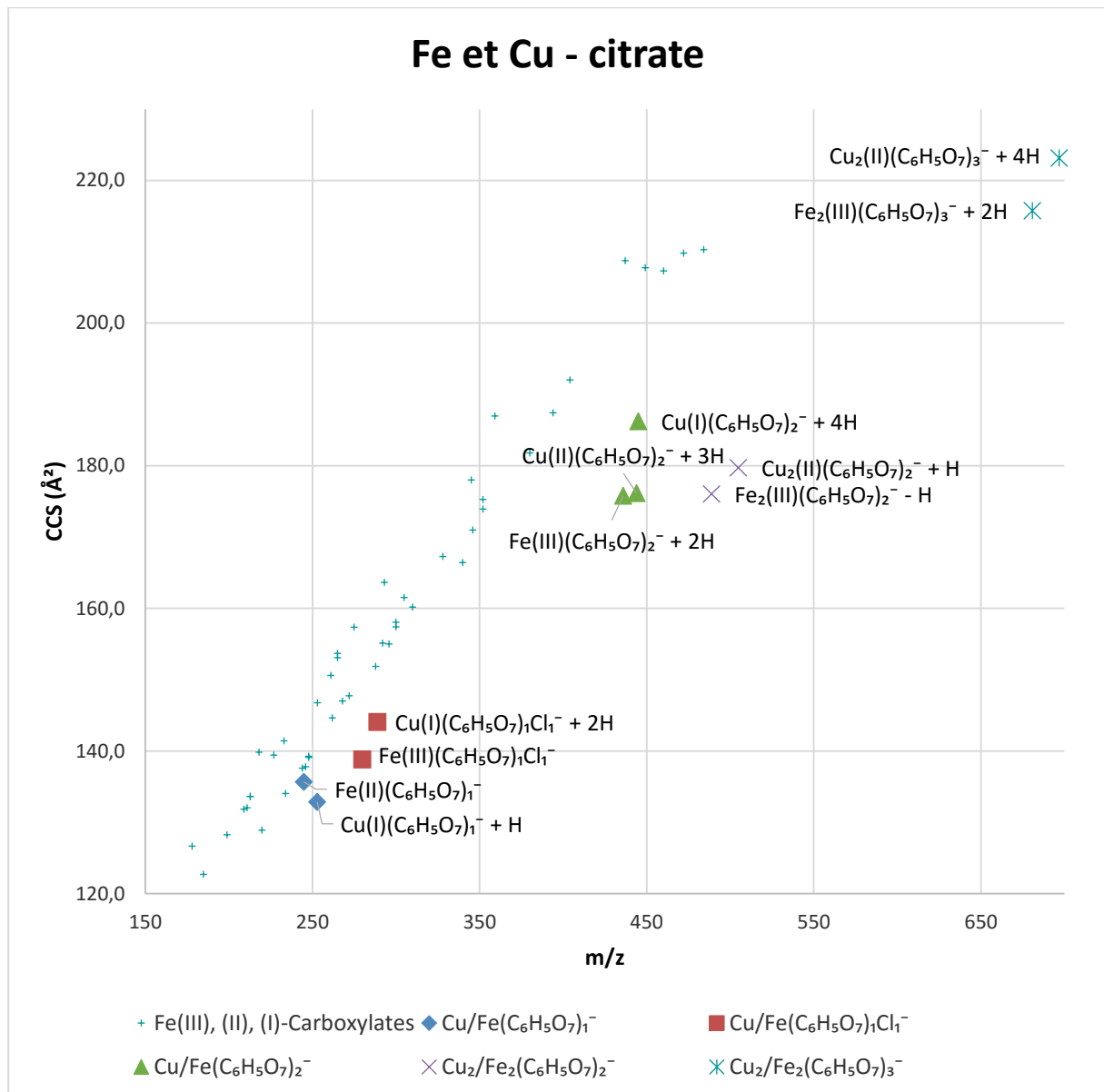
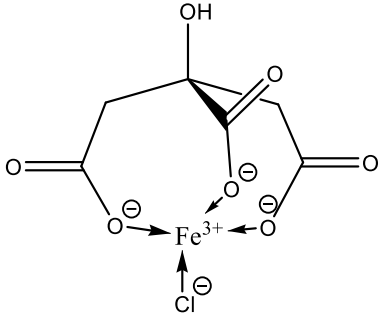
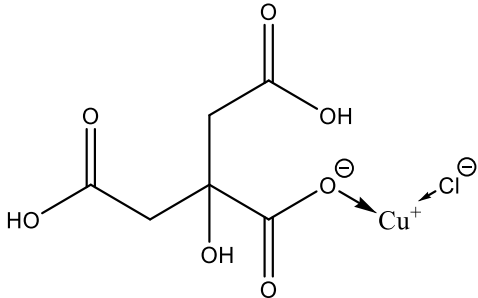
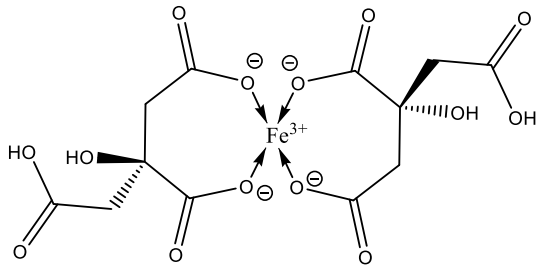
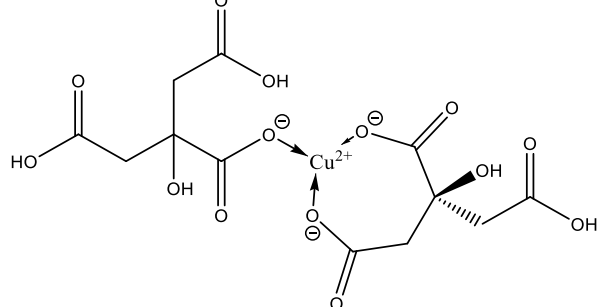
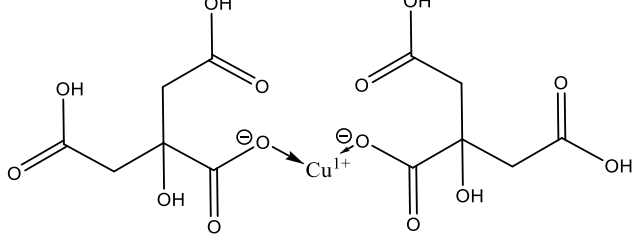


