

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FRERES MENTOURI, CONSTANTINE1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :

Série :

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : **Chimie Analytique et Physique**

Par : Samira BOUCHAMA

**Phototransformation d'un fongicide foliaire, le
chlorothalonil, dans un solvant mixte eau/acétonitrile**

Soutenue le : 17 Avril 2019

Devant le jury :

Président	: Abdennour ZERTAL	Professeur	Université Frères Mentouri, Constantine1
Directeur de thèse	: Abdelaziz BOULKAMH	Professeur	Université Frères Mentouri, Constantine1
Co-Directrice de thèse	: Claire RICHARD	Directrice de Recherche	Université Clermont- Auvergne, France
Examineur	: Lakhemici KABOUB	Professeur	Université Ferhat Abbas, Sétif 1
Examineur	: Sabrina HALLADJA	Maître de Conférences A	Université 20 aout 1955, Skikda

A Mes Parents

A Mes Frères

A Toute Ma Famille

A Tous Ceux Qui Me Sont Chers

Remerciements

Ce travail est inscrit dans le cadre d'une thèse de l'Université Frères Mentouri, Constantine 1 – Algérie, sous la direction de Monsieur Abdelaziz Boulkamh, Professeur à l'Université Frères Mentouri, Constantine 1.

Le travail expérimental a été réalisé au sein de l'Équipe Photochimie de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF), à l'Université Clermont Auvergne (UCA), ex-Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand – France, sous la direction éclairée de Madame Claire Richard, Directrice de Recherche au CNRS. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde et sincère reconnaissance pour la confiance qu'elle m'a accordée en m'accueillant dans son équipe, le précieux temps qu'elle m'a consacré, les riches enseignements dont elle m'a fait bénéficier et la parfaite conduite de cette thèse. Qu'elle me permette également d'exprimer mon admiration pour son impressionnante maîtrise du sujet, ses fabuleuses capacités d'analyse et d'interprétation des résultats les plus excentriques et ses grandes qualités humaines.

J'adresse aussi mes sincères remerciements à Mohamed Sarakha, ex-responsable de l'équipe photochimie.

J'aimerais exprimer toute ma gratitude à Monsieur Abdelaziz Boulkamh pour l'encadrement scientifique de cette thèse à laquelle il a manifesté beaucoup d'intérêt, pour sa patience et pour toutes les connaissances que j'ai acquises à ses côtés. Je le remercie également pour son inestimable soutien moral ainsi que ses conseils et ses encouragements mais aussi pour ses qualités humaines.

Je suis très reconnaissante envers Monsieur Pascal De Sainte Claire, Maître de Conférences à l'Université Clermont Auvergne (UCA), pour la réalisation des calculs quantiques.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur Abdennour Zertal, Directeur du Laboratoire des Techniques Innovantes de Protection de l'Environnement (LTIPE) à l'Université Frères Mentouri, Constantine 1, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury et juger ce travail.

Je tiens également à remercier fortement Monsieur Lekhmici Kaboub, Professeur à l'Université Ferhat Abbas-Sétif 1 et Madame Sabrina Halladja, Maître de conférences à l'Université 20 août 1955-Skikda, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail en acceptant d'examiner ce mémoire et de faire partie du jury.

Je souhaite exprimer toute ma sympathie à l'ensemble des membres de l'Équipe Photochimie de l'ICCF et du laboratoire LTIPE pour leur amabilité.

Je saisis cette occasion pour remercier chaleureusement ma famille. Je vous suis infiniment reconnaissante pour votre inconditionnel soutien, votre patience et vos encouragements. Je profite également pour remercier tous les amis et les proches qui m'ont perpétuellement encouragé et soutenu.

Enfin, je rends hommage et j'exprime toute ma reconnaissance à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Abréviations

A : absorbance

ACN : acétonitrile

BP : benzophénone

Cl[•] : radical chloré

CT : chlorothalonil

[CT]₀ : concentration initiale de CT

[CT]/[CT]₀ : taux de conversion de CT

³CT* : états excités triplets du chlorothalonil

CT-Cl : trichloro-1,3-dicyanobenzène

CTH[•] : radical réduit du chlorothalonil

ΔA : variation de l'absorbance

DFT : théorie de la Fonctionnelle de la Densité

D₂O : eau deutérée

ε_T : coefficient d'absorption molaire de l'état excité triplet

ESI : electrospray ionization

η : rendement chimique de formation

H₂O : eau

HO₂[•] : radical hydroperoxyde

HOOCT : hydroperoxydechlorothalonil

HPLC : chromatographie liquide à haute performance

I₀ : intensité du flux photonique incident

I_a : intensité du flux photonique absorbée

k_e : constante de vitesse de l'émission de phosphorescence de ¹O₂

k_d : constante de vitesse de disparition de l'espèce transitoire

k_{o₂} : constante de vitesse bimoléculaire de la désactivation de l'espèce transitoire par O₂

λ : longueur d'onde

MON : matières organiques naturelles

O₂ : oxygène moléculaire

³O₂ : oxygène triplet

¹O₂ : oxygène singulet

OHCT : hydroxychlorothalonil

P₁ : 1,3-dicyano-hydroxy-hypochlorite-dichlorobenzène

pH : potentiel d'hydrogène **PN** : phénalénone

Φ_Δ : rendement quantique de production de ¹O₂

Φ_e : rendement quantique d'émission de phosphorescence ¹O₂

Φ_T : rendement quantique de formation de l'état excité triplet

S_e : intensité d'émission de phosphorescence de ¹O₂

t_{1/2} : temps de demi-vie

t₂₀ : temps d'irradiation pour convertir 20% de CT

τ : temps de vie de l'espèce transitoire

τ_Δ : durée de vie de ¹O₂

UV : ultraviolet

Sommaire

<i>Introduction Générale</i>	1
------------------------------	---

Chapitre I : *Etude Bibliographique*

I- Généralité sur la photochimie	3
I.1- Principales bases élémentaires de la photochimie	3
I.1.1- La lumière	3
I.1.2- Absorption de la lumière	5
I.1.3- Interaction lumière-matière : application à la photochimie en solution	5
I.1.4- Orbitales moléculaires et états excités	6
I.2- Processus photophysiques de désactivation des états excités	9
I.2.1- Relaxation vibrationnelle (désactivation non-radiative)	9
I.2.2- Processus non-radiatifs : conversion interne et conversion intersystème	9
I.2.3- Processus radiatifs : Phosphorescence et Fluorescence	10
I.2.4- Processus inhibitifs : interaction bimoléculaire	10
I.2.4.a- Formation d'excimères	10
I.2.4.b- Formation d'exciplexes	11
I.2.4.c- Transfert intermoléculaire de l'énergie électronique	11
I.2.5- Réactions photochimiques des espèces excitées (Désactivation par réaction chimique)	12
I.3- Rendement quantique d'un processus photochimique	12
I.4- L'oxygène singulet (¹O₂)	14
I.4.1- Propriétés électroniques de l'oxygène moléculaire (O₂)	14
I.4.2- Formation de l'oxygène singulet	15
I.4.3- Désexcitation de l'oxygène singulet	16
I.4.4- Durée de vie de l'oxygène singulet	17
II- Généralité sur les pesticides	19
II.1- Définition des pesticides	19
II.2- Utilisation des pesticides	20

II.2.1- Aperçu historique	20
II.2.2- Chiffres	21
II.3- Classification des pesticides	21
II.4- Toxicité des pesticides	26
II.5- Devenir des pesticides dans l'environnement	26
II.6- Photochimie des pesticides dans les eaux naturelles	29
III- Devenir du Chlororthalonil dans l'environnement	30
III.1- Le Chlorothalonil	30
III.1.a- Biodégradation	31
III.2.b- Phototransformation directe et indirecte	35
III.2- Conclusion	46

Chapitre II : *Techniques Expérimentales*

I- Produits chimiques utilisés, pureté et provenance	47
II- Préparation des solutions	47
III- Dispositifs d'irradiation	48
III.1- Irradiation en lumière monochromatique à 313 nm	48
III.2- Irradiation en lumière polychromatique artificielle (300-450) nm	49
IV- Techniques de désoxygénation	50
V- Techniques d'analyse	51
V.1- Techniques chromatographiques	51
V.2- Méthodes spectroscopiques	51
V.2.1- Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible	51
V.2.2- Spectrométrie de masse	51
V.2.3- Spectroscopie laser nanoseconde (analyse par photolyse laser flash)	53
VI- Mesure de la luminescence de l'oxygène singulet	56
VII- Actinométrie	57
VIII- Calculs Théoriques	59

Chapitre III : *Phototransformation Directe du Chlorothalonil en Milieu Aqueux*

I- Propriétés physico-chimiques et spectrales du chlorothalonil	60
---	----

II- Irradiation continue du chlorothalonil en solution aqueuse	62
II.1- Étude cinétique de la photodégradation du chlorothalonil en solution aqueuse	63
II.1.1- Milieu aéré	63
II.1.2- Effet de l'oxygène	66
II.1.3- Origine du Phénomène d'auto-accélération	67
II.1.4- Effet de l'acétonitrile	68
II.1.5- Conclusion	69
II.2- Etude analytique de la photo dégradation du chlorothalonil	69
II.2.1- Milieu aéré	69
II.2.2- Milieu désoxygéné	75
II.3- Cinétiques de formation des photoproduits	78
II.4- Rendements chimiques des photoproduits	79
II.5- Acidification du milieu réactionnel	81
II.6- Effet des additifs sur la photodégradation du chlorothalonil	82
III- Étude en photolyse laser nanoseconde	83
III.1- CT-Triplet ($^3\text{CT}^*$)	83
III.1.1- Formation	83
III.1.2- Effet de l'oxygène sur la disparition de $^3\text{CT}^*$	84
III.1.3- Détermination de k_{O_2}	84
III.1.4- Effet de la composition du solvant (acétonitrile/eau) sur la cinétique de disparition de $^3\text{CT}^*$	85
III.1.5- Évolution de la cinétique de disparition de $^3\text{CT}^*$ avec la composition centésimale du solvant	86
III.1.6- Estimation de la constante de désactivation ($k_d^{\text{aéré}}$) de $^3\text{CT}^*$ dans l'eau pure	90
III.1.7- Conclusion	90
III.2- Formation du radical (CTH') par réduction de $^3\text{CT}^*$	91
III.3- Détermination du rendement quantique de croisement intersystème, (Φ_T), par actinométrie relative	92
III.3.1- Rappel des principaux Fondements théoriques de la technique	93
III.3.2- Rappel sur la benzophénone (BP)	94
III.3.3- Résultats expérimentaux	95
III.4- Rendement quantique de Production d'oxygène singulet	96

III.5- Détermination de la fraction de $^3\text{CT}^*$ piégé par l'oxygène par photolyse laser	102
IV- Mécanisme réactionnel et discussion	104
<i>Conclusion Générale</i>	110
<i>Annexes</i>	113
<i>Références Bibliographiques</i>	120
<i>Résumé</i>	133
<i>Abstarct</i>	134
<i>ملخص</i>	135

Introduction Générale

Introduction Générale

L'opinion publique est devenue assez sensible ces dernières décennies à la pollution de l'environnement et à la problématique de dépollution et décontamination des eaux et des sols. Il ne faut pas oublier que le seul espace vital de l'homme est le milieu naturel et pour cela nous ne devons pas permettre la dégradation permanente de notre environnement. Aujourd'hui, plus que jamais, nous pouvons être sûrs que l'activité humaine et le mode de vie moderne sont responsables de l'aggravation de la pollution environnementale.

Les activités humaines engendrent une quantité très importante de polluants chimiques (colorants, intermédiaires de synthèse, produits phytosanitaires, médicaments...). Parmi ces composés, les pesticides constituent une des seules classes de xénobiotiques déversés "volontairement" dans le milieu naturel. Leur présence en tant que polluants organiques dans l'air, le sol et l'eau constitue ainsi un problème récurrent dans le monde.

La pollution d'origine agricole a grandement contribué à la dégradation de la qualité des eaux. Ainsi, les pesticides sont aujourd'hui à l'origine d'une pollution diffuse qui contamine toutes les eaux continentales : cours d'eau, eaux souterraines et zones littorales. Cette contamination se caractérise par la diversité des substances organiques polluantes et le nombre élevé de leurs métabolites pouvant être aussi toxiques que les molécules mères. En conséquence, les pesticides peuvent induire des effets toxiques aigus sur les êtres vivants de la biomasse terrestre et aquatique.

Il se trouve que le compartiment aquatique est le milieu récepteur final de ces composés persistants. Qu'ils soient émis dans l'atmosphère, évacués dans les eaux ou épandus sur les sols, la plupart des polluants finit par rejoindre les milieux aquatiques. C'est pourquoi, il est impératif de se préoccuper de l'impact de ces substances sur ce compartiment environnemental plus particulièrement.

Dans les écosystèmes naturels, un pesticide peut se dégrader par des réactions chimiques abiotiques, des biodégradations et métabolisations liées au biota et des réactions de photodégradation. Ces dernières peuvent être liées à l'absorption de la lumière par le pesticide lui-même : on parle de « *phototransformation (ou photolyse) directe* », ou induites par des espèces réactives issues des groupements chromophores présents dans l'environnement : on parle de « *phototransformation photoinduite (ou photosensibilisée)* ». Ces processus de dégradation

diffèrent radicalement d'un milieu à l'autre selon la composition et les conditions physico-chimiques.

Le travail présenté ici s'inscrit dans cette perspective environnementale et dans un thème général de recherche relatif à la phototransformation des produits phytosanitaires dans un milieu aquatique. Nous traitons dans notre étude la photodégradation, en solution aqueuse, d'un fongicide important de la famille chimique des Chlorobenzonitriles, considéré comme un micropolluant persistant et dangereux même à l'état de trace. L'étude consiste à examiner son comportement photochimique et à évaluer sa photodégradabilité en tenant compte de l'ensemble des réactions pouvant effectivement intervenir dans l'environnement, notamment les états transitoires formés au cours de la photodégradation du pesticide. Cette étude permet de mieux appréhender le devenir du polluant organique dans le milieu naturel.

Afin d'effectuer ladite étude, nous avons adopté la démarche suivante :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique qui présente des données de base sur la photochimie, des généralités sur les polluants organiques persistants, en particulier les pesticides, leurs impact et devenir environnemental ainsi que leur comportement photochimique dans les eaux naturelles. Ensuite, une synthèse bibliographique qui résume les principaux travaux de la littérature sur la photochimie et le devenir dans l'environnement du fongicide étudié « *le Chlorothalonil* ». Ce dernier a été sélectionné à cause de sa forte utilisation sur l'échelle mondiale ainsi que ses effets indésirables sur la santé humaine et l'environnement.

Le deuxième chapitre décrit le matériel utilisé et les méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude.

Le troisième chapitre est dédié à l'étude expérimentale de la dégradation du chlorothalonil sous excitation directe en solution aqueuse. Nous avons suivi cinétiquement le comportement photochimique du pesticide étudié dans des conditions représentatives de l'environnement. Nous avons ensuite procédé à la caractérisation des photoproduits formés durant la photodégradation du polluant organique et déterminé leurs rendements chimiques dans différentes conditions opératoires. Différents facteurs pouvant influencer la réaction de phototransformation ont été examinés. Nous avons utilisé la technique de cinétique rapide (à l'échelle de la nanoseconde) pour identifier les intermédiaires formés et des mesures de phosphorescence pour déterminer les rendements quantiques de production de l'oxygène singulet, ce qui a permis d'affiner le mécanisme réactionnel.

