

<b>Titre du projet de thèse :</b>	<p><b>Evaluation de techniques d'activation par spectrométrie de masse pour la mesure de grandeurs thermochimiques : application à l'étude de la stabilité de catalyseurs organométalliques.</b></p> <p><b>Evaluation of mass spectrometric activation techniques for the measurement of thermochemical quantities: application to the study of the stability of organometallic catalysts.</b></p>
<b>Encadrants :</b>	<p>Directeur D Lesage, Co-directeurs H Dossmann et Y Gimbert  <a href="mailto:denis.lesage@sorbonne-universite.fr">denis.lesage@sorbonne-universite.fr</a></p>
<b>Site d'accueil :</b>	<p><b>Sorbonne Université</b>            Equipe de Chimie Structurale Organique et Biologique (CSOB)            Institut Parisien de Chimie Moléculaire (IPCM), UMR 8232  <a href="https://ipcm.fr/">https://ipcm.fr/</a>  <b>Ecole doctorale ED406, Chimie Moléculaire de Paris-Centre</b></p>
<b>Mots clés :</b>	<p><b>Spectrométrie de masse</b>, Energies de dissociation de liaisons, Modélisation cinétique, Chimie théorique, Réactions ion-molécules</p>
<b>Date de début :</b>	1 octobre 2024
<b>Date limite de candidature :</b>	<p><b>4 mai 2024</b></p> <p><b>Attention</b>, pour être valide, l'inscription doit obligatoirement être réalisée sur le site Adum, <a href="https://adum.fr/candidature/">https://adum.fr/candidature/</a></p>

**Résumé :** Les mécanismes réactionnels sont gouvernés par des grandeurs thermochimiques, par exemple lorsque la forme active d'un catalyseur est produite par libération d'un site de coordination sur le centre métallique. La spectrométrie de masse est un outil puissant de mesures de grandeurs thermochimiques en phase gazeuse. Pour cela, elle s'appuie sur des techniques d'activation et de fragmentation d'ions, donnant accès aux énergies de dissociation. Dans la littérature, il existe des techniques considérées comme robustes et fiables pour la mesure de ces grandeurs thermochimiques. Elles peuvent néanmoins être très difficiles à mettre en œuvre et nécessitent des spectromètres spécifiques et peu répandus. Il s'agit notamment de la technique SPES (Slow PhotoElectron Spectroscopy), accessible sur des lignes de lumière synchrotron et de la technique BIRD (Blackbody Infrared Radiative Dissociation), disponible sur de très rares FT-ICR modifiés pour de telles mesures. Enfin, la technique TCID (Threshold Collision-Induced Dissociation) est réalisée sur des prototypes de type « Guided Ion Beam MS ». Néanmoins, ces techniques « robustes » ont des champs d'application

très limités. Le SPES est adapté aux petites molécules neutres. Le BIRD ne peut être facilement appliqué qu'à de gros systèmes fragiles à l'équilibre thermique ( $M > 1500u$ ), et nécessite une modélisation cinétique très complexe pour les plus petits systèmes. Le TCID est également difficile à maîtriser et est davantage dédié à la fragmentation d'ions solides de petites tailles ( $M < 300u$ ).

Au cours des dix dernières années, notre équipe a développé une expertise dans l'utilisation de ces trois techniques. Néanmoins, elles montrent toutes des limites dans l'étude de systèmes complexes développés par les chimistes de synthèse, et nous nous sommes donc intéressés au développement de nouvelles approches d'activation. Il s'agit, par exemple, du Low-Energy CID, qui permet un chauffage collisionnel lent. Nous avons obtenu de très bons résultats dans le cas de la chimie « hôte-invité » et pour la fragmentation de complexes diastéréoisomères. Cette méthode a l'avantage d'être beaucoup plus rapide à mettre en œuvre que la technique BIRD et elle permet aussi l'étude de systèmes plus petits et plus solides que ceux accessibles en BIRD. Une autre technique développée, la modélisation d'expériences HCD, permet de comparer la fragmentation de molécules de taille et de solidité très variables. Enfin, il n'existe actuellement pas de modèle robuste pour quantifier l'énergie déposée sous excitation résonante dans une cellule FT-ICR.

L'objectif de cette thèse est donc de mieux définir les limites de validité et la justesse de ces nouvelles techniques par rapports à celles plus couramment utilisées. Par exemple, nous étudierons comment les techniques CID basse énergie et HCD peuvent converger dans différents domaines d'application. Nous nous intéresserons également aux limites en masse et en énergie dans lesquelles les ions sont encore sous conditions d'échange rapide d'énergie et à l'équilibre thermique par activation Low-Energy CID. Une fois les méthodes validées, elles seront utilisées pour l'étude de complexes de Fe et de Co impliqués dans la réduction électrochimique du  $CO_2$ . La stabilité des formes réduites impliquées dans les réactions est un paramètre crucial. Les méthodes développées permettront de caractériser ces intermédiaires qui échappent souvent à une observation en solution (instabilité, temps de vie dans le milieu réactionnel), et ainsi mieux comprendre la nature des interactions métal-réactifs organiques.