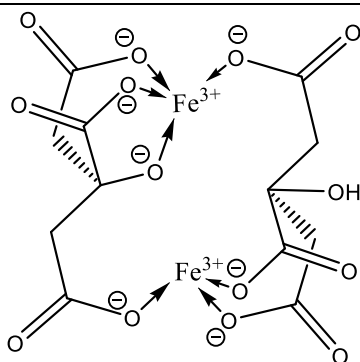
Figure 42: CCS expérimentales en fonction du rapport masse sur charge des complexes Fe-Carboxylates et Fe/Cu-Citrates

Tableau 19: Structures envisagées des complexes Fe/Cu-Citrates. Formules et masse monoisotopique

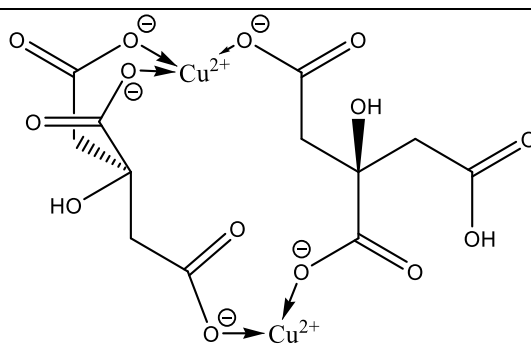
a. Fe(II)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>1</sub> <sup>-</sup> (244,938 Da)	b. Cu(I)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>1</sub> <sup>-</sup> + H (252,941 Da)

c. $\text{Fe(III)(C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_1\text{Cl}_1^-$ (279,907 Da)	d. $\text{Cu(I)(C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_1\text{Cl}_1^- + 2\text{H}$ (288,918 Da)
	
e. $\text{Fe(III)(C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2^- + 2\text{H}$ (435,9577 Da)	
	
f. $\text{Cu(II)(C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2^- + 3\text{H}$ (443,96 Da)	
	
g. $\text{Cu(I)(C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2^- + 4\text{H}$ (444,968 Da)	
	

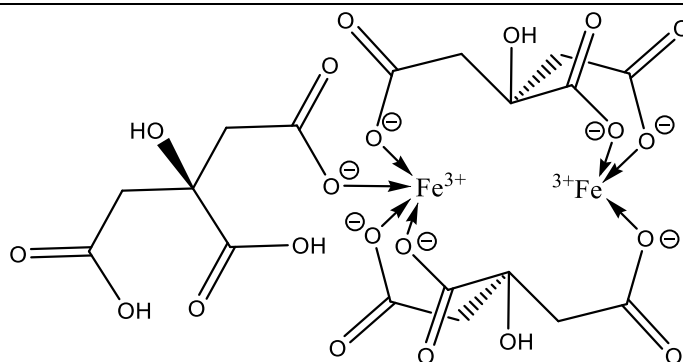
h.  $\text{Fe}_2(\text{III})(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2^- - \text{H}$  (488,8691 Da)



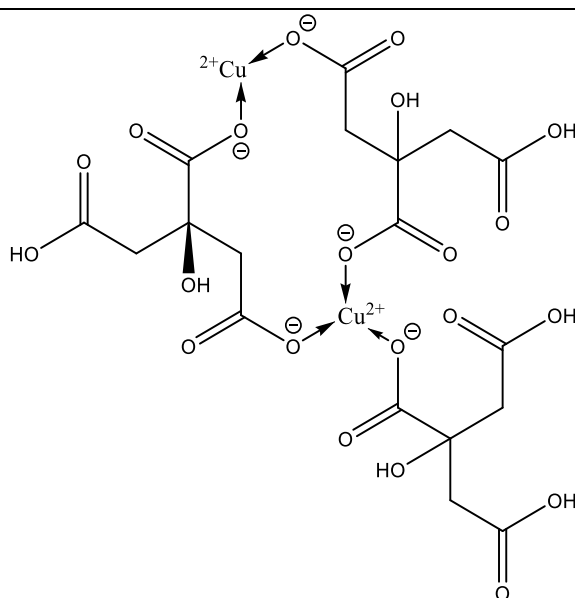
i.  $\text{Cu}_2(\text{II})(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2^- + \text{H}$  (504,87407 Da)



j.  $\text{Fe}_2(\text{III})(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_3^- + 2\text{H}$  (680,8961 Da)



k.  $\text{Cu}_2(\text{II})(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_3^- + 4\text{H}$  (696,9011 Da)



### 6.4 Analogie des tendances de CCS des complexes halogénés vis-à-vis de leurs homologues carboxylates

La comparaison des tendances de CCS en fonction de  $m/z$  des complexes de Fe organiques et inorganiques, [Figure 43](#), met en évidence un critère de séparation basé sur la nature des ligands. Cette séparation est beaucoup plus marquée que celle entre les tendances d'une même famille de ligands. La tendance des CCS des complexes organiques croît beaucoup plus rapidement.