Enfin, nous terminons par une conclusion générale qui synthétise les principaux résultats de ce travail.

CHAPITRE I

Étude Bibliographique

Ce chapitre est consacré à une étude succincte sur les données de base de la photochimie ainsi qu'une présentation globale des pesticides (définition, utilisation, toxicité). Leur devenir environnemental et comportement photochimique dans les eaux naturelles sera également abordé suivi d'une synthèse bibliographique sur le devenir du chlorothalonil dans l'environnement.

I- Généralités sur la photochimie

La photochimie étudie les transformations chimiques des molécules sous l'action de la lumière. D'une manière plus précise, elle regroupe les travaux dont la finalité est d'étudier la nature des états excités des réactifs obtenus par absorption d'un photon et l'évolution de ces états excités devant mener à une transformation photochimique directe ou photoinduite (**Coyle, 1989**). Ce faisant, ces études permettent d'établir les mécanismes selon lesquels s'opèrent les transformations intra- et inter- moléculaires, initiées par le rayonnement.

I.1- Principales bases élémentaires de la photochimie

I.1.1- La lumière

La lumière peut être caractérisée par deux définitions complémentaires (**Biémont, 1996**) : Selon J-C. Maxwell, la lumière peut être identifiée à un phénomène électromagnétique périodique se propageant à une vitesse c , une période T , une amplitude A et une fréquence ν . Selon M. Planck, la lumière est définie comme un flux de particules hypothétiques, appelées photons, une vitesse c et une énergie E qui dépend de ν . Cette dualité onde-corpuscule de la lumière (**Floesser-Mueller et Swack, 2001**) peut être exprimée par l'équation suivante :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Où E est l'énergie du photon (J), h est la constante de Planck ($6,63 \times 10^{-34}$ J.s), ν est la fréquence (s^{-1}), λ est la longueur d'onde (m), c est la vitesse d'un photon ($2,99 \times 10^8$ m.s $^{-1}$).

Un rayonnement lumineux peut être constitué d'une seule longueur d'onde (rayonnement monochromatique) ou de plusieurs (rayonnements polychromatiques). La lumière solaire est considérée comme une onde électromagnétique polychromatique contenant, à la surface de la Terre, des longueurs d'onde variant de 295 nm en été et 300 nm en hiver à plus de 800 nm (**Zepp et Cline, 1977**). Le spectre d'émission solaire est représenté sur la Figure I.1.

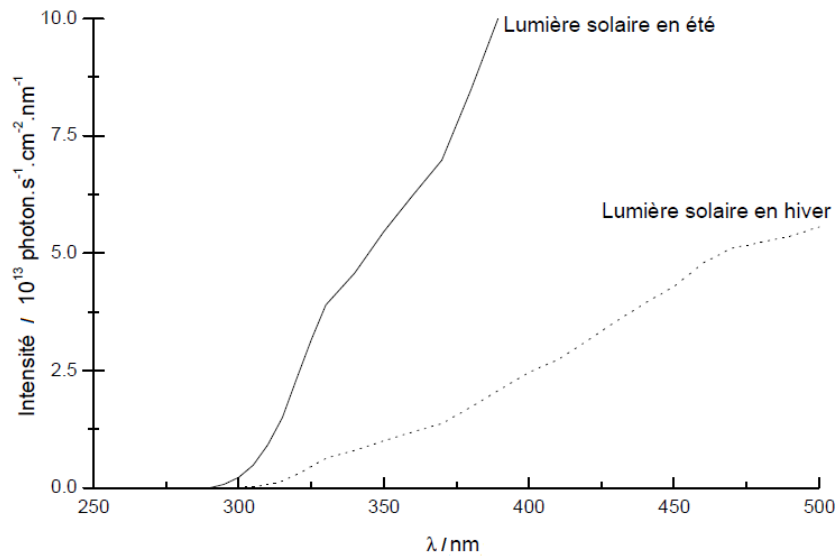


Figure I.1 : Distribution spectrale des radiations solaires atteignant la surface de la Terre en été et en hiver autour de 40° de latitude. (Franck et Klöpffer, 1988)

Outre les radiations visibles, la lumière solaire qui atteint la surface terrestre est composée de radiations de longueurs d'onde inférieures à 380 nm, les radiations ultraviolettes des domaines UVA et UVB, et de radiations de longueurs d'onde comprises entre 780 nm et 2500 nm appartenant au domaine du proche infrarouge. L'émission du rayonnement solaire reçu à la surface de la terre ne commence que dans le domaine des UVB, par suite de l'absorption des radiations du domaine UVC (100 à 280 nm) par l'atmosphère terrestre (Figure I.2). Ce rayonnement solaire est néanmoins responsable de nombreuses réactions photochimiques, subies par les molécules organiques. Le rayonnement visible est quant à lui indispensable à la photosynthèse, mais conduit au blanchiment de nombreux colorants.

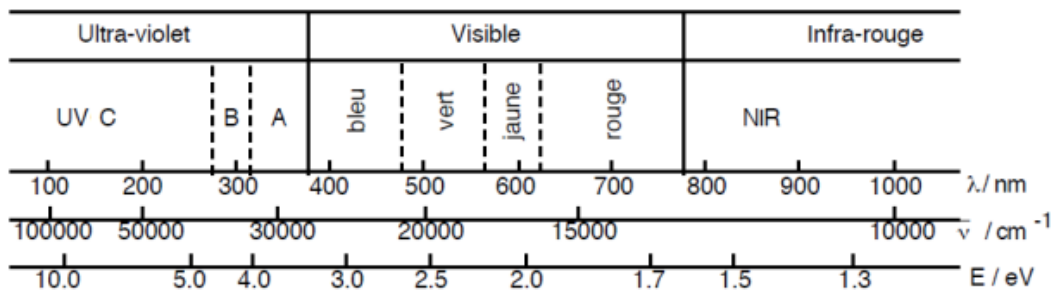


Figure I.2 : Gamme de longueurs d'onde de l'ultraviolet au proche infrarouge.

I.1.2- Absorption de la lumière

Selon la théorie quantique de Planck, l'absorption d'énergie se fait par étapes, chaque étape ou transition correspond à l'absorption d'un *quantum* d'énergie (photon). L'énergie minimale requise pour une excitation électronique d'une molécule organique est environ 30 à 40 kcal/mol et correspond ainsi à la lumière rouge (700-800 nm). L'énergie maximale communément employée par un photochimiste est environ égale à 140 kcal.mol⁻¹ et correspond à une lumière ultraviolette avec une longueur d'onde de l'ordre de 200 nm. Les radiations inférieures en énergie ($\lambda > 800$ nm) sont généralement trop peu énergétiques pour provoquer une transition électronique, alors que les radiations supérieures ($\lambda < 200$ nm) sont fortement énergétiques et correspondent à des énergies de dissociation des molécules.

Nous focaliserons notre attention sur les photoréactions subies par les molécules organiques soumises aux radiations UV-Visible.

I.1.3- Interaction lumière-matière : application à la photochimie en solution

La photochimie et la photophysique étudient les interactions entre les molécules et la lumière. La première loi de la photochimie connue sous le nom de *loi de Grotthus-Draper*, stipule que la lumière doit être absorbée par une substance chimique pour qu'une réaction photochimique se fasse. La rencontre de la lumière et d'un substrat s'accompagne de la réduction du flux photonique incident, noté I_0 (Figure I.3). Cette diminution peut être expliquée par différents phénomènes de diffusion (notés I_D) et d'absorption (notés I_a). I_t représente l'intensité lumineuse transmise telle que : $I_0 = I_a + I_D + I_t$.

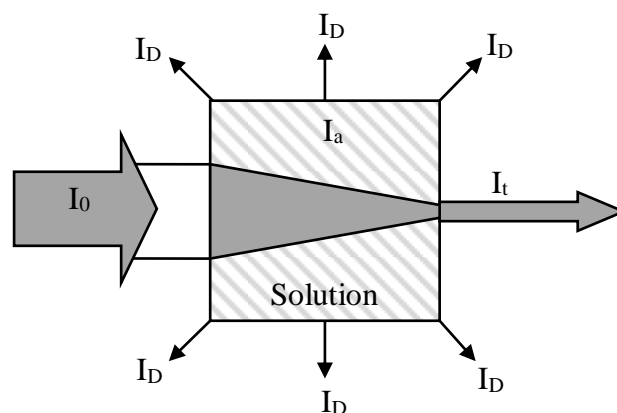


Figure I.3 : Représentation schématique de l'interaction entre flux photonique et matière.

La deuxième loi de la photochimie, la *loi de Stark-Einstein*, stipule que pour chaque photon de lumière absorbé par un système chimique, seulement une molécule est activée pour une réaction photochimique et/ou photophysique. Le nombre de molécules ayant absorbées la lumière est ainsi proportionnel à la lumière absorbée. Pour une solution irradiée par une lumière monochromatique, en négligeant les phénomènes de diffusion, l'absorbance (ou Densité Optique) est définie à une longueur d'onde donnée par la loi de *Beer-Lambert* suivante :

$$A_{\lambda} = DO = -\log\left(\frac{I_t}{I_0}\right) = \varepsilon c l$$

Où A est l'absorbance, DO est la densité optique, I_t est l'intensité lumineuse transmise ($\text{photons.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$), I_0 est l'intensité lumineuse incidente ($\text{photons.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$), ε est le coefficient d'absorption molaire du composé en solution ($\text{mol}^{-1}.\text{L.cm}^{-1}$), c est la concentration de la substance chimique en solution (mol.L^{-1}) et l est le trajet optique (cm).

En absence d'interactions ou de réactions chimiques, plusieurs espèces chimiques, i , présentes en solution conduisent à une absorbance totale égale à la somme des absorbances des différents composés : $A_{\text{total}} = \sum A_i$.

I.1.4- Orbitales moléculaires et états excités

Les orbitales moléculaires sont définies comme les zones "qu'occupent" avec une probabilité importante les électrons des différents atomes composant la molécule. Le diagramme moléculaire représente une succession de niveaux d'énergie, dites orbitales moléculaires liantes ou antiliantes, dont chacune ne peut contenir au maximum que deux électrons, lesquels seront obligatoirement de spins opposés (*principe de Pauli*).

En absence de toute excitation (à l'obscurité et à température constante), une molécule organique est caractérisée par un état énergétique d'équilibre stable, appelé état fondamental. Cet état électronique fondamental est noté S_0 et il est décrit par différentes orbitales moléculaires dont l'occupation par des électrons est régie par plusieurs règles issues de la mécanique quantique (**Hollas, 1998 ; McQuarrie, 2000**). Dans cet état d'équilibre, toutes les orbitales liantes et non-liantes (notées n , σ ou π) sont peuplées par des paires d'électron, les orbitales antiliantes d'énergies élevées, notées σ^* ou π^* étant vacantes. La dernière orbitale moléculaire remplie (ou occupée) de plus haute énergie est appelée HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*). Elle est l'orbitale la plus éloignée du noyau et les forces d'attraction sont, par conséquent, les moins élevées. Ainsi, une quantité minimale d'énergie est nécessaire pour

promouvoir ces électrons vers l'orbitale inoccupée de plus basse énergie appelée LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Une molécule exposée à une lumière incidente transportant une énergie exactement égale à sa transition électronique HOMO-LUMO (ΔE), va absorber la lumière (Figure I.4). L'absorption d'un photon va faire passer la molécule de l'état fondamental S_0 à un état excité (dits $S_1, S_2, S_3\dots$). Ceci va induire la promotion d'un électron d'orbitale liante (proche) à une orbitale antiliante (éloignée).

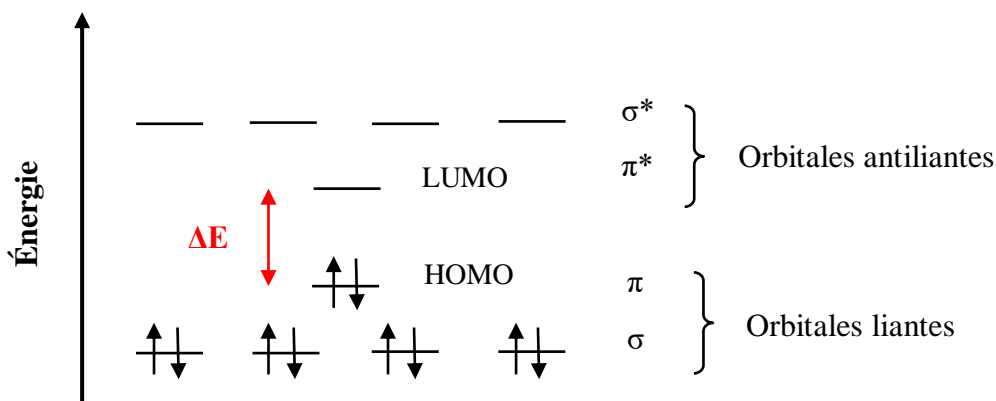


Figure I.4 : Diagramme énergétique d'orbitales moléculaires à l'état fondamental. ΔE : différence énergétique entre l'état fondamental et l'état électronique excité.

- **États singulet et triplet**

Les électrons suivent le *principe d'exclusion de Pauli*, à savoir que deux d'entre eux ne peuvent se trouver dans le même état quantique au sein d'une même orbitale ; ils doivent se différencier au minimum par l'une de leurs caractéristiques quantiques, telles que le spin ou le niveau énergétique. Étant donné que les molécules organiques comptent généralement un nombre d'électrons pair, il s'en suit que les états fondamentaux ont des électrons à spins appariés, on dit alors que l'état est *singulet* (noté S_0). La multiplicité de spin M est donnée par la relation suivante, dans laquelle S représente la somme des spins des deux électrons :

$$M = 2S + 1$$

Le spin pouvant prendre une valeur de $+1/2$ ou $-1/2$, une molécule ayant les électrons de sa couche de valence appariés a une multiplicité de 1 (*état singulet*), alors que si les électrons sont de même spin (de même sens), la multiplicité est de 3 (*état triplet*) (Figure I.5).

Lors de l'excitation électronique initiale, un électron est normalement transféré de la HOMO vers la LUMO sans changement de spin total (*Règle de Wigner*). L'état excité résultant sera donc un état également singulet (noté S_1). La transition singulet-singulet est dite permise.

Les transitions singulet-triplet sont dites interdites par le spin, il est donc extrêmement peu probable qu'un état excité triplet (T) se forme à partir de l'état fondamental de la molécule ($S_0 \rightarrow T_1$). Cependant, l'état excité triplet peut être formé à partir du premier état excité singulet ($S_1 \rightarrow T_1$) sous l'effet du couplage spin-orbite : la molécule dans son état excité singulet peut subir une conversion vers un état dans lequel l'électron peut renverser son spin. Cette transition est appelée *Croisement InterSystème* (CIS) (Figure I.5).