Une partie importante du travail concernera la validation des mesures expérimentales par des calculs de chimie théorique. La synthèse de molécules de référence d'intérêt est envisageable. Ce travail s'appuiera également sur des développements instrumentaux qui font partie du savoir-faire de l'équipe depuis de nombreuses années.

1. Investigation of activation energies for dissociation of host-guest complexes in the gas phase using low-energy collision induced dissociation, P Bayat, D Gatineau, D Lesage, S Marhabaie, A Martinez, RB Cole, *Journal of Mass Spectrometry*, 54 (5), 437-448 **2019** <https://doi.org/10.1002/jms.4345>
2. Bond-Dissociation Energies to Probe Pyridine Electronic Effects on Organogold(III) Complexes: From Methodological Developments to Application in  $\pi$ -Backdonation Investigation and Catalysis, L Bourehil, C Soep, S Seng, S Dutrannoy, S Igoudjil, J Forte, G Gontard, D Lesage, B Bertrand, and H Dossmann, *Inorganic Chemistry*, 62, 13304-13314 **2023** <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c01584>
3. Enantioselective Reduction of Noncovalent Complexes of Amino Acids with Cull via Resonant Collision-Induced Dissociation: Collision Energy, Activation Duration Effects, and RRKM Modeling, C Chalet, D Lesage, E Darii, A Perret, S Alves, Y Gimbert, JC Tabet, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 35, 3, 456-465, **2024** <https://doi.org/10.1021/jasms.3c00355>

**Summary:** Reaction mechanisms are governed by thermochemical quantities, for example when the active form of a catalyst is produced by releasing a coordination site on the metal center. Mass spectrometry is a powerful tool for measuring thermochemical quantities in the gas phase. To do this, it relies on ion activation and fragmentation techniques, giving access to dissociation energies. In the literature, there are techniques considered robust and reliable for measuring these thermochemical quantities. They can nevertheless be very difficult to implement and require specific and not very common spectrometers. These include the SPES (Slow PhotoElectron Spectroscopy) technique, which is accessible on synchrotron light lines. The BIRD (Blackbody Infrared Radiative Dissociation) technique, available on very rare FT-ICRs modified for such measurements. Finally, the TCID (Threshold Collision-Induced Dissociation) technique is carried out on "Guided Ion Beam MS" type prototypes. Nevertheless, these "robust" techniques have very limited fields of application. SPES is suitable for small neutral molecules. BIRD can only be easily applied to large fragile systems at thermal equilibrium ( $M > 1500u$ ), and requires highly complex kinetic modeling for smaller systems. TCID is also difficult to master and is more suited to the fragmentation of small solid ions ( $M < 300u$ ).

Over the last ten years, our team has developed expertise in the use of these three techniques. However, they all show limits in the study of complex systems developed by synthetic chemists, and we have therefore interested in the development of new activation approaches. One example is Low-Energy CID, enabling slow collisional heating. We have achieved very good results in the case of "host-guest" chemistry and for the fragmentation of diastereomeric complexes. This method has the advantage of being much quicker to implement than the BIRD technique, and also enables the study of smaller and stronger systems than those accessible in BIRD. Another technique developed, HCD experiments modeling, allows a comparison of the fragmentation of molecules of very variable size and strength. Finally, there is currently no robust model to quantify the energy deposited under RE (Resonant Excitation) activation in an FT-ICR cell.

The aim of this thesis is therefore to better define the limits of validity and accuracy of these new techniques compared to those more commonly used. For example, we will be looking at how the Low-Energy CID and HCD techniques can converge in different fields of application. We will also be interested in the mass and energy limits within which ions are still under rapid energy exchange conditions, and in thermal equilibrium by Low-Energy CID activation. Once the methods have been validated, they will be used to study Fe and Co complexes involved in the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub>. The stability of the reduced forms involved in the reactions is a crucial parameter. The methods developed will enable us to characterize these intermediates, which often escape observation in solution (instability, lifetime in the reaction medium), and thus gain a better understand the nature of metal-organic reagent interactions.

A major part of the work will concern the validation of experimental measurements by theoretical chemistry calculations. Synthesis of reference molecules of interest is possible. This work will also rely on instrumental developments that have been part of the team's know-how for many years.