Lorsque l'état d'oxydation du Fe passe de I, II à III, la charge de l'atome central augmente, il attirerait alors plus la densité électronique des ligands et la CCS diminue. Par ce changement d'état d'oxydation, on passe également d'une géométrie linéaire ou coudée à trigonale plane à tétraédrique, c'est-à-dire que la CCS augmente.

Dans le cas des complexes d'halogénures, le changement de géométrie serait important et impliquerait une augmentation de la CCS.

Dans le cas des complexes de carboxylates, les chaînes alkyl des carboxylates occuperaient un grand volume hors du plan, même pour une géométrie linéaire ou plane, le changement de géométrie serait alors très faible et on observerait donc l'effet dû au changement de charge de l'atome central.

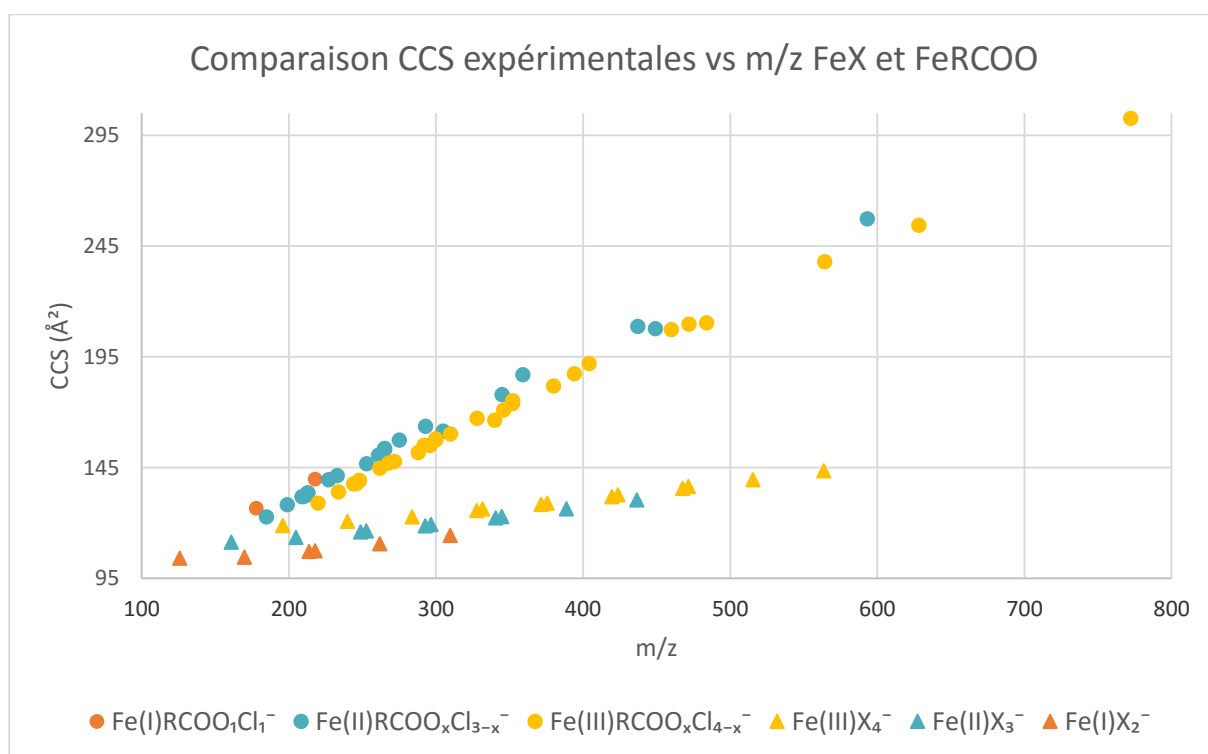


Figure 43: Analogie des tendances de CCS des complexes halogénés vis-à-vis de leurs homologues carboxylates

### 7 Conclusion et perspectives

La première difficulté rencontrée a été l'absence de calibration dans le domaine de masse concerné. La calibration des CCS en négatif, présentée dans la littérature, n'est pas adaptée à l'étude de petits systèmes. Grâce aux mesures directes des CCS de carboxylates de tailles croissantes, avec de l'hélium comme gaz de séparation en mobilité ionique, dans un drift tube, nous pouvons proposer une extension de la gamme de calibration en négatif pour des petits systèmes. Cette extension s'extrapole bien avec la calibration par les polyalanines et nous permet de couvrir l'ensemble de la gamme de CCS étudiée de nos analyses dans l'hélium. Dans le diazote, on avait un point de calibration supplémentaire qui n'était pas disponible dans la littérature pour l'hélium : la dialanine. La calibration dans ce gaz était alors plus précise avec les polyalanines mais la calibration par les carboxylates dans le diazote permettrait certainement une meilleure justesse en CCS de cette calibration.

La source d'ionisation électrospray utilisée a permis d'observer des complexes inorgano- et organométalliques essentiellement monochargés. Cependant, elle n'a pas permis d'observer de petits systèmes multichargés avec un seul centre métallique. Toutefois, des espèces dichargées ont pu être observées lorsque le complexe contenait plusieurs ions métalliques coordonnés avec plusieurs carboxylates polydentés. L'énergie nécessaire à leur désolvatation est trop importante.

Nous avons également pu observer la formation de complexes à différents états d'oxydation du cation Fe(III), Fe(II), Fe(I), Cu(I) et Cu(II) à partir de solution de FeCl<sub>3</sub> et de CuCl<sub>2</sub>. Ces métaux ont subi des réductions en phases liquides ou en phases gazeuses lors de l'analyse. Les différentes voies de réductions envisagées impliquent probablement l'action du méthanol et de l'iode en solution, mais aussi la fragmentation radicalaire lors du transfert des ions dans les différentes parties de l'instrument, dont celles impliquées dans la désolvatation. La source électrospray pourrait aussi réduire les complexes au niveau de l'aiguille. Nous avons pu vérifier l'hypothèse d'une réaction de fragmentation en phase gazeuse accompagnée par une réduction du cation. Cette réaction se produit lors de l'évaporation des gouttelettes et également dans différentes régions où des différences de potentiel sont appliquées. Cette réaction permet d'observer des états d'oxydation des métaux de transition instables en phase liquide.