Ainsi, l'absorption d'un photon par une molécule dans le domaine UV-Visible (de 250 à 700 nm) conduit à une nouvelle organisation électronique puisque le *principe de Pauli* ne limite plus les combinaisons possibles de spins (**Lemaire, 1972**). Nous pouvons donc avoir des états à spins opposés dont le nombre quantique total de spin égal à 0 et la multiplicité égale à 1 (états singulets S. Le composé est alors diamagnétique), comme des états à spins parallèles dont le nombre quantique total de spin est égal à 1 et la multiplicité égale à 3 (états triplets T. Le composé est alors paramagnétique). Conformément à la *règle de Hund*, l'état triplet a une énergie inférieure à celle de l'état singulet de même configuration. Les états singulet et triplet de plus basse énergie (S_1 et T_1) sont les plus importants pour la photochimie et la photophysique d'une grande majorité de molécules organiques (**McGlynn, 1969**). En effet, la vitesse de disparition des états S_2 , S_3 , ... est beaucoup plus grande ($k > 10^{12} \text{ s}^{-1}$) que celle des états S_1 ($k = 10^4 - 10^{12} \text{ s}^{-1}$) et T_1 ($k = 10^{-1} - 10^5 \text{ s}^{-1}$) (**McGlynn, 1969**). Hormis des cas particuliers, ils n'auront pas le temps de conduire à des réactions photochimiques. Enfin, les états excités des molécules ont une énergie, une structure et une durée de vie bien définies.

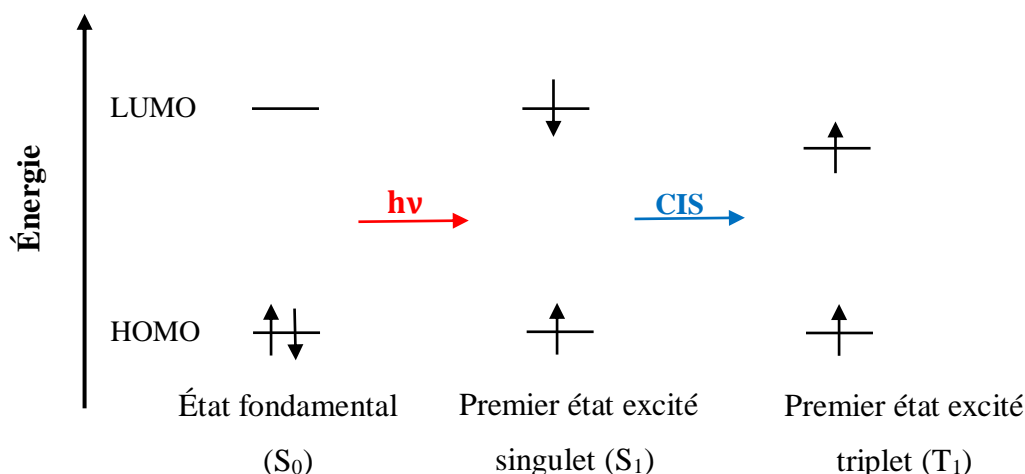


Figure I.5 : Configuration de spin des états singulet S_0 et S_1 , et de l'état triplet T_1 . CIS : croisement intersystème. Les spins des électrons sont représentés par les symboles \uparrow (up) et \downarrow (down).

I.2- Processus photophysiques de désactivation des états excités

Étudier le comportement photochimique d'une molécule revient à étudier le comportement chimique et les différentes voies de désactivation de son état excité. En effet, la production de l'état électronique excité par l'absorption d'un photon et le devenir de cet état s'effectuent par différents processus indiqués dans le diagramme énergétique de *Perrin-Jablonski* (Figure I.6).

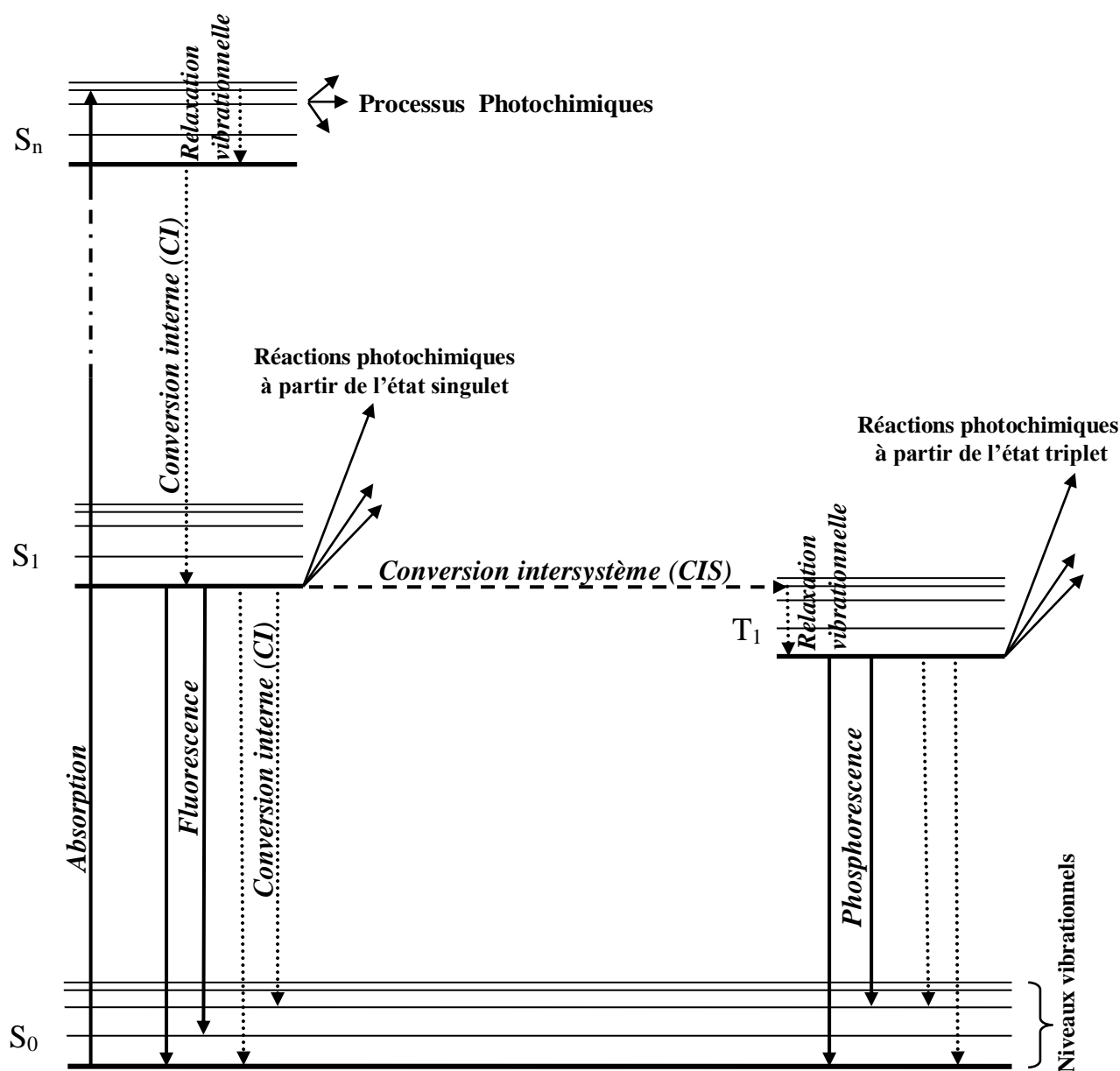


Figure I.6 : Diagramme de Perrin-Jablonski. (Larson et al., 1988)

Après une excitation lumineuse, le retour à l'équilibre énergétique d'une molécule excitée peut se faire par dégradation de la molécule ou retour à l'état fondamental via différents

processus physiques qui dépendent de l'état électronique impliqué ainsi que de la présence d'autres espèces. Ces chemins photophysiques dissipatifs peuvent être classés en trois groupes. Les deux premiers processus nommés *processus radiatifs* et *non radiatifs* diffèrent l'un de l'autre par le fait que la perte d'énergie apparaît avec une émission de lumière dans le premier cas et sans émission dans le deuxième cas. Dans le troisième processus, la molécule perd son excès d'énergie par interaction avec une autre molécule : c'est le *processus d'inhibition*.

I.2.1- Relaxation vibrationnelle (désactivation non-radiative)

Lors du passage à un état excité, l'énergie reçue par les molécules est généralement supérieure à la quantité requise pour atteindre le plus bas niveau vibrationnel de l'état excité. Par conséquent, les molécules possèdent souvent un excès d'énergie vibrationnelle. Elles sont dites vibrationnellement excitées. Juste après l'excitation, cet excès d'énergie est généralement rapidement dissipé par collision avec d'autres molécules ou par production thermique, avant que la molécule ne prenne d'autres chemins de dissipation : c'est ce qu'on appelle *relaxation vibrationnelle*.

I.2.2- Processus non-radiatifs : conversion interne et conversion intersystème

Ceci concerne les transitions non radiatives qui apparaissent en deux étapes :

- 1- Un transfert d'énergie entre deux états ayant la même énergie électronique et vibrationnelle totale. Généralement cette transition apparaît du niveau vibrationnel le plus bas de l'état électronique supérieur vers le niveau vibrationnel supérieur de l'état électronique inférieur.
- 2- L'excès d'énergie vibrationnelle est rapidement dissipé par une relaxation vibrationnelle. La *conversion interne* (CI) se fait entre deux états de même multiplicité de spin (transition $S_n \rightarrow S_1$ ou $S_1 \rightarrow S_0$) tandis que la *conversion intersystème* (CIS) a lieu entre deux états de différentes multiplicités de spin (transition $S_1 \rightarrow T_1$, par exemple).

Le temps de vie entre les deux états est de l'ordre de 10^{-13} - 10^{-7} s pour la CI ($S_1 \rightarrow S_0$) et de 10^{-11} - 10^{-7} s pour la CIS ($S_1 \rightarrow T_1$) (**Braun et al., 1986**). Cette dernière est souvent plus lente parce qu'elle implique une transition interdite par le spin. Le passage direct de l'état fondamental S_0 au premier état excité triplet T_1 à une probabilité très faible de se produire. En revanche, il peut se produire par une conversion intersystème qui conduit à un passage $S_1 \rightarrow T_1$.

I.2.3- Processus radiatifs : Phosphorescence et Fluorescence

Les désactivations radiatives sont accompagnées par l'émission d'un photon (radiation lumineuse). L'énergie de cette radiation correspond à l'énergie perdue par la molécule et qui est égale à la différence d'énergie entre le niveau fondamental et le niveau émetteur.

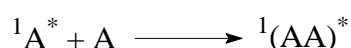
Si la transition se produit entre deux états de même multiplicité ($S_1 \rightarrow S_0$), on parle d'une *fluorescence*. Si les multiplicités sont différentes ($T_1 \rightarrow S_0$), on parle d'une *phosphorescence*. En utilisant le *principe de Franck-Condon*, les processus de luminescence apparaissent verticalement entre le niveau vibrationnel le plus bas de l'état excité (en général les premiers états excités S_1 ou T_1) vers les différents niveaux vibrationnels de l'état fondamental S_0 . Dans la majorité des molécules, les longueurs d'onde d'émission de fluorescence sont d'énergie inférieure aux longueurs d'onde d'absorption, c'est ce qu'on appelle le déplacement de Stocks.

La phosphorescence résulte d'une émission provenant de l'état triplet excité, à durée de vie plus longue (état métastable) (Valeur, 2004) et d'énergie plus basse que l'état excité responsable de la fluorescence. La phosphorescence est donc observée à des longueurs d'onde plus grandes que celles de la fluorescence. Dans la majorité des molécules organiques, la phosphorescence se produit à partir du premier état triplet excité (T_1). La transition $S_0 \rightarrow T_1$ étant interdite, T_1 est principalement peuplée via la conversion intersystème (CIS) à partir de S_1 . Donc l'intensité de la phosphorescence est directement reliée à l'efficacité de la CIS. L'énergie de séparation ΔE entre S_1 et T_1 est un facteur fondamental qui détermine la vitesse de conversion intersystème (CIS).

I.2.4- Processus inhibitifs : interaction bimoléculaire

I.2.4.a- Formation d'excimères

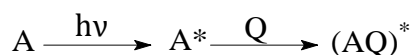
Un excimère est un dimère excité formé par l'interaction de deux molécules identiques, l'une à l'état excité et l'autre dans son état fondamental :



La formation de ce dimère dépend de la concentration de A. L'excimère existe seulement à l'état excité, il est dissocié avec émission de lumière parce qu'il n'a pas d'état fondamental correspondant.

I.2.4.b- Formation d'exciplexes

L'exciplexe est un complexe excité résultant d'une interaction entre l'espèce excitée (A^*) et une molécule différente (Q) dans son état fondamental :



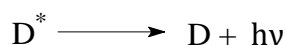
A l'opposé de l'excimère, l'espèce excitée $(AQ)^*$ est une entité polaire, donc sensible à la polarité du solvant.

I.2.4.c- Transfert intermoléculaire de l'énergie électronique

Le transfert d'énergie électronique concerne l'échange d'énergie entre un donneur (D) excité par absorption de lumière et un accepteur (A) selon le schéma :



Trois différents mécanismes ont été proposés pour expliquer ce transfert. Le premier est un transfert radiatif appelé mécanisme trivial. Le donneur perd son excès d'énergie par émission d'une radiation et cette lumière est réabsorbée par l'accepteur :



Ce mécanisme ne nécessite aucune interaction directe entre les deux composés concernés. Il est favorisé par une bonne résonance entre les niveaux d'énergie de l'accepteur et du donneur ; en d'autres termes, un bon recouvrement du spectre d'absorption de l'accepteur et spectre d'absorption d'émission du donneur. Il est également favorisé lorsque le rendement quantique d'émission de D est élevé. Les deux autres mécanismes sont non-radiatifs parce que l'énergie est directement transférée à l'accepteur sans émission de radiation.

Il est important de noter que le processus de transfert d'énergie peut être considéré comme une photosensibilisation s'il conduit à une réaction chimique du composé accepteur.

I.2.5- Réactions photochimiques des espèces excitées (Désactivation par réaction chimique)

La réaction chimique est une autre voie de désactivation de l'état excité d'une molécule. Ces réactions sont souvent différentes de celles qui apparaissent à partir de l'état fondamental,

parce que la molécule possède des propriétés différentes dans les deux états. Très souvent les liaisons sont plus faibles à l'état excité et, par conséquent, plus propices à une transformation. Certaines réactions qui sont très difficiles, voir impossible à réaliser par les voies classiques, peuvent se produire par voie photochimique. Ces réactions peuvent dépendre de la multiplicité de l'état excité et les mécanismes impliqués sont souvent mal compris.

On peut classer les réactions de l'état excité en deux grandes catégories : réactions intramoléculaires (photodissociation, photoisomérisation et réarrangements) et réaction intermoléculaire (photoaddition, photosubstitution, photooxydation et photoréduction).

I.3- Rendement quantique d'un processus photochimique

L'efficacité d'un processus initié par un photon est exprimé par le rendement quantique (Φ), qui est le rapport du nombre de molécules ayant réagi photochimiquement pendant un temps au nombre de photons absorbés par le système pendant le même temps. Ce rendement est exprimé par la relation suivante :

$$\Phi_{\text{disparition}} = \frac{\text{Nombre de molécules transformées pendant un temps } t}{\text{Nombre de photons absorbés pendant le même temps } t}$$

On peut également définir le rendement quantique de formation d'un photoproduit par :

$$\Phi_{\text{formation}} = \frac{\text{Nombre de molécules formées pendant un temps } t}{\text{Nombre de photons absorbés pendant le même temps } t}$$

En toute rigueur, le rendement quantique doit être défini pour une irradiation monochromatique. Le rendement quantique ainsi défini peut donc dépendre de la longueur d'onde d'excitation ainsi que le flux photonique incident.

La connaissance de la valeur du rendement quantique nous aide à comprendre le mécanisme des réactions photochimiques :

Si $\Phi = 1$, chaque photon absorbé conduit à une transformation.