Des tendances différentes de CCS en fonction de  $m/z$  sont observées pour les complexes inorganiques dont chacune correspond au nombre maximum de ligands coordonnés au centre métallique. Parmi les tendances de CCS des complexes inorganiques, les complexes métalliques ayant un nombre d'oxydation peu élevées montrent des valeurs de CCS moins importantes que pour les complexes dont le nombre d'oxydation est plus élevé. Par contre,

## 7. Conclusion et perspectives

les complexes de Fe(II) ont des CCS similaires à leurs complexes homologues de Cu(II). La CCS semble dans ce cas, essentiellement liée à la nature et au nombre de ligands et non à la nature de l'atome central du complexe. Cependant, les complexes de Fe(I) n'ont pas une CCS égale à leurs complexes homologues de Cu(I). D'après les géométries obtenues à l'aide de calculs théoriques, les complexes à 4 et 3 ligands présentent des géométries respectivement tétraédriques, trigonales planes. Les complexes de fer et de cuivre à 2 ligands diffèrent dans leurs géométries. En effet les complexes du Cu(I) seraient linéaires alors que les complexes de Fe(I) auraient une géométrie coudée.

La différence de CCS est croissante pour l'ajout d'un chlorure, d'un bromure et d'un iodure. La différence de CCS n'est pas forcément liée à la nature des ligands coordonnés à l'atome centrale mais à la géométrie. Les moments dipolaires prédits par calculs théoriques ne sont pas suffisant pour observer une augmentation de leurs CCS apparentes sous l'effet d'un gaz de plus en plus polarisable.

Les tendances de CCS en fonction de  $m/z$  des complexes carboxylates monodentés présentent des pentes plus importantes que les tendances des complexes inorganiques. Ces tendances semblent aussi liées au nombre de ligand coordonnés au cation central. Contrairement aux complexes inorganiques, les valeurs de CCS augmentent avec la diminution du nombre d'oxydation du cation. L'occupation d'un volume plus important dû aux chaînes alkyl des carboxylates, qui sont plus flexibles ou étendues, induit une CCS moins compacte quand le nombre d'oxydation du métal central diminue.

L'interprétation des tendances de CCS nous montre que la séparation des courbes correspondant aux complexes étudiés est principalement due à la densité des ligands, plus la densité est grande, plus la pente est faible. Un effet de la géométrie est observé pour des tendances de CCS ayant des pentes similaires.

Concernant certains complexes organométalliques polydentés, une grande différence de CCS a attiré notre attention pour une différence en masse d'un seul proton. Or l'apport en CCS de ce proton ne pouvait raisonnablement expliquer ce gain. Nous avons alors supposé que cette augmentation de CCS devait provenir du déploiement de la chaîne carbonée de ces hydrogencarboxylates. En effet, l'interaction entre le centre métallique est une des fonctions carboxylates serait perdue et ne contraint plus la géométrie de l'ensemble du complexe.

La mesure des CCS de complexes hydrogencarboxylates permet d'estimer l'agencement de complexes avec des ligands polydentés déployés, comparée à la tendance des complexes polydentés non hydrogénés. L'utilisation de la mobilité ionique est un atout essentiel nous permettant d'approximer la structure de complexes avec des ligands polydentés sans passer par le support des calculs théoriques.

## 7. Conclusion et perspectives

Une des perspectives les plus intéressantes de ce travail serait maintenant de déterminer les tendances d'évolution des CCS en fonction de  $m/z$  pour des géométries nouvelles, telles que des plans carrés et de les comparer avec les complexes tétraédrique. Nous pourrions ainsi vérifier l'effet de la géométrie à nombre de ligand équivalent. Pour cela, l'utilisation d'un métal tel que le chrome serait appropriée.

Il serait également très intéressant de pouvoir obtenir les valeurs de mobilité des acides organiques testés durant ce mémoire à l'aide d'un drift tube, où l'azote serait utilisé comme gaz de mobilité. Il nous serait ainsi possible de connaître les valeurs de CCS dans l'azote de ces carboxylates, et de vérifier, tout comme pour leurs homologues halogénés, comment évolue l'incrémentations des valeurs de CCS après complexation des ligands. Il serait alors possible de déterminer l'apport du volume d'un ligand dans un complexe, traduit sous forme de CCS. Dans cette perspective, l'addition d'acides carboxyliques supplémentaires est envisagée.

L'utilisation d'une solution de sels de fer ou de cuivre avec des ligands plus labiles tels que les nitrates nous permettrait d'obtenir plus facilement les combinaisons de complexes métal-halogènes-carboxylates que nous n'avions pas pu observer durant ce mémoire. L'utilisation de telles solutions nous permettrait alors de compléter les tendances de CCS construites depuis les autres ions détectées par ESI-IM-MS.

Enfin, la disponibilité du piégeage par mobilité ionique (TIMS Trapped ions mobility mass spectrometry) pourrait permettre, en jouant sur des additifs au gaz de collision, d'ajouter aux complexes des ligands neutres volatils, en particulier l'eau et  $\text{NH}_3$ , le méthanol ou l'acétonitrile, couvrant ainsi une plus large palette de la série spectrochimique.



## 8 Bibliographie

- [1] F. A. Cotton et R. L. Luck, « Solution and solid-state conformational isomers of the molecular dihydrogen complex  $\text{ReCl}(\text{H}_2)(\text{PMePh}_2)_4$  : does it contain an asymmetric molecular dihydrogen ligand ? », *Inorg. Chem.*, vol. 30, n° 4, p. 767-774, 1991.
- [2] J. Fees, W. Kaim, M. Moscherosch, W. Matheis, J. Klima, M. Krejčík, et S. Zalis, « Electronic structure of the molecular light switch  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dppz})]^{2+}$  (dppz=dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazine). Cyclic voltammetric, UV/Vis, and EPR/ENDOR study of multiply reduced complexes and ligands », *Inorg. Chem.*, vol. 32, n° 2, p. 166-174, 1993.
- [3] I. Gautier-Luneau, C. Merle, D. Phanon, C. Lebrun, F. Biaso, G. Serratrice, et J.-L. Pierre, « New Trends in the Chemistry of Iron(III) Citrate Complexes: Correlations between X-ray Structures and Solution Species Probed by Electrospray Mass Spectrometry and Kinetics of Iron Uptake from Citrate by Iron Chelators », *Chem. - Eur. J.*, vol. 11, n° 7, p. 2207-2219, mars 2005.
- [4] T. Waters, X.-B. Wang, et L.-S. Wang, « Electrospray ionization photoelectron spectroscopy: Probing the electronic structure of inorganic metal complexes in the gas-phase », *Coord. Chem. Rev.*, vol. 251, n° 3-4, p. 474-491, févr. 2007.
- [5] C. A. Zarzana, G. S. Groenewold, M. T. Benson, J. Delmore, T. Tsuda, et R. Hagiwara, « Iron Fluoroanions and Their Clusters by Electrospray Ionization of a Fluorinating Ionic Liquid », *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, vol. 26, n° 9, p. 1559-1569, sept. 2015.
- [6] V. B. Di Marco et G. G. Bombi, « Electrospray mass spectrometry (ESI-MS) in the study of metal-ligand solution equilibria », *Mass Spectrom. Rev.*, vol. 25, n° 3, p. 347-379, mai 2006.
- [7] M. Tabrizchi, « Thermal Ionization Ion Mobility Spectrometry of Alkali Salts », *Anal. Chem.*, vol. 75, n° 13, p. 3101-3106, juill. 2003.
- [8] C. Trage, M. Diefenbach, D. Schröder, et H. Schwarz, « Innocent and Less-Innocent Solvent Ligands: A Systematic Investigation of Cationic Iron Chloride/Alcohol Complexes by Electrospray Ionization Mass Spectrometry Complemented by DFT Calculations », *Chem. - Eur. J.*, vol. 12, n° 9, p. 2454-2464, mars 2006.
- [9] G. R. Asbury, « Using Different Drift Gases », *Analytical Chemistry*.
- [10] H. M. Dion, L. K. Ackerman, et H. H. Hill, « Detection of inorganic ions from water by electrospray ionization-ion mobility spectrometry », *Talanta*, vol. 57, n° 6, p. 1161-1171, 2002.
- [11] L. Peng, L. Hua, W. Wang, Q. Zhou, et H. Li, « On-site Rapid Detection of Trace Non-volatile Inorganic Explosives by Stand-alone Ion Mobility Spectrometry via Acid-enhanced Evaporation », *Sci. Rep.*, vol. 4, p. 6631, oct. 2014.
- [12] C. S. Creaser, J. R. Griffiths, C. J. Bramwell, S. Noreen, C. A. Hill, et C. L. P. Thomas, « Ion mobility spectrometry: a review. Part 1. Structural analysis by mobility measurement », *The Analyst*, vol. 129, n° 11, p. 984, 2004.
- [13] B. C. Bohrer, S. I. Merenbloom, S. L. Koeniger, A. E. Hilderbrand, et D. E. Clemmer, « Biomolecule Analysis by Ion Mobility Spectrometry », *Annu. Rev. Anal. Chem.*, vol. 1, n° 1, p. 293-327, juill. 2008.
- [14] L. Delaude, « Organometallic Chemistry ». 2013.
- [15] R. Cantin, J. W. Hill, et J. W. Hill, *Chimie générale*. Saint-Laurent, Québec: Éditions du Nouveau pédagogique, 2008.
- [16] « Valence Shell Electron Pair Repulsion ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.chemistry-drills.com/VSEPR.php>. [Consulté le: 06-juin-2016].
- [17] P. S. Poskozim, « General Chemistry, Principles and Modern Applications, Seventh Edition (Petrucci, Ralph H.; Harwood, William S.) and General Chemistry, Fifth Edition (Whitten, Kenneth W.; Davis, Raymond E.; Peck, M. Larry) », *J. Chem. Educ.*, vol. 74, n° 5, p. 491, mai 1997.
- [18] « Descriptive Inorganic, Coordination, and Solid State Chemistry, 3rd Edition - Glen E. Rodgers - 978-0840068460 ». [En ligne]. Disponible sur:

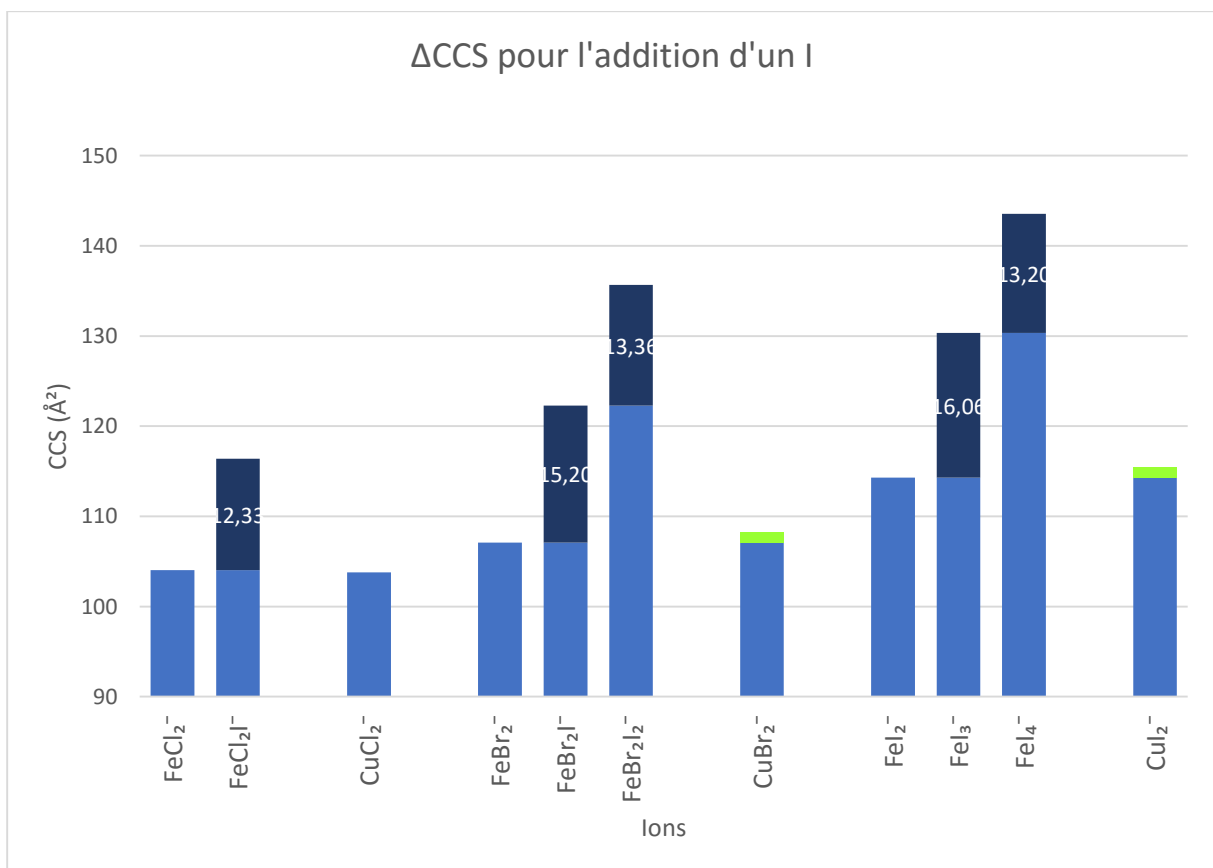
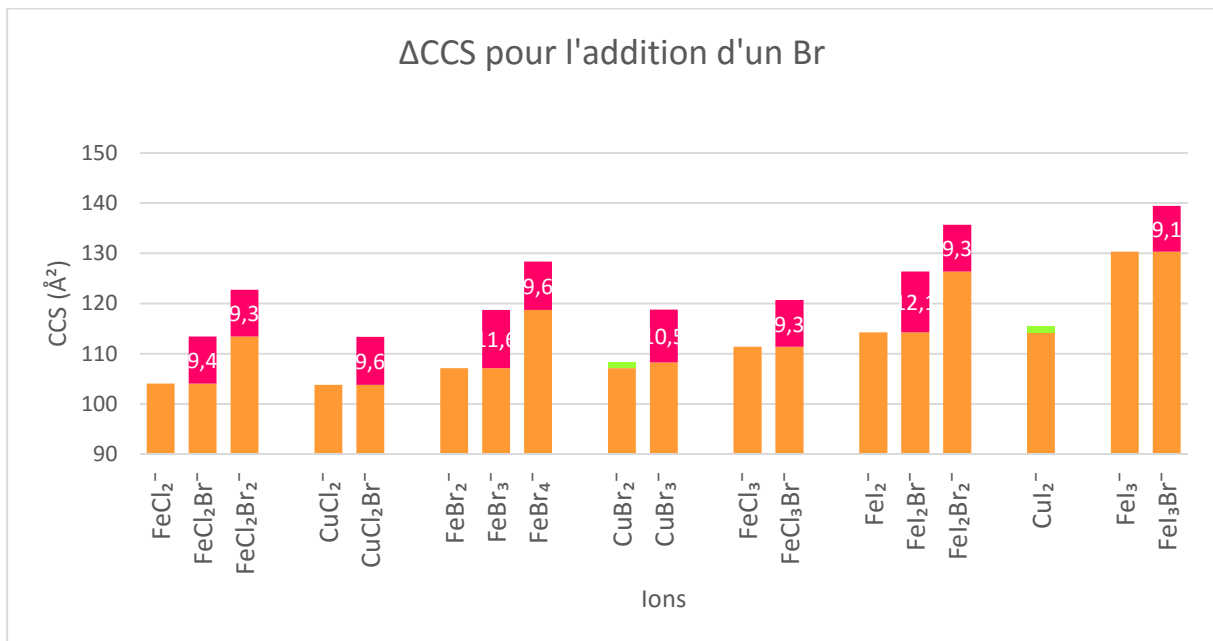
## 8. Bibliographie