Si $\Phi < 1$, d'autres processus de désactivation entrent en jeu.

Si $\Phi > 1$, il se produit probablement une réaction en chaîne ou une réaction secondaire thermoinduite sur une molécule du substrat par une molécule excitée ou un intermédiaire réactionnel (puisque un photon ne peut exciter qu'une molécule).

I.4- L'oxygène singulet ($^1\text{O}_2$)

I.4.1- Propriétés électroniques de l'oxygène moléculaire (O_2)

Les propriétés électroniques de l'oxygène (O_2) sont déterminées par les six électrons dans les orbitales π et π^* montrés dans le diagramme d'orbitale moléculaire (Schéma I.1).

Dans l'état fondamental de O_2 , correspondant à l'état électronique de plus basse énergie, chacune des deux orbitales moléculaires antiliantes π_x^* et π_y^* est occupée par un électron. Les spins des deux électrons non-appariés sont parallèles, conformément à la *règle de Hund*. L'état fondamental de O_2 est donc un état triplet. Il est en conséquence désigné par l'indice 3. On note également que dans son état fondamental, O_2 est donc une espèce biradicalaire et donc paramagnétique. Puisque les moments angulaires orbitaux de π_x^* et π_y^* sont égaux, mais de signe opposé, ils s'annulent, de sorte que le moment angulaire orbital total est nul. Ce fait est exprimé par le symbole Σ . L'indice 3 représentant l'état triplet est indiqué en exposant, à droite de ce symbole : $^3\Sigma$. Par définition, le premier état excité correspond à l'espèce excitée de plus faible énergie. Dans cet état, les deux électrons de O_2 partagent la même orbitale antiliante π_x^* . Leurs spins sont nécessairement opposés, de sorte que le spin total est zéro. L'état est donc singulet, lequel est symbolisé par l'indice 1. D'autre part, leurs moments angulaires orbitaux s'ajoutent pour donner un nombre quantique du moment angulaire orbital total égal à 2. Cette dernière propriété est notée Δ . Ensemble, les deux propriétés (et l'état lui-même) sont notées $^1\Delta$. L'énergie nécessaire à l'excitation de O_2 de l'état $^3\Sigma$ à l'état $^1\Delta$ est de $95 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (DeRosa et Crutchley, 2002 ; Herzberg et al., 1950).

L'espèce excitée d'énergie supérieure est notée $^1\Sigma$. Cet état, dans lequel les deux électrons sont de spins contraires, mais occupent deux orbitales moléculaires antiliantes différentes π_x^* et π_y^* , est également singulet (indice 1). Le nombre quantique du moment angulaire orbital total est nul (symbole Σ). L'énergie d'excitation à partir de l'état fondamental est de $158 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (DeRosa et al., 2002 ; Herzberg et al., 1950). La durée de vie de cet état excité est bien plus courte, de sorte qu'il est rapidement converti dans l'état $^1\Delta$ (Wasserman et al., 1997) et participe peu aux réactions chimiques.

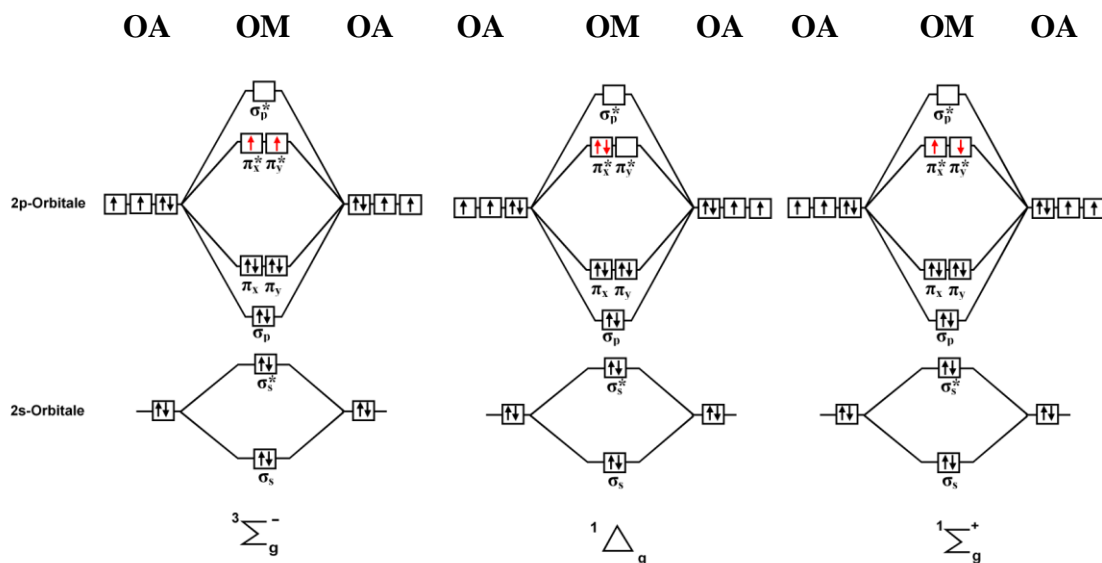


Schéma I.1 : Diagramme d'orbitales moléculaires : état triplet : ${}^3\Sigma_g^-$ (stable) ; états singlets : ${}^1\Delta_g$ (métastable) et ${}^1\Sigma_g^+$ (instable). (OA : orbitale atomique ; OM : orbitale moléculaire).

I.4.2- Formation de l'oxygène singulet

Dans ce qui suit, nous nous référerons à l'oxygène dans son l'état fondamental (triplet) par (${}^3\text{O}_2$) et dans son premier état excité singulet par (${}^1\text{O}_2$).

L'oxygène singulet (${}^1\text{O}_2$) est la principale espèce de l'oxygène, généré photochimiquement. Cet état excité est aussi l'un des plus actifs dans les réactions photosensibilisées dans les systèmes chimiques et biologiques (Baier et al., 2007, 2005 ; Krasnovsky et al., 1998 ; Wilson et al., 1997).

De nombreuses méthodes ont été développées pour générer de l'oxygène singulet. Il existe des méthodes photochimiques ainsi que chimiques (Denney et Nickon, 2002 ; Min et Boff, 1973). La photoexcitation directe de l'oxygène moléculaire est possible, mais présente l'inconvénient d'être une méthode peu pratique, du fait des faibles rendements quantiques obtenus (Matheson et al., 1974). L'utilisation d'un photosensibilisateur dans le but de produire de l'oxygène singulet est une méthode plus efficace. Elle est la plus utilisée en pratique. En effet, l'oxygène est bien connu pour être un *quencher* d'états triplets en raison de leur durée de vie longue. Le sensibilisateur, qui intervient comme agent de transfert d'énergie dans la chaîne de photooxydation lumière-oxygène-réactif, joue un rôle essentiel. Le Schéma I.2 résume le mécanisme de la photosensibilisation, avec transfert d'énergie à l'oxygène. Le sensibilisateur (Sens) est excité par absorption d'un photon pour atteindre l'état singulet ${}^1(\text{Sens})^*$. Après un croisement intersystème (CIS), le sensibilisateur à l'état triplet ${}^3(\text{Sens})^*$ transfère son énergie à

l'oxygène triplet ($^3\text{O}_2$) pour former l'oxygène singulet ($^1\text{O}_2$). Le transfert ne se fera que si la différence d'énergie entre l'état triplet du photosensibilisateur et l'état fondamental de l'oxygène est d'au moins $95 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Le sensibilisateur est désactivé sans changement chimique.



Schéma I.2 : Formation du $^1\text{O}_2$ par photosensibilisation.

La concentration de l'oxygène singulet qui se forme dépend de la concentration du sensibilisateur et de son efficacité à sensibiliser la formation de ($^1\text{O}_2$) à partir de son état excité triplet. La formation de l'oxygène singulet est en pratique très efficace parce que les sensibilisateurs utilisés sont choisis pour leurs coefficients d'absorption élevés et un rendement quantique de croisement intersystème aussi élevé. De basses concentrations du sensibilisateur sont donc généralement suffisantes, d'autant plus que ce dernier est régénéré à l'issue de la réaction de sensibilisation et qu'il peut effectuer ce cycle un grand nombre de fois sans modification de structure.

I.4.3- Désexcitation de l'oxygène singulet

Plusieurs voies de désexcitation s'offre à l'état excité singulet de l'oxygène moléculaire ($^1\text{O}_2$). Ainsi,

- 1- ($^1\text{O}_2$) peut transférer son excès d'énergie aux molécules de solvant, par de multiples collisions. Ce processus s'appelle la relaxation vibrationnelle,
- 2- ($^1\text{O}_2$) peut aussi se désactiver en oxydant une tierce molécule (*quencheur chimique*) et/ou en transférant son excès d'énergie à un *quencheur physique* (transfert non-accompagné de réaction chimique) (**Dantola et al., 2007**),
- 3- La désexcitation de l'oxygène singulet peut s'effectuer par l'expulsion de l'excès d'énergie sous forme d'un photon. Ce processus s'accompagne donc de production de lumière. On parle alors de *luminescence*, de *chimiluminescence* ou de *phosphorescence* de l'oxygène singulet. La luminescence est donc un processus radiatif qui consiste à céder l'énergie excédentaire par émission d'un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre l'état excité et l'état fondamental. La relaxation de $^1\text{O}_2$ se situe dans le proche infrarouge, à 1270 nm, correspondant à la différence d'énergie entre $^1\text{O}_2$ et l'état fondamental ($95 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Ceci nous amène à définir une caractéristique des photosensibilisateurs : le rendement quantique de production d'oxygène singulet, Φ_{Δ} , défini comme suit :

$$\Phi_{\Delta} = \frac{\text{Nombre de moles d'oxygène singulet formées}}{\text{Nombre de moles de photons (Einstein) absorbées par le photosensibilisateur}} \\ \text{(pour la même durée de temps)}$$

Cette équation est sensible à plusieurs paramètres tels que la concentration d'oxygène dans le milieu, la température, l'efficacité du croisement intersystème et ne rend pas compte des phénomènes tels que la génération d'oxygène par l'état singulet et la présence de *quenchers* en solution. Elle est néanmoins fréquemment utilisée, car facile à résoudre. Ce rendement quantique peut difficilement se déterminer directement, mais il est aisé de le déterminer indirectement grâce à une référence dont le rendement quantique est connu dans un solvant donné.

Un autre paramètre est parfois utilisé : l'efficacité de l'état triplet vis-à-vis du transfert d'énergie, S_{Δ} . Il s'agit de la fraction de molécules de l'état triplet du photosensibilisateur inhibées par l'oxygène moléculaire et qui conduira à la formation de $^1\text{O}_2$.

$$S_{\Delta} = \frac{\text{Nombre de moles d'oxygène singulet formées}}{\text{Nombre de moles d'états triplets quenchés par l'oxygène}}$$

Une version simplifiée de la relation entre Φ_{Δ} et S_{Δ} peut s'écrire sous la forme :

$$\Phi_{\Delta} = \Phi_{\text{CIS}} \times S_{\Delta}$$

I.4.4- Durée de vie de l'oxygène singulet

La durée de vie de l'oxygène singulet est relativement longue. Elle varie considérablement avec la nature du solvant, étant de l'ordre de la microseconde (μs) dans les solvants protiques comme l'eau et l'alcool, et de la milliseconde (ms) dans les solvants aprotiques (**Klán et al., 2009**). Les plus longues durées de vie sont observées dans les solvants considérés comme chimiquement inertes (par exemple les solvants perfluorés) (**Braun et al., 1986**). Il est utile de souligner que la durée de vie de l'oxygène singulet est significativement plus longue dans les solvants deutérés en comparaison avec les mêmes solvants non-deutérés. Des valeurs de durées de vie de $^1\text{O}_2$ dans quelques solvants sélectionnés sont données dans le Tableau I.1.

Tableau I.1 : Durée de vie de l'oxygène singulet (τ_{Δ}) dans différents solvants. (Martinez et al., 2000 ; Foote et Clennan, 1995 ; Wilkinson et al., 1995 ; Schmidt et al., 1989 ; Ogilby et Foote, 1983)

Solvant	τ_{Δ} (μs)
Acétone ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)	51
Acétonitrile ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$)	75
Benzène (C_6H_6)	31
Benzène deutéré (C_6D_6)	790
Chlorométhane (CH_3Cl)	207
Eau deutérée (D_2O)	62
Eau (H_2O)	~ 4
Hexafluorobenzène (C_6F_6)	3900
Méthanol (CH_4O)	10
Tétrachlorométhane (CCl_4)	87000
Toluène (C_7H_8)	29

Dans la chimie de l'environnement, les différents types de réactions photochimiques doivent être étudiés pour une meilleure analyse des problèmes de contamination et du devenir de polluants organiques dans les différents compartiments aquatiques, terrestres et aériens. Aujourd'hui, la pollution de l'air, de l'eau ou des sols est due à un large éventail de composés plus ou moins toxiques. Dans l'air, on retrouve majoritairement des aérosols, les oxydes de carbone ou d'azote, ainsi que les composés organiques volatiles, rejets des usines ou des voitures et du chauffage des habitations à l'heure où le bois redevient un combustible de choix.

L'étude des sols et de leurs pollutions s'avère très délicate, le sol étant un milieu complexe et multifonctionnel : il est constitué d'une partie minérale (argiles, limons, sables, oxydes de métaux de transitions ...) et d'une partie organique (acides humiques, fulviques ...) qui lient les particules minérales (Richard et al., 2007).

L'eau, véhicule de pollution dans l'environnement, contient de nombreuses molécules minérales ou organiques et des biocontaminants. Il est donc primordial de pouvoir déceler ces polluants, de les discriminer et de les quantifier avant de les traiter ou de les éliminer. Ces

objectifs ont conduit à un développement exponentiel de méthodes de détection et d'abattement des polluants. Parmi celles-ci, les méthodes non invasives utilisant la lumière sous différents aspects : détection par fluorescence, devenir de certains polluants, dont les *pesticides*, dans les milieux naturels sous rayonnement solaire.

II- Généralité sur les pesticides

Les pesticides, et plus généralement les polluants organiques persistants (POPs), sont caractérisés par leurs stabilités, leurs fortes persistances dans l'environnement et un potentiel de propagation à longue distance (**Knepper et al., 1999**). Ces produits chimiques sont souvent transformés en de nombreux métabolites qui persistent pendant des années dans l'environnement. Le danger majeur de ces produits persistants ou de leurs métabolites est leur capacité d'entrer dans la chaîne alimentaire. En effet, en raison de leur faible dégradation, les pesticides peuvent s'accumuler dans la chaîne alimentaire et/ou l'environnement (eaux, sols, air), c'est la bioaccumulation qui met la vie des êtres vivants en danger (**Lazartigues et al., 2013 ; Wang et al., 2009**). Ces caractéristiques rendent ce type de polluants organiques très dangereux, ce qui nécessite de les étudier et de connaître leur devenir dans l'environnement.

II.1- Définition des pesticides

L'étymologie du mot *pesticide* s'est construite à partir du suffixe «-cide » provenant du latin *caedere* qui signifie « tuer » et de la racine anglaise « pest » (animal, insecte ou plante nuisible) provenant du latin *Pestis* (peste) qui désignait le fléau en général et une maladie dangereuse en particulier. A l'origine, il s'agissait d'un « tueur » chimique (arsenic, soufre) utilisé pour lutter contre les « fléaux » (insectes ravageurs) des cultures agricoles. Au cours du XX^{ème} siècle, le nombre de pesticides a augmenté et leur application s'est diversifiée.

Actuellement, le terme « *pesticide* » est une appellation générique désignant toutes les substances naturelles ou synthétiques utilisées pour la prévention, le contrôle ou l'élimination d'organismes (microorganismes, animaux ou végétaux) jugés indésirables ou nuisibles pour l'agriculture, mais également pour d'autres applications (hygiène et santé publiques, soins vétérinaires, traitements de surfaces non-agricoles...) (**Aubertot et al., 2005 ; I.P., 1999**). Il existe deux termes qui désignent les pesticides : les produits *phytopharmaceutiques* qui sont utilisés pour la protection des végétaux contre les maladies et contre les organismes nuisibles aux cultures, et les produits *biocides* qui sont destinés à détruire, repousser ou rendre inoffensifs les

organismes nuisibles et à en prévenir l'action ou à les combattre par une action chimique ou biologique (désinfectants, insecticides ménagers, traitement des charpentes, produits antisalissure...).

Il existe, parallèlement, de nombreuses autres appellations telles que produits phytosanitaires, produits agropharmaceutiques, produits antiparasitaires ou encore produits de protection des plantes. Ces termes dépendent de la nature et de l'action des substances actives de ces composés.

Notons que toutes ces expressions peuvent aussi bien désigner les substances actives (molécules) responsables de l'action visée que les formulations commerciales. Celles-ci sont constituées d'un mélange de deux ou de plusieurs substances dont au moins une substance active et un adjuvant (support ou solvant pouvant présenter les mêmes risques de toxicité que les matières actives).

II.2- Utilisation des pesticides

Avec la prise de conscience croissante des risques qu'ils peuvent générer pour l'environnement (eaux, sols, air, denrées alimentaires...etc.) et la santé de l'homme, l'utilisation systématique et à grande échelle des produits phytosanitaires est remise en question. Les pesticides sont majoritairement employés pour des usages agricoles, mais aussi par les collectivités et les particuliers pour l'entretien des espaces publics, des infrastructures de transports et le jardinage.

II.2.1- Aperçu historique

La lutte contre les organismes nuisibles aux cultures a certainement été de tous temps une préoccupation de l'agriculteur. Pendant longtemps, l'essentiel des moyens était de nature physique comme par exemple : le ramassage des larves, des œufs, des insectes adultes, destruction par le feu des plantes malades, désherbage manuel et puis le désherbage mécanique.

Utilisés depuis des millénaires avec des produits chimiques tels que le soufre et l'arsenic comme insecticide contre les rongeurs puis au XVI^{ème} siècle avec le tabac pour éliminer les pucerons (**Fournier, 1988**), les pesticides prennent un nouvel élan au XIX^{ème} siècle, grâce à la chimie minérale et l'étude du plomb, des sels de cuivre et de mercure. Des composés inorganiques ont été également commercialisés comme fongicides à base de sulfate de cuivre et de chaux (bouillie bordelaise) qui permet de protéger la vigne de mildiou causée par des champignons parasites (**Fournier, 1988**).

Le début de l'ère des pesticides organiques se situe autour des années 1930, avec le développement de la chimie organique de synthèse. Ainsi de nouveaux composés organiques ont été mis au point comme les organochlorés puis les composés organophosphorés. En 1874, *Zeidler* synthétise le DDT (dichlorodiphényltrichloroéthane) dont *Müller*, en 1939, établit les propriétés insecticides (**Fournier, 1988**). Le DDT est commercialisé dès 1943 et ouvre la voie à la famille des organochlorés et domine le marché des insecticides jusqu'au début des années 1970. Il est utilisé en grandes quantités en médecine préventive (destruction du moustique responsable de la malaria) et en agriculture (élimination du doryphore). En 1944, l'herbicide 2,4-D (2,4-dichlorophénoxyacétique), copié d'une hormone de croissance de plante et encore fréquemment employé de nos jours, est synthétisé. Depuis, la chimie n'a cessé de proposer de nouvelles molécules. En 1950-1955, les herbicides de la famille des urées substituées (linuron, diuron) apparaissent, suivis peu après par les triazines. Les fongicides du type imidazoliques et triazoliques, datant des années 70, représentent actuellement le plus gros marché des fongicides. Les insecticides pyréthrinoïdes, mis au point dans les années 1970-1980, dominent, pour leur part, le marché des insecticides. Peu à peu les applications se diversifient et des biocides sont élaborés pour l'industrie textile et du bois, pour les usages domestiques, pour l'entretien des routes et pour une utilisation dans le domaine de la médecine.

L'usage des pesticides a connu un très fort développement au cours des dernières décennies, les rendant à priori quasiment indispensables à la plupart des pratiques agricoles, quel que soit le niveau de développement économique des pays. De 1945 à 1985, la consommation mondiale de pesticides a doublé tous les dix ans.

II.2.2- Chiffres

Au niveau mondial, il y a des milliers de formulations de pesticide et plusieurs centaines substances actives qui sont utilisés pour la protection des cultures afin d'augmenter les rendements. La production annuelle de substances chimiques est passée d'un million de tonnes en 1930 à quatre cents millions de tonnes aujourd'hui pour un chiffre d'affaire global de 30 milliards de Dollars. Cette hausse s'accompagne d'une augmentation de la croissance de la production agricole (**FAO, 1991**). Cependant, les quantités de pesticides utilisées ont crû plus vite que les rendements.

II.3- Classification des pesticides

Devant le nombre considérable de pesticides (plus de 800 matières actives différentes dans près de 7000 formulation commerciales), les pesticides, aujourd'hui sur le marché, sont

caractérisés par une telle variété de structures chimiques, de groupes fonctionnels et d'activités, que leur classification en devienne assez complexe. Elle peut ainsi s'effectuer selon leurs caractéristiques chimiques, la nature de l'organisme nuisible sur lequel ils doivent agir, ou leurs mode et période d'action, ces classifications pouvant se recouper (**Frery et al., 2010 ; Lachambre et Fisson, 2007 ; Calvet et al., 2005**).

En ce qui concerne la classification chimique, trois catégories se distinguent : les pesticides organiques, organo-métalliques et inorganiques (**Calvet et al., 2005**).

- Les pesticides organiques sont les plus nombreux et les plus utilisés. Ils présentent un squelette carboné et appartiennent à diverses familles chimiques selon les atomes constituant la structure de base de la molécule et les fonctions chimiques associées. Parmi ces multiples familles, les principales sont les Organochlorés, les Organophosphorés, les Carbamates, les Pyréthrinoïdes, les Triazines, et les Urées substituées (Figure I.7 et Tableau I.2).

- Les pesticides organo-métalliques sont principalement des fongicides dont la molécule est constituée par un complexe d'un métal, tel que le zinc ou le manganèse et des entités organiques comme un anion de type dithiocarbamate. Le mancozeb (comprenant du zinc) et le manèbe (comprenant du manganèse) sont des exemples de ce type de molécule. (**Calvet Raoul, 2005**).

- Les pesticides inorganiques, peu nombreux et sont des produits chimiques utilisés pour la gestion des nuisibles, tel que le sulfure, l'arséniate de plomb, les mélange de cuivre et de chaux, le borax et les chlorates, et les composés de mercure (**Boland Jeroen, 2004**). L'essentiel des pesticides inorganiques sont les fongicides à base de soufre et de cuivre sous diverses formes dont la plus utilisée est la bouillie bordelaise employée pour traiter la vigne, les arbres fruitiers, la pomme de terre et de nombreuses cultures maraîchères (**Komárek et al., 2010 ; Calvet Raoul, 2005**).

Les formulations commerciales de pesticides sont généralement présentées selon une classification biologique c.à.d. par type d'organismes ciblés afin de faciliter le choix aux utilisateurs. Ces formulations contiennent une ou plusieurs substances actives appartenant à des familles chimiques différentes (**Calvet et al., 2005**). Les *herbicides* ou désherbants ciblent les plantes concurrentes des cultures. Les *fongicides* ciblent les champignons. Les *insecticides* repoussent ou éradiquent les insectes ravageurs. Il existe également d'autres types de pesticides adaptés aux autres indésirables comme les nématicides (nématodes), les rodenticides (rongeurs) ou les corvicides (oiseaux).

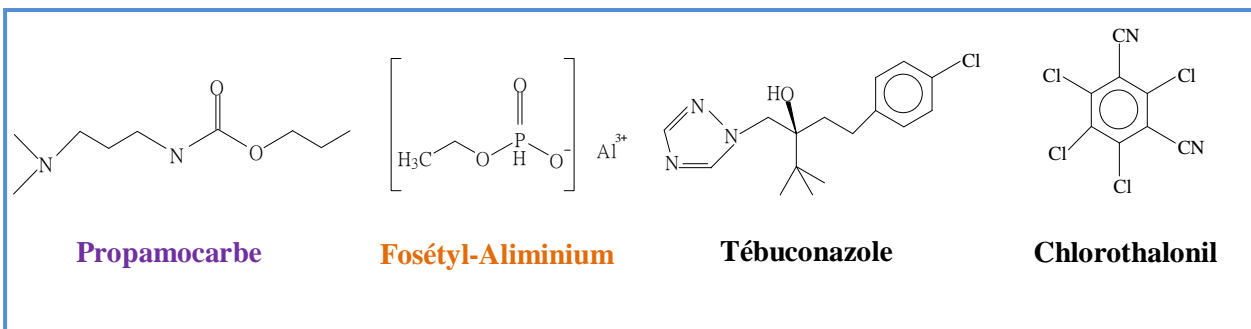
Enfin, une classification par mode d'action des pesticides est possible, la grande variété de molécules étant associée à une grande diversité de cibles biochimiques (**Calvet et al., 2005**). Ainsi, les herbicides peuvent agir chez les plantes selon différents modes d'action, tels que

l'inhibition de la photosynthèse (exemple de l'isoproturon), la déstructuration oxydative des membranes cellulaires (exemple du paraquat), l'inhibition de la synthèse des lipides (exemple de la cléthodime). De même, les fongicides peuvent, chez les champignons, inhiber la synthèse des lipides (exemple du boscalide) ainsi que la germination des spores (exemple de la bouillie bordelaise). Certains fongicides perturbent aussi les processus respiratoires (exemple du chlorothalonil), ou inhibent la synthèse des microtubules (exemple du propamocarbe). Les insecticides peuvent agir sur le système nerveux (exemple de la cyperméthrine) ou sur la respiration (exemple de l'hydraméthylnon). Le Tableau I.2 donne une vue d'ensemble de la diversité des pesticides et la Figure I.7 décrit la diversité de leurs structures chimiques.

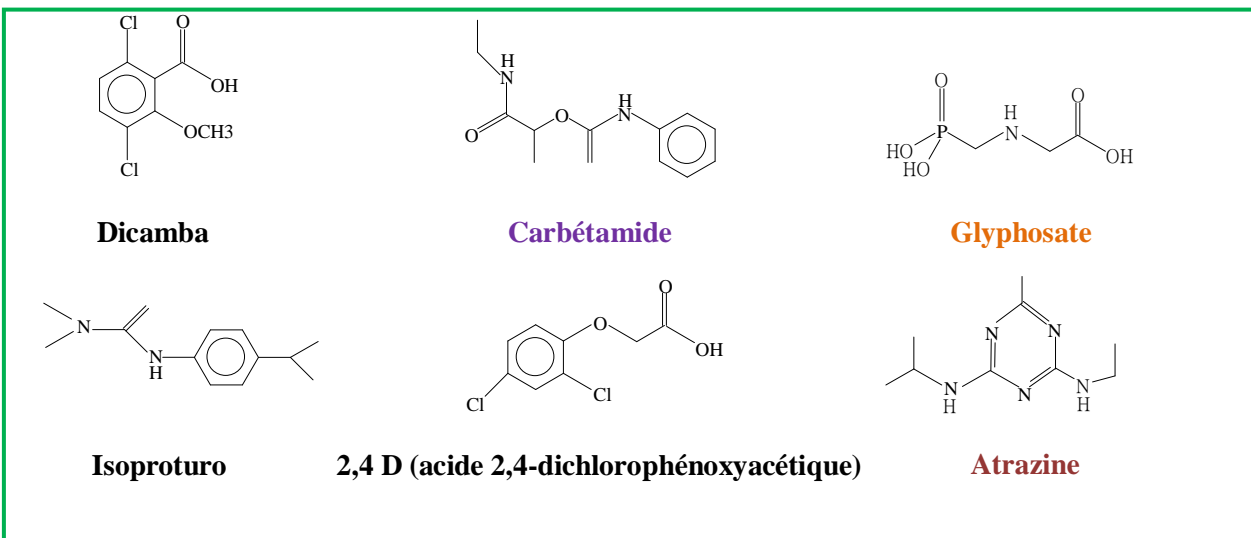
Tableau I.2 : Exemples de la diversité chimique et fonctionnelle des pesticides. (Calvet et al., 2005)

Type	Organismes ciblées	Exemples de familles chimiques	Exemples de molécules	Modes d'action
Fongicides	Champignons parasites des cultures « maladies »	Carbamates	Propamocarbe	Inhibition de la formation des microtubules
		Organophosphorés	Fosétyl-Al	Inhibition de la germination des spores et de la croissance mycélienne
		Triazoles	Tébuconazole	Inhibition de la biosynthèse des mélanines
		Dérivés soufrés, sulfate de cuivre	Bouillie bordelaise	Inhibition de la germination des spores
		Dérivés du benzène	Chlorothalonil	Inhibition des réactions enzymatiques des spores
Herbicides	Plantes concurrents les cultures « mauvaises herbes »	Acides benzoïques	Dicamba	Perturbation de la régulation de l'auxine
		Acides Chlorophénoxy-alcanoïques	2,4 D (acide 2,4-dichlorophénoxyacétique)	
		Carbamates	Carbétamide	Blocages des centres organisateurs des microtubules et désorganisation du fuseau achromatique
		Organophosphorés	Glyphosate	Inhibition de la biosynthèse des acides aminés aromatiques
		Sulfonylurées	Metsulfuron-méthyle	Inhibition de la biosynthèse des acides aminés ramifiés
		Triazines	Atrazine	Inhibition de la photosynthèse
		Urées substituées	Isoproturon, linuron	
Insecticides	Insectes ravageurs « ravageurs »	Amidinihydrazones	Hydraméthylnon	Perturbation du système respiratoire
		Carbamates	Aldicarbe	Perturbation du système nerveux
		Néonicotinoïdes	Thiaméthoxame	
		Organochlorés	Aldrine	
		Organophosphorés	Malathion	
		Pyréthriinoïdes	Cyperméthrine	
Triazines	Triazoxide			

Fongicides



Herbicides



Insecticides

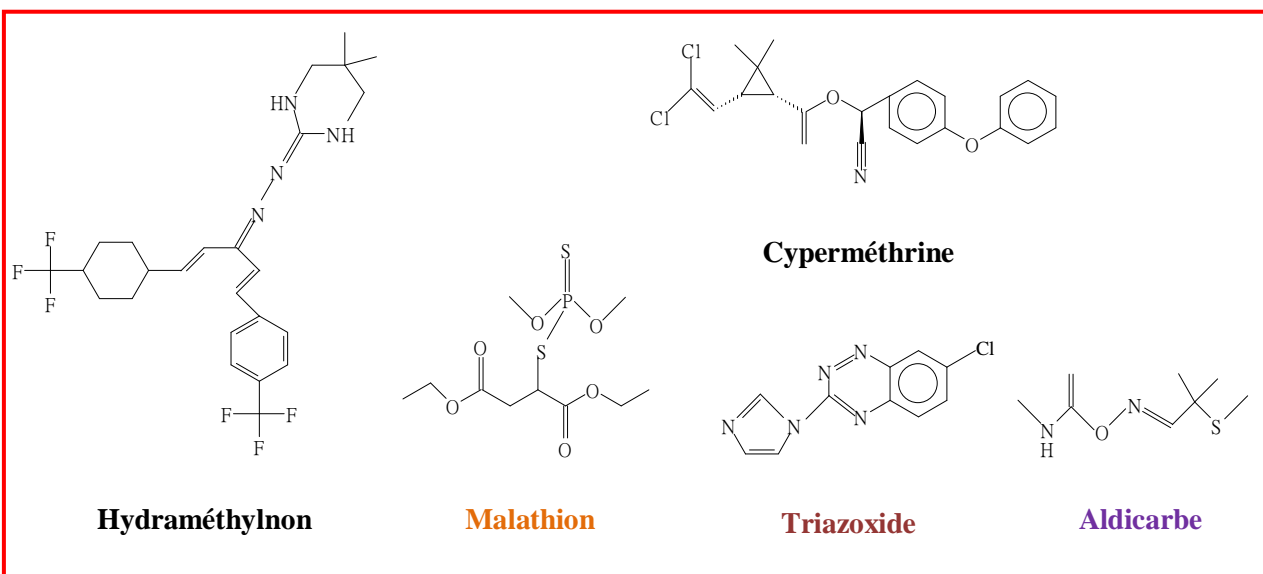


Figure I.7 : Structures chimiques de quelques exemples de pesticides. Les pesticides de même couleur font partie de la même famille chimique, indiqué dans le Tableau I.2.