- [http://www.cengage.com/search/productOverview.do?N=4294922413+4294967052+4294965432&Ntk=P\\_EPI&Ntt=2786955511726237785268564590348589504&Ntx=mode%2Bmatchallpartial](http://www.cengage.com/search/productOverview.do?N=4294922413+4294967052+4294965432&Ntk=P_EPI&Ntt=2786955511726237785268564590348589504&Ntx=mode%2Bmatchallpartial). [Consulté le: 04-juin-2016].
- [19] L. Delaude, « Chimie de coordination et catalyse ». 2015.
- [20] M. Abonnenc, L. Qiao, B. Liu, et H. H. Girault, « Electrochemical Aspects of Electrospray and Laser Desorption/Ionization for Mass Spectrometry », *Annu. Rev. Anal. Chem.*, vol. 3, n° 1, p. 231-254, juin 2010.
- [21] « ATEM - Les détecteurs - Electrospray-Spectrometre de masse - Université Lille 1 ». [En ligne]. Disponible sur: <http://atechimie.univ-lille1.fr/Chromatographie-Phase-Liquide/Detecteurs/Electrospray-Spectrometre+de+masse/>. [Consulté le: 04-juin-2016].
- [22] E. De Hoffmann et V. Stroobant, *Mass spectrometry: principles and applications*, 3. ed., Reprinted. Chichester: Wiley, 2011.
- [23] J. V. Iribarne et B. A. Thomson, « On the evaporation of small ions from charged droplets », *J. Chem. Phys.*, vol. 64, n° 6, p. 2287-2294, mars 1976.
- [24] J. He, Z. Abliz, R. Zhang, Y. Liang, et K. Ding, « Direct On-Line Method To Monitor the Dynamic Structure of Noncovalent Titanium Complexes in Solution by Using Cold-Spray Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry », *Anal. Chem.*, vol. 78, n° 13, p. 4737-4740, juillet 2006.
- [25] V. E. Wright, « Ion mobility-mass spectrometry studies of organic and organometallic complexes and reaction monitoring », Thesis, © Victoria Elizabeth Wright, 2013.
- [26] G. Taylor, « Disintegration of Water Drops in an Electric Field », *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.*, vol. 280, n° 1382, p. 383-397, 1964.
- [27] G. J. V. B. and V. Kertesz, « Using the Electrochemistry of the Electrospray Ion Source », *Anal. Chem.*, vol. 79, n° 15, p. 5510-5520, août 2007.
- [28] X. Xu, S. P. Nolan, et R. B. Cole, « Electrochemical oxidation and nucleophilic addition reactions of metallocenes in electrospray mass spectrometry », *Anal. Chem.*, vol. 66, n° 1, p. 119-125, janv. 1994.
- [29] G. J. Van Berkel, V. Kertesz, M. J. Ford, et M. C. Granger, « Efficient analyte oxidation in an electrospray ion source using a porous flow-through electrode emitter », *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, vol. 15, n° 12, p. 1755-1766, décembre 2004.
- [30] K. Giles, S. D. Pringle, K. R. Worthington, D. Little, J. L. Wildgoose, et R. H. Bateman, « Applications of a travelling wave-based radio-frequency-only stacked ring ion guide », *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, vol. 18, n° 20, p. 2401-2414, oct. 2004.
- [31] C.-K. Siu, Y. Guo, I. S. Saminathan, A. C. Hopkinson, et K. W. M. Siu, « Optimization of parameters used in algorithms of ion-mobility calculation for conformational analyses », *J. Phys. Chem. B*, vol. 114, n° 2, p. 1204-1212, janv. 2010.
- [32] I. Campuzano, M. F. Bush, C. V. Robinson, C. Beaumont, K. Richardson, H. Kim, et H. I. Kim, « Structural characterization of drug-like compounds by ion mobility mass spectrometry: comparison of theoretical and experimentally derived nitrogen collision cross sections », *Anal. Chem.*, vol. 84, n° 2, p. 1026-1033, janv. 2012.
- [33] B. T. Ruotolo, J. L. P. Benesch, A. M. Sandercock, S.-J. Hyung, et C. V. Robinson, « Ion mobility-mass spectrometry analysis of large protein complexes », *Nat. Protoc.*, vol. 3, n° 7, p. 1139-1152, 2008.
- [34] I. Michaelevski, N. Kirshenbaum, et M. Sharon, « T-wave ion mobility-mass spectrometry: basic experimental procedures for protein complex analysis », *J. Vis. Exp. JoVE*, n° 41, 2010.
- [35] V. Gabelica, « Intérêt de la spectrométrie de mobilité ionique pour l'étude de la conformation et des assemblages non-covalents de biomolécules », *Spectra Anal.*, vol. 251, 2006.
- [36] « The Bowers Group - University of California at Santa Barbara ». [En ligne]. Disponible sur: [https://labs.chem.ucsb.edu/bowers/michael/theory\\_analysis/ion-mobility/](https://labs.chem.ucsb.edu/bowers/michael/theory_analysis/ion-mobility/). [Consulté le: 04-juin-2016].
- [37] C. Hao, R. E. March, T. R. Croley, J. C. Smith, et S. P. Rafferty, « Electrospray ionization tandem mass spectrometric study of salt cluster ions. Part 1? Investigations of alkali metal chloride and sodium salt cluster ions », *J. Mass Spectrom.*, vol. 36, n° 1, p. 79-96, janv. 2001.