II.4- Toxicité des pesticides

Plusieurs études ont démontré la toxicité et l'écotoxicité de certaines des substances actives utilisées dans les préparations commerciales. L'usage des pesticides a certes permis des progrès agronomiques, mais il représente également un danger croissant sur la santé humaine et des effets néfastes sur l'environnement. En effet, ils sont d'abord apparus bénéfiques mais avec le temps leurs effets secondaires nocifs ont été rapidement mis en évidence. Leur toxicité, liée à leur structure moléculaire, ne se limite pas en effet aux seules espèces végétales ou animales que l'on souhaite éliminer. Ils sont notamment toxiques pour l'homme (**Meyer et al., 2003 ; Viel et al., 1998**). Il est difficile d'estimer les effets sur les écosystèmes d'une pollution liée aux pesticides, car il existe un millier de formulation de pesticides. Leur impact dépend à la fois de leur mode d'action (certains sont beaucoup plus toxiques que d'autres), de leur persistance dans le temps (certains se dégradent beaucoup plus rapidement que d'autres) et de leurs sous-produits de dégradation (lesquels sont parfois plus toxiques et se dégradent moins vite que la molécule mère) (**Forman et al., 2002 ; Guillard et al., 2001**). Leurs effets sur les êtres vivants sont, eux aussi, encore très mal connus.

Les pesticides regroupent un nombre très important de substances dont la toxicité et les effets sur la santé sont variables. Au-delà des intoxications aiguës qui sont mieux connues, les pesticides sont suspectés d'avoir également des effets sur la santé liés à une exposition chronique : cancers, perturbations des systèmes endocriniens, troubles de la reproduction humaine et du développement fœtal, troubles neurologiques, notamment sur la survenue de la maladie de Parkinson. La propriété de bioaccumulation des pesticides facilite leur arrivée chez l'homme et leur accumulation dans le corps.

II.5- Devenir des pesticides dans l'environnement

Malgré un souci croissant de protection de l'environnement, lors de l'utilisation des produits phytosanitaires, une certaine quantité de ces substances se retrouve dans l'environnement. En effet, les pesticides sont une des seules familles de substances polluantes que l'on disperse volontairement dans les écosystèmes terrestres. Ils sont très souvent déversés dans les milieux naturels sous forme d'un mélange composé du principe actif, d'agents stabilisants, de solvants...etc. Une fois appliqué à une culture, 85 à 90% de la quantité de pesticide n'affectera pas les organismes ciblés (**Moses et al., 1993 ; Pimentel et Levitan, 1986**). On conçoit aisément que cette quantité de pesticide va se répartir dans l'environnement et polluer les différents compartiments de la biosphère : l'air, l'eau et les sols (Figure I.8).

Il existe plusieurs mécanismes de transport qui permettent aux pesticides de quitter la parcelle et de se retrouver dans l'environnement. Les processus de volatilisation et d'évaporation des particules permettent aux pesticides de se retrouver dans l'air sous forme gazeuse (**Gish et al., 2011**). Leur persistance dans l'atmosphère dépend de leur photodégradabilité. Ainsi, certains peuvent voyager dans l'air, s'accumuler, se condenser et retourner dans l'eau ou sur le sol sous forme de précipitations ou de fine particules solides. Une fois le polluant déposé sur le sol, il pourra s'adsorber ou s'infiltrer. L'infiltration ou le lessivage d'une molécule vers les profondeurs pose des problèmes majeurs de contamination des eaux souterraines, des ressources en eau potable, et des sols. Le transport horizontal du polluant se fera par ruissellement. Celui-ci dépend de la molécule étudiée, de la nature des sols, de la topographie, de la végétation, et de la nature et quantité des précipitations. Dans les eaux de surface, les pics de concentration en pesticides sont ainsi fréquemment observés directement dans les heures qui suivent les épisodes pluvieux (**Louchart et al., 2001 ; Schulz, 2001**). L'ensemble des processus de dispersion des pesticides dans les milieux naturels sont à l'origine des quantités de pesticides détectées dans l'atmosphère (**Bossi et al., 2002 ; Foreman et al., 2000 ; Majewski et al., 2000 ; Bossan et al., 1995**), les eaux souterraines (**Leterme et al., 2006 ; Worrall et al., 2002 ; Johnson et al., 2001 ; Loewy et al., 1999**), les eaux de surface (**Lekkas et al., 2004 ; Mansour et al., 2004**) et les sols (**Mansour et al., 2004 ; Simonich et Hites, 1995**) et il est important de noter que toutes les molécules ne sont pas recherchées et que la formation de produits de dégradation des pesticides n'est pas toujours prise en compte alors que ces produits peuvent être plus nocifs et rémanents que la molécule initiale (**Larson et Berenbaum, 1988**). Il est donc indispensable de connaître et d'appréhender le devenir environnemental d'un pesticide.

Dans chaque compartiment de la biosphère, le produit phytosanitaire est susceptible de subir un nombre variable de processus chimiques (photodégradation, réactions d'oxydoréduction, hydrolyse...etc.) et de dégradations par le *biote* (biodégradation, incorporation dans le métabolisme). Il peut également se concentrer dans les sols, sédiments et matières en suspension (par adsorption), et dans les eaux souterraines. La Figure I.8, résume les phénomènes auxquels les pesticides sont soumis une fois dans l'environnement et qui gèrent, par la suite, leur devenir.

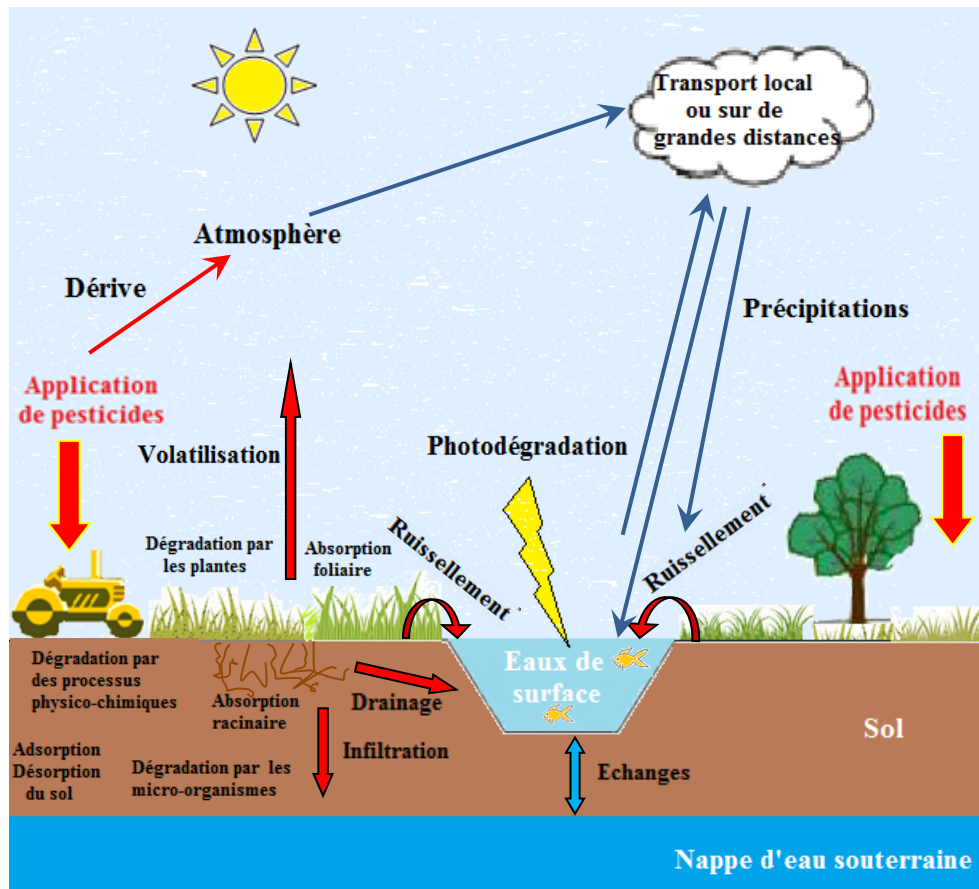


Figure I.8 : Devenir des pesticides dans l'environnement.

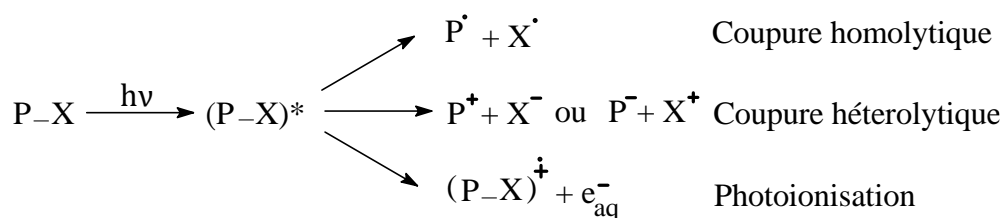
Dans le milieu aquatique, la dégradation du pesticide dépend de sa dispersion entre les différentes phases (eau, sédiments, MES), de la nature du pesticide, de la physico-chimie de l'eau (composition chimique, pH, teneur en MES, température) et de la nature des organismes aquatiques (faune, flore, microorganismes). Les mécanismes de dépollution prédominants pour des composés stables (hydrolyse faible ou nulle) dans le milieu naturel sont les biodégradations et les photodégradations. Ces deux processus se basent sur des sources inépuisables de « réactants » : les microorganismes et la lumière solaire. La vitesse de disparition globale d'un pesticide dans un compartiment est égale aux différentes vitesses de dégradation des différentes réactions.

Dans le cas des eaux de surface, la *photochimie* peut jouer un rôle essentiel dans la dégradation des produits phytosanitaires présents.

II.6- Photochimie des pesticides dans les eaux naturelles

La photodégradation est l'une des voies les plus destructrices pour les pesticides après leur rejet dans l'environnement (**Toshiyuki Katagi, 2004**) et c'est une voie importante de dégradation des pesticides présents dans les eaux aquatiques continentales. Nombreuses sont les études qui ont été réalisées sur leurs comportements dans l'eau sous excitation directe (**Toshiyuki Katagi, 2018 ; Richard et Hoffmann, 2016 ; Ashton acton, 2012 ; Burrows et al., 2002 ; Boule, 1999 ; Floesser-Mueller et Swack, 2001 ; Rosen, 1972 ; Plimmer, 1972 ; Crosby, 1972**) et qui ont permis de mieux comprendre ces processus qui participent largement à la dépollution naturelle des eaux.

Le plus souvent, le polluant absorbe dans le domaine UV-Visible et les réactions suivantes dans l'eau, peuvent se produire (**Burrows et al., 2002**) :



Où PX^* représente l'état excité du polluant et X un des substituants de la molécule. L'état excité de la molécule peut également réagir avec une molécule présente dans le milieu. Bien entendu, l'eau (milieu polaire et ionisant) joue souvent un rôle important dans l'orientation et la spécificité des réactions étudiées.

Le comportement photochimique de la substance chimique dans l'eau (absorption de la lumière, efficacité de la phototransformation) peut être caractérisé par différentes grandeurs (coefficient d'absorption molaire, flux photonique, rendement quantique de disparition). Ainsi son absorption directe de la lumière dans les eaux de surfaces, est limitée par quatre paramètres indépendants de ses caractéristiques photochimiques (**Meallier et al., 1999**) :

- Le pH de l'eau : la variation du pH peut induire des déplacements des maximums du spectre d'absorption des solutions et/ou un important effet sur les réactions d'hydrolyse. Dans le cas d'une eau de rivière classique, il est compris entre 6,5 et 8,5 (**Sigg, 2000**).
- La pénétration de la lumière dans l'eau.
- Le spectre solaire (Figure I.1).
- La solubilité du composé dans l'eau.

Dans les eaux naturelles, la lumière est absorbée par les constituants du milieu aquatique dites molécules photoinductrices. Ces dernières vont alors générer des espèces réactives (radicaux ou radicaux-ions), oxydantes ou réductrices (OH^\bullet , OH_2^\bullet , O_2^\bullet , CO_3^\bullet , ROO^\bullet , électrons solvatés,...), susceptibles de réagir avec les polluants organiques et de les dégrader (photodégradation indirecte). Un transfert de l'énergie peut avoir lieu directement du photoinducteur vers une molécule organique.

Dans cette étude, nous nous intéresserons plus particulièrement à la phototransformation sous excitation directe en phase aqueuse, d'une famille de classe chimique bien précise de pesticides : les Chlorobenzonitriles.

III- Devenir du Chlorothalonil dans l'environnement

De nombreux plans d'eau tels que les ruisseaux, fossés de drainage ou les étangs, recevant des eaux de ruissellement contenant des résidus de pesticides, sont peu profondes et peuvent subir des processus de dégradation biotiques et abiotiques. Ces processus comprennent la dégradation par les algues ou les bactéries aquatiques phototrophes et les réactions d'oxydo-réduction se produisant sur les interfaces eau/sédiments initiée par la lumière du soleil (**Faust et Zepp, 1993 ; Sun et Wakeham, 1998**). Pour estimer de façon plus précise les impacts potentiels sur le biote et l'environnement, il est important d'évaluer la persistance et le devenir des pesticides dans les milieux aquatiques.

III.1- Le Chlorothalonil

Le Chlorothalonil (CT ; 1,3-dicyano-2,4,5,6-tétrachlorobenzène) (Schéma I.3), est un fongicide foliaire non-systémique à large spectre d'action, très utilisé en grandes cultures et en cultures légumières (**Caux et al., 1996**). Il est le troisième fongicide en termes de volume de production mondiale, après les formulations à base de soufre et de cuivre (**Gupta et Crissman, 2013**), disponible dans une grande variété de formulations et sous différentes formes (liquide, poudre, granulé...) et enregistré sous plusieurs noms commerciaux (Bravo, Daconil, Vislor...etc.) (**Tomlin, 1994**). C'est un fongicide multi-site et, de ce fait, peu sujet aux problèmes de résistance des pathogènes (**Gisi et Sierotsky, 2008**). Ce composé aromatique polychlorés est un électrophile qui permet d'inhiber les enzymes thiol importantes pour la germination des spores fongiques (**Leroux et al., 2002**) et les groupes sulfhydryle importants dans la glycolyse et la respiration fongique (**Fall et Murphy, 1984 ; Hall, 2000**). Cette action empêche les cellules fongiques d'infecter les plantes et entraîne la mort du champignon

(Krieger, 2010). Bien que le chlorothalonil ne soit pas très toxique pour les mammifères, il est classé comme "hautement toxique pour les poissons" (Davies et White, 1985) et considéré comme "cancérogène probable pour l'homme", par U.S. EPA en raison d'une potentielle contamination par l'hexachlorobenzène, un sous-produit de la synthèse de l'ingrédient actif, classé cancérogène (Cox et al., 1997). En plus de son utilisation comme fongicide agricole, CT a également des applications biocides plus larges, par exemple dans les peintures antisalissures et les fluides lubrifiants (Voulvoulis et al., 1999).

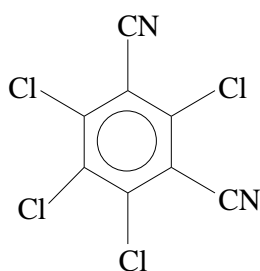


Schéma I.3 : Structure du chlorothalonil (CT).

La contamination des milieux terrestres et aquatiques par le chlorothalonil peut se produire par application directe, la pulvérisation, ou indirectement par des processus tels que le ruissellement. Une fois appliqué, il est susceptible d'être entraîné vers les cours d'eau pour ensuite atteindre et contaminer les plans d'eau de surface (Sakkas et al., 2002). En raison de sa faible solubilité dans l'eau, le chlorothalonil se fixe préférentiellement sur les sols et les sédiments où il est modérément persistant, avec un temps de demi-vie ($t_{1/2}$) pouvant atteindre 19 jours et un faible potentiel d'impact sur les eaux souterraines. Cependant, il a été trouvé que les organismes aquatiques sont fortement affectés (U.S. EPA, 1999). Pour cette raison, son devenir dans l'environnement aquatique a été étudié. Les facteurs qui influencent son devenir dans ces milieux comprennent l'adsorption, la température, la lumière, la dégradation microbienne, le pH et l'absorption dans le biote (Caux et al., 1996).

III.1.a- Biodégradation

La digestion microbienne est considérée comme la principale voie de dégradation du chlorothalonil dans les sols (U.S. EPA, 1999). Wang et al. (2011) ont étudié la dégradation anaérobie du CT dans quatre types de sol. Ils ont trouvé que le pH du sol et la teneur totale en carbone ont fortement affecté le taux de biodégradation. Leurs résultats indiquent que CT était

plus efficacement dégradé dans des conditions de pH neutre (6,3-6,6) et dans un sol contenant 3 à 4% de carbone total.

Liang et al. (2010) ont isolé la souche bactérienne *CTN-11* (identifiée comme *Ochrobactrum* sp.) à partir d'un sol contaminé par CT. Cette souche a dégradé le CT à des niveaux indétectables en 48 heures lorsqu'il est exposé à une plage de température de 20-40 °C et un pH de 6 à 9. Dans des conditions anaérobies, une déchloration s'est produite avec formation d'un métabolite hydroxylé plus stable.

Zhang et al. (2007) ont observé que la souche *NS1 de Bacillus cereus* dégrade CT et les sources de carbone augmentent sa dégradation.

Mori et al. (1996) ont évalué la biodégradation de CT dans le sol non fertilisé et dans le sol fertilisé. L'activité microbienne a été améliorée dans le sol traité avec une combinaison d'engrais chimiques et d'engrais de ferme et la dégradation de CT a augmenté lorsque le pH du sol a atteint la neutralité.

Motonaga et al. (1996) ont identifié la bactérie à bâtonnets *Gram négatif, TB 1*, dans un sol traité au CT. Cette bactérie a transformé plus de 75% de CT présent dans le sol en 1,3-dicyano-4-hydroxy-2,5,6-trichlorobenzène et en ions chlorures par hydrolyse plutôt que par minéralisation. Sur 50 bactéries identifiées dégradant le CT, la souche *TB 1* était la seule à produire le métabolite hydroxylé.

Ukai et al. (2003) ont trouvé que les produits de décomposition de CT par voie microbienne semblent contenir 3 à 4 atomes de chlore. Les deux principaux métabolites (Schéma I.4) étaient le 1,3-dicyano-4-hydroxy-2,5,6-trichlorobenzène et le 1,3-dicyano- 2,5,6-trichlorobenzène.

D'autres métabolites ont été identifiés par **Sato et Tanaka (1987)**. Ils ont également conclu que la dégradation est survenue par une déchloration réductive et une substitution d'un atome Cl par atome OH (Schéma I.5).

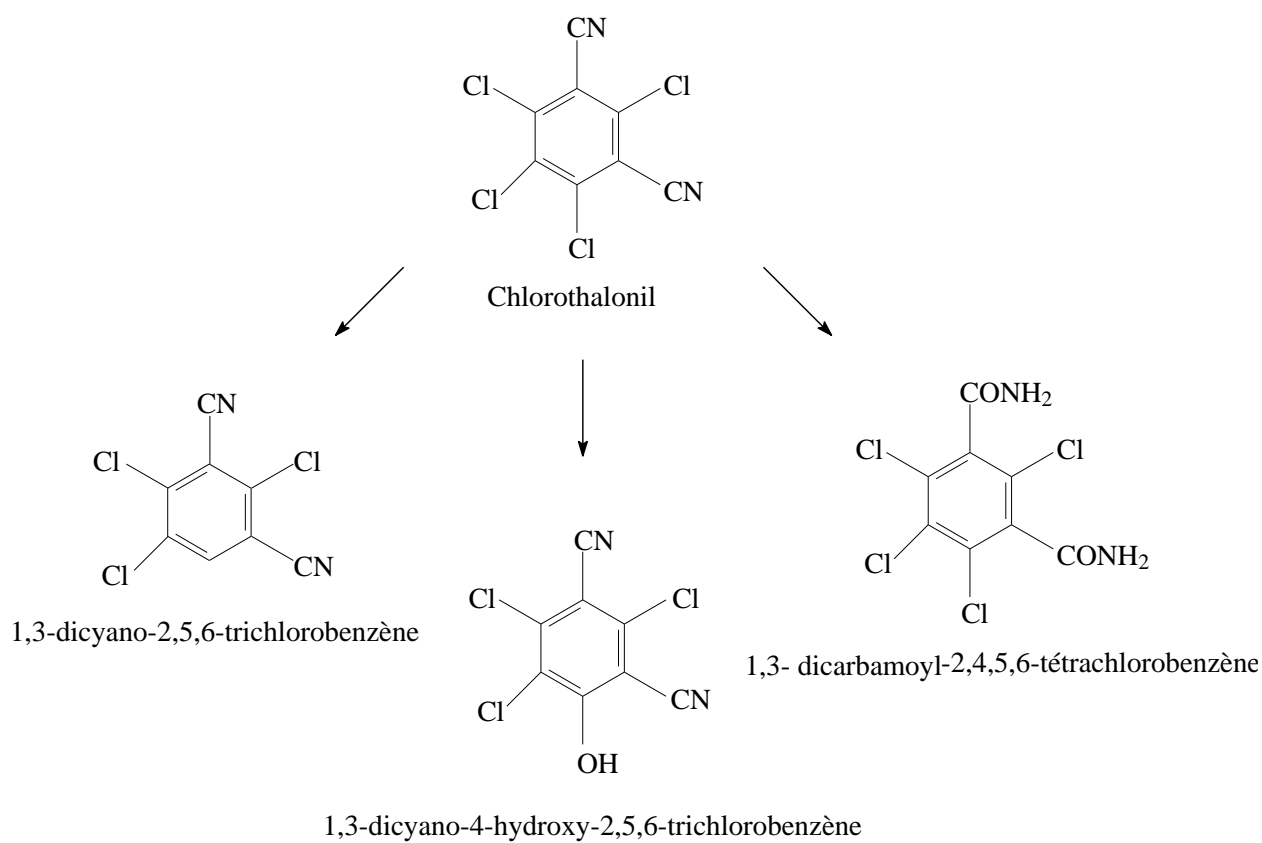


Schéma I.4 : Voies proposées de dégradation microbienne du chlorothalonil. (Ukai et al., 2003)

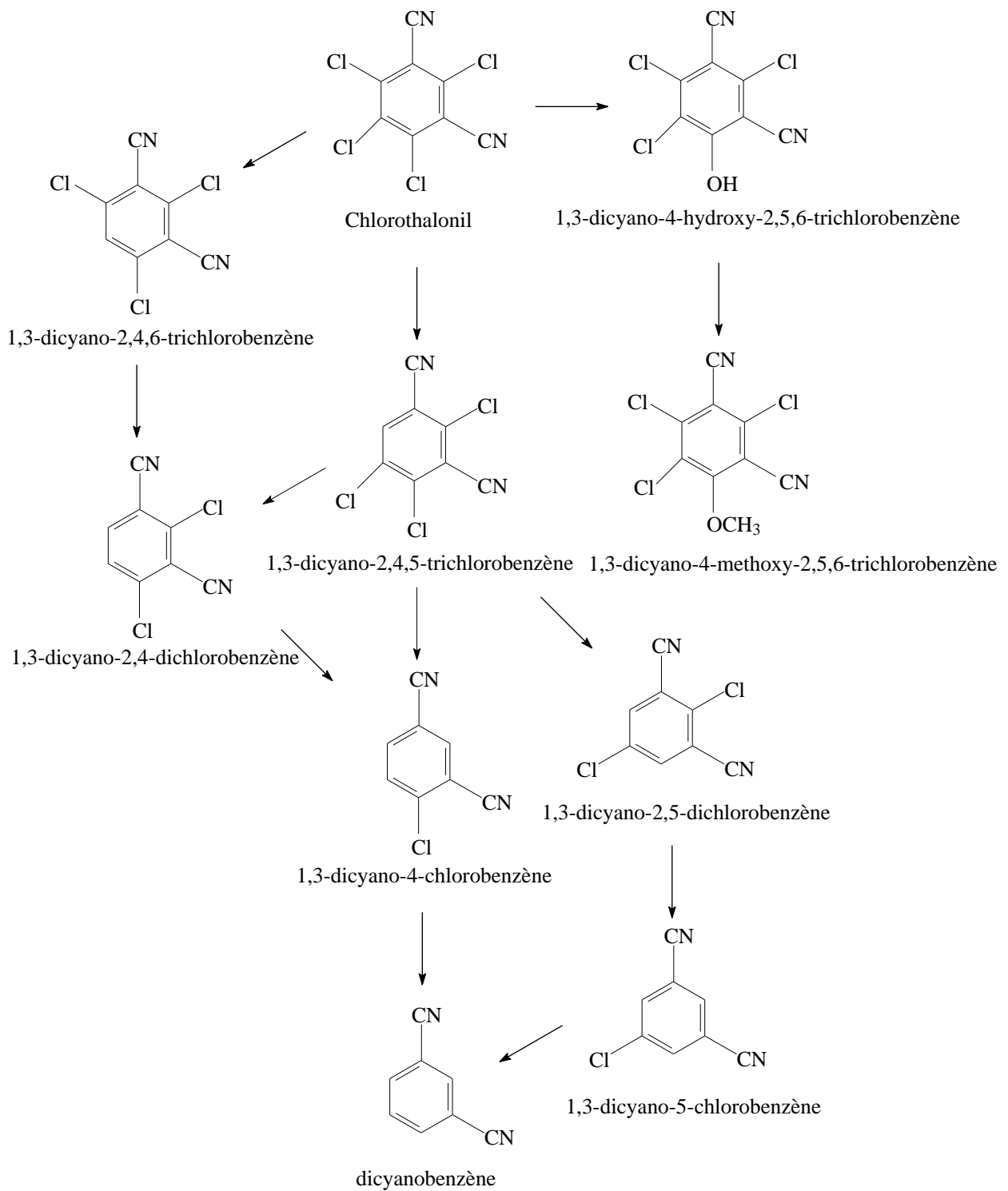


Schéma I.5 : Voies proposées de dégradation du chlorothalonil dans le sol. (Sato et Tanaka, 1987)

III.1.b- Phototransformation directe et indirecte

La photodégradation du chlorothalonil peut se produire par *photolyse directe*, processus par lequel la lumière actinique (290-400 nm) est directement absorbée par le composé organique, provoquant une réaction chimique, ou par *photolyse indirecte*, où les rayons lumineux sont absorbés par d'autres solutés (photosensibilisateurs), entraînant la production d'intermédiaires réactifs qui réagissent avec le composé organique (Wayne, 2005 ; Faust, 1999).

La dégradation induite par le rayonnement solaire est une voie importante pour la dissipation de certains pesticides dans les eaux de surfaces (EPTS, 1997). Le chlorothalonil dissous dans l'eau absorbe la lumière solaire dans la gamme de longueurs d'onde de 300-340 nm, et la photolyse directe représente une voie majeure de dégradation de ce fongicide (Leistra et Van Den Berg, 2007).

Des travaux ont déjà été effectués sur les conditions de stabilité et sur les mécanismes d'hydrolyse de CT. En absence de lumière et en milieu neutre (pH 7) ou acide (pH 5), le CT est relativement stable à l'hydrolyse, aucune conversion n'ayant été notée jusqu'à 49 jours de séjours dans le milieu (Szalkowski et Stallard, 1977). Cependant, le composé s'hydrolyse à pH 9 en 3-cyano-2,4,5,6-tétrachlorobenzamide et 1,3-dicyano-4-hydroxy-2,5,6-trichlorobenzène, avec un temps de demi-vie ($t_{1/2}$) de 38,1 jours.

Kwon et Armbrut, (2006) ont étudié la dégradation de CT dans les milieux aquatiques. Ils ont mené dans des systèmes eau/sédiment sous des conditions de luminosité et dans l'obscurité. Les résultats montrent que CT se dissipe relativement rapidement dans l'eau et les sédiments par hydrolyse/dégradation microbienne ainsi que photolyse. L'ajout de sédiments et de communauté microbienne accélère la dégradation avec un temps de demi-vie égal à 1 et 3 jours en présence et en absence de lumière, respectivement. Les auteurs ont proposé que la voie de la dégradation de CT dans les systèmes aquatiques procéderait par déchloration réductive, déchloration oxydative/hydrolyse et hydrolyse basique (Schéma I.6).