## 8. Bibliographie

- [38] J. E. Campana, « Elementary theory of the quadrupole mass filter », *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, vol. 33, n° 2, p. 101-117, mars 1980.
- [39] « Centre de biophysique moléculaire - UPR 4301 - Quadripole ». [En ligne]. Disponible sur: <http://cbm.cnrs-orleans.fr/spip.php?article131>. [Consulté le: 04-juin-2016].
- [40] M. F. Bush, I. D. G. Campuzano, et C. V. Robinson, « Ion mobility mass spectrometry of peptide ions: effects of drift gas and calibration strategies », *Anal. Chem.*, vol. 84, n° 16, p. 7124-7130, août 2012.
- [41] A. C. Bertoli, R. Carvalho, M. P. Freitas, T. C. Ramalho, D. T. Mancini, M. C. Oliveira, A. de Varennes, et A. Dias, « Structural determination of Cu and Fe–Citrate complexes: theoretical investigation and analysis by ESI-MS », *J. Inorg. Biochem.*, vol. 144, p. 31-37, mars 2015.
- [42] J. G. Forsythe, A. S. Petrov, C. A. Walker, S. J. Allen, J. S. Pellissier, M. F. Bush, N. V. Hud, et F. M. Fernández, « Collision cross section calibrants for negative ion mode traveling wave ion mobility-mass spectrometry », *The Analyst*, vol. 140, n° 20, p. 6853-6861, 2015.
- [43] E. Mack, « AVERAGE CROSS-SECTIONAL AREAS OF MOLECULES BY GASEOUS DIFFUSION METHODS », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 47, n° 10, p. 2468-2482, oct. 1925.
- [44] A. A. Shvartsburg et M. F. Jarrold, « An exact hard-spheres scattering model for the mobilities of polyatomic ions », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 261, n° 1-2, p. 86-91, oct. 1996.
- [45] M. F. Mesleh, J. M. Hunter, A. A. Shvartsburg, G. C. Schatz, et M. F. Jarrold, « Structural Information from Ion Mobility Measurements: Effects of the Long-Range Potential », *J. Phys. Chem.*, vol. 100, n° 40, p. 16082-16086, janv. 1996.
- [46] M. F. Bush, Z. Hall, K. Giles, J. Hoyes, C. V. Robinson, et B. T. Ruotolo, « Collision Cross Sections of Proteins and Their Complexes: A Calibration Framework and Database for Gas-Phase Structural Biology », *Anal. Chem.*, vol. 82, n° 22, p. 9557-9565, nov. 2010.
- [47] « Table des pKa ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.lachimie.fr/solutions/phmetrie/table-pKa.php>. [Consulté le: 05-juin-2016].

## 9 Annexes



## 9. Annexes

Tableau 20: espèces de monocarboxylates détectées

Formule brute	Masse monoisotopique	Formule brute	Masse monoisotopique
<b>Fe(II)carboxylate<sub>1</sub>Cl<sub>2</sub></b>		<b>Fe(III)carboxylate<sub>1</sub>Cl<sub>3</sub></b>	
FeC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	184,886	FeC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	219,855
FeC <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	198,902	FeC <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	233,871
FeC <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	210,902	FeC <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	245,871
FeC <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	212,917	FeC <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	247,886
FeC <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	212,917	FeC <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	247,886
FeC <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	226,933	FeC <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	261,902
FeC <sub>7</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	252,949	FeC <sub>7</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	287,918
FeC <sub>11</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	304,98	FeC <sub>11</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	339,9498
<b>Fe(II)carboxylate<sub>2</sub>Cl<sub>1</sub></b>		<b>Fe(III)carboxylate<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	
FeC <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>1</sub>	208,93	FeC <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	243,899
FeC <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>1</sub> (ND)		FeC <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	271,945
FeC <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>1</sub>	260,962	FeC <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	295,931
FeC <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>1</sub>	264,993	FeC <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	299,962
FeC <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>1</sub>	264,993	FeC <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	299,962
FeC <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>1</sub>	293,024	FeC <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	327,993
FeC <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>1</sub>	345,056	FeC <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	380,025
FeC <sub>22</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>1</sub>	449,118	FeC <sub>22</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	484,0872
<b>Fe(II)carboxylate<sub>3</sub></b>		<b>Fe(III)carboxylate<sub>3</sub>Cl<sub>1</sub></b>	
FeC <sub>6</sub> H <sub>9</sub> O <sub>6</sub>	232,975	FeC <sub>6</sub> H <sub>9</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>1</sub>	267,944
FeC <sub>9</sub> H <sub>15</sub> O <sub>6</sub>	275,0178	FeC <sub>9</sub> H <sub>15</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>1</sub>	309,991
FeC <sub>12</sub> H <sub>15</sub> O <sub>6</sub> (ND)		FeC <sub>12</sub> H <sub>15</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>1</sub>	345,991
FeC <sub>12</sub> H <sub>21</sub> O <sub>6</sub> (ND)		FeC <sub>12</sub> H <sub>21</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>1</sub>	352,038
FeC <sub>12</sub> H <sub>21</sub> O <sub>6</sub> (ND)		FeC <sub>12</sub> H <sub>21</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>1</sub>	352,038
FeC <sub>15</sub> H <sub>27</sub> O <sub>6</sub>	359,116	FeC <sub>15</sub> H <sub>27</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>1</sub>	394,0846
FeC <sub>21</sub> H <sub>33</sub> O <sub>6</sub>	437,163	FeC <sub>21</sub> H <sub>33</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>1</sub>	472,1316
FeC <sub>33</sub> H <sub>45</sub> O <sub>6</sub>	593,257	FeC <sub>33</sub> H <sub>45</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>1</sub>	628,2255
<b>Fe(I)carboxylate<sub>1</sub>Cl<sub>1</sub></b>		<b>Fe(III)carboxylate<sub>4</sub></b>	
FeC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>1</sub> (ND)		FeC <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>8</sub>	291,988
FeC <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>1</sub> (ND)		FeC <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>8</sub> (ND)	
FeC <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>1</sub> (ND)		FeC <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>8</sub> (ND)	
FeC <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>1</sub>	177,94842	FeC <sub>16</sub> H <sub>28</sub> O <sub>8</sub>	404,113
FeC <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>1</sub> (ND)		FeC <sub>16</sub> H <sub>28</sub> O <sub>8</sub> (ND)	
FeC <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>1</sub>		FeC <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>8</sub>	460,176
FeC <sub>7</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>1</sub> (ND)	217,97974	FeC <sub>28</sub> H <sub>44</sub> O <sub>8</sub>	564,239
FeC <sub>11</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>1</sub> (ND)		FeC <sub>44</sub> H <sub>60</sub> O <sub>8</sub>	772,364