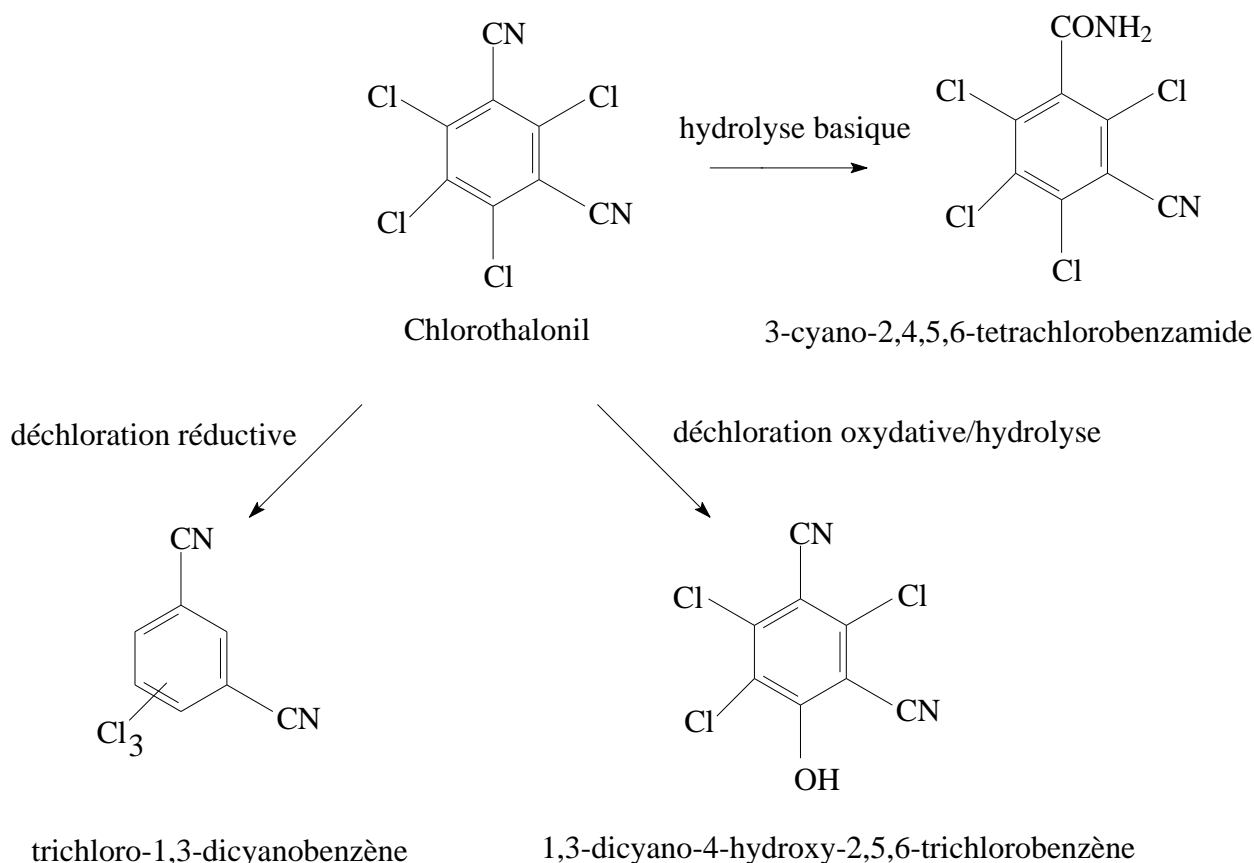


Schéma I.6 : Voies proposées de dégradation du chlorothalonil en milieu aquatique. (Kwon et Armbrut, 2006)

Penuela et Barcelo (1998) ont étudié la phototransformation de CT après l'avoir dissous dans de l'eau déionisée ou dans les eaux souterraines. L'étude a été conduite dans des conditions d'irradiations en lumière solaire naturelle ou simulée (dispositif d'irradiation émettant des radiations représentatives du spectre solaire atteignant la surface de la Terre, appelé « Suntest »). Les résultats obtenus montrent qu'en lumière du soleil, la dégradation de CT dans l'eau déionisée est beaucoup plus lente ($t_{1/2} = 101,2$ heures) par rapport à sa photolyse sous lumière solaire simulée ($t_{1/2} = 36,9$ heures) (le rayonnement solaire présente une énergie inférieure à la lampe suntest). Exposé sous irradiations artificielles (suntest), sa photolyse directe dans l'eau déionisée est moins rapide que sa disparition photoinduite par les chromophores présents dans les eaux souterraines, avec des demi-vies de 36,9 et 0,71 heures, respectivement. Le taux de dégradation est affecté par les matières dissoutes ou suspendues dans les milieux aqueux. En absorbant la lumière, les nitrates et les nitrites, présents dans les eaux superficielles, subissent

une homolyse pour produire des radicaux libres tel que le radical hydroxyle. Ce dernier attaque CT et accélère sa vitesse de décomposition. D'autres ions comme le calcium et le magnésium qui participent à la réaction de complexation, améliorent aussi la photolyse de CT. Les auteurs ont également étudié la photocatalyse de CT dissous dans une eau déionisée et irradiée par une lampe à arc au xénon (suntest), en utilisant les systèmes $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$. L'addition de photocatalyseurs, Fe^{+3} et TiO_2 , accélèrent le processus de dégradation, abaissant les demi-vies à 82 et 60 minutes, respectivement. CT se dégrade principalement par déchloration réductive successive pour former trois produits : le trichloro-1,3-dicyanobenzène, le dichloro-1,3-dicyanobenzène et le chloro-1,3-dicyanobenzène (Schéma I.7).

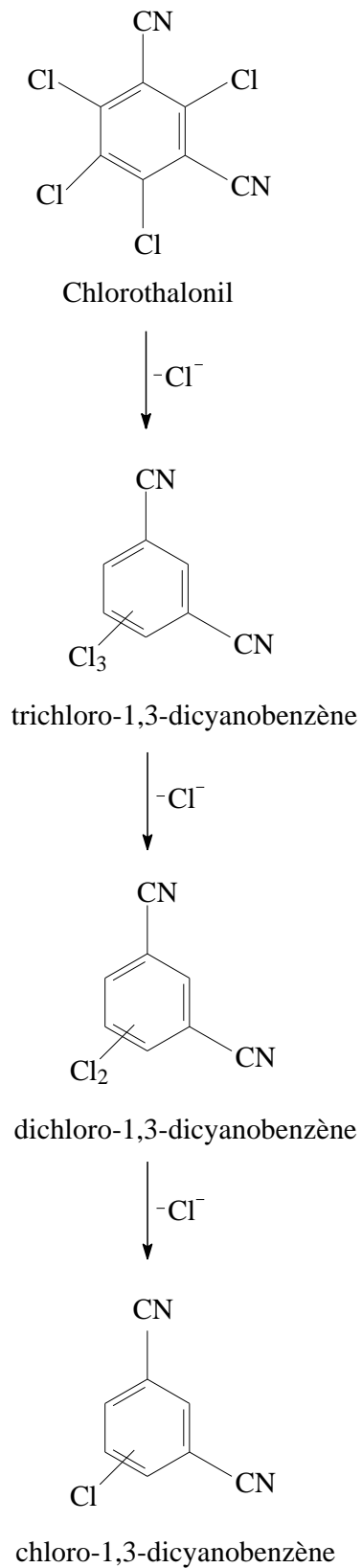


Schéma I.7 : Voie de photodégradation du chlorothalonil dans l'eau en présence de FeCl₃/H₂O₂ et TiO₂/H₂O₂. (Penuela et Barcelo, 1998)

La photodégradation des micropolluants organiques est largement affectée par les interactions avec les matières organiques dissoutes MOD (substances humiques (SH) et fulviques (SF)) répandues dans les systèmes environnementaux du sol et l'eau. Une étude a été conduite par **Sakkas et al. (2002)** sur le rôle des matériaux humiques (MOD) dans le processus de photodégradation de CT. Il a été observé, en lumière solaire naturelle ou simulée, que la photodégradation de CT dans les eaux naturelles (lac, rivière) est significativement améliorée par rapport à l'eau distillée à l'exception de l'eau de mer, ce qui montre une forte influence de la composition des milieux irradiés, notamment la présence de MOD et la salinité. Lorsqu'il est irradié dans des conditions naturelles, sa dégradation photolytique en 60 heures dans les eaux de rivière et de lac a été plus rapide (99% de perte) que dans l'eau distillée ou l'eau de mer (67% et 72% de perte), respectivement. L'irradiation solaire simulée pendant 10 heures a entraîné une diminution de 63% et 59% de la concentration de CT dans l'eau distillée et dans l'eau de mer, respectivement alors que plus de 99% étaient consommés dans l'eau des lacs et des rivières. La diminution de la vitesse de dégradation de CT dans l'eau de mer est probablement liée au piégeage du radical hydroxyle (OH^\bullet) par les ions chlorures. L'effet de sensibilisation des MOD tel que les acides fulviques (AF) et humiques (AH) sur la vitesse de phototransformation de CT a été également étudié en lumière solaire simulée. Pour les deux substances, une augmentation de la concentration augmente le taux de dégradation de CT. En plus des photoproduits identifiés dans les eaux souterraines par **Penuela et Barcelo (1998)**, c'est la première fois que le benzamide est observé pendant la dégradation de CT dans les eaux naturelles ce qui indique que la MOD a permis à la fois une augmentation de la photosensibilisation et dans les processus impliquant OH^\bullet .

Sous irradiation UV, **Park et al. (2002)**, ont utilisé le réactif de Fenton ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$) pour transformer le CT dans une solution aqueuse. Les résultats indiquent que la vitesse de dégradation de CT est augmentée par l'augmentation des concentrations d'ions ferriques, sous des conditions lumineuses plus que dans l'obscurité, avec des constantes de vitesse de 0,029 et 0,019 minutes⁻¹, respectivement. La transformation de CT par le système $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ a également été améliorée lorsque la concentration de H_2O_2 est augmentée (augmentation de la production de OH^\bullet). Le taux de transformation de CT par le réactif de Fenton varie avec le type de sel ferrique utilisé. En effet, le taux de transformation est respectivement de 14,3%, 36,4%, 48,5%, pour les sulfates ferriques, les chlorures ferriques et les nitrates ferriques. La réaction de Fenton est affectée par la présence des ions sulfates (complexe le Fe^{3+}), les ions chlorures (capteurs OH^\bullet), et les ions nitrates qui jouent le rôle d'inducteur dans le processus de photodégradation de CT, en absorbant la lumière et générant ainsi des radicaux libres. La voie de

réaction proposée comprend : la réduction de CT en trichloro-1,3-dicyanobenzène, dichloro-1,3-dicyanobenzène et chloro-1,3-dicyanobenzène, l'oxydation de trichloro-1,3-dicyanobenzène en acide trichloro-3-cyanobenzoïque et acide 3-carbamyltrichlorobenzoïque et l'oxydation du 1,3-dicyano-4-hydroxy-2,5,6-trichlorobenzène en acide trichloro-3-cyanohydroxybenzoïque et trichlorocyanophenol (Schéma I.8).

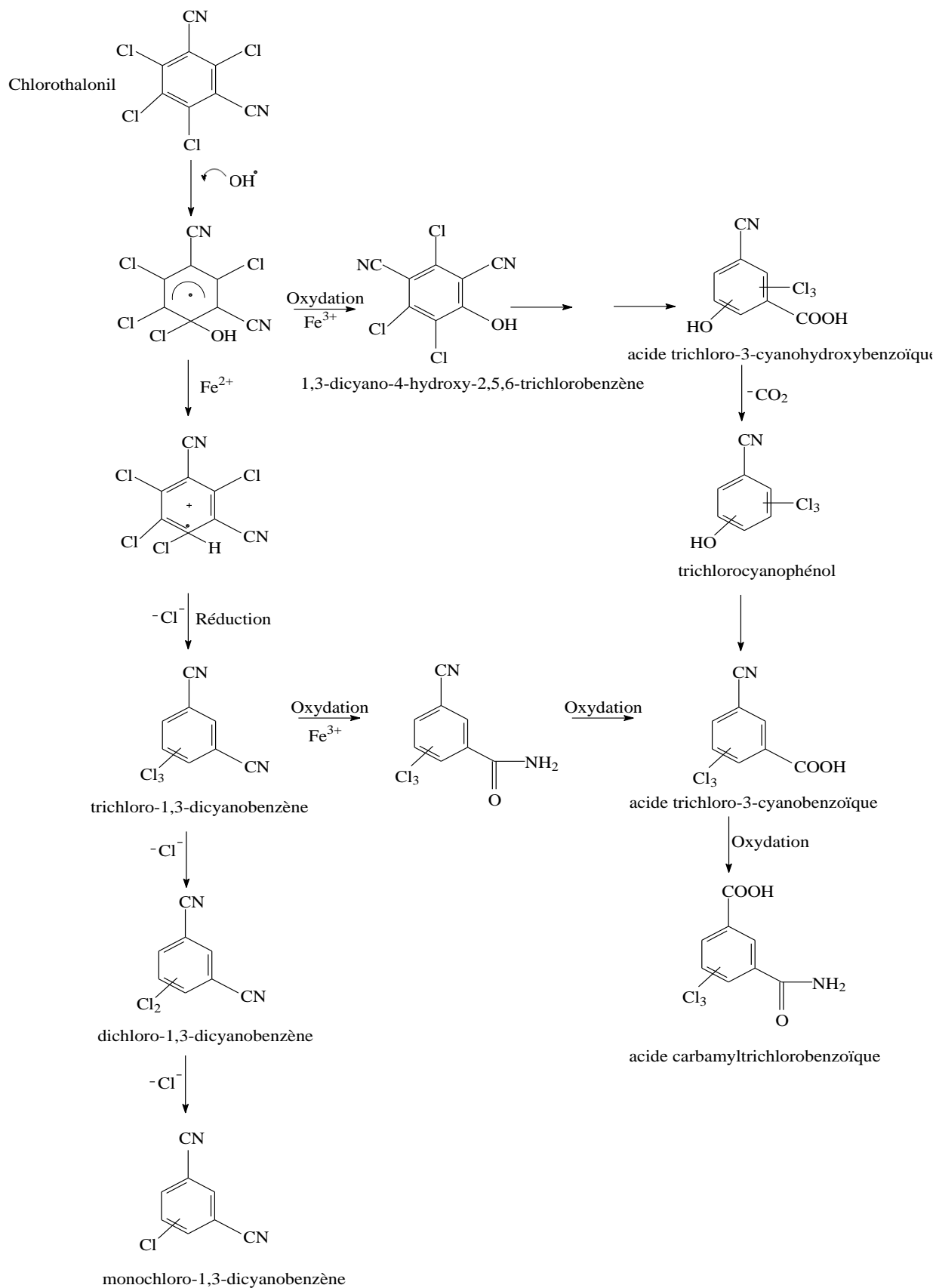


Schéma I.8 : Voie proposée de décomposition du chlorothalonil traité avec le réactif de Fenton (Fe^{3+}/H_2O_2). (Park et al., 2002)

Exposé directement à la lumière actinique (300-400 nm), CT se photolyse plus rapidement dans les eaux naturelles ($t_{1/2} = 0,21-0,76$ jours) que dans un système aqueux tamponné à pH 7 ($t_{1/2} = 1,1$ jour) (**Wallace et al., 2010**). La phototransformation indirecte joue également un rôle significatif dans la photodégradation du CT. En effet, la présence de la matière organique dissoute (MOD) et d'autres photosensibilisateurs améliorent sa vitesse de photodégradation. Cette dernière est favorisée par l'augmentation de la concentration des bicarbonates (phénomène exceptionnel) ou des nitrates, ce qui démontre le rôle important des radicaux hydroxyles. La dégradation de CT par les ions radicaux carbonates ($\text{CO}_3^{\cdot-}$) présente une importante voie de sa photodégradation du moment où la dégradation induite par OH^{\cdot} ne se produit pas (ou minime). Les bicarbonates réagissent avec OH^{\cdot} pour générer $\text{CO}_3^{\cdot-}$, un radical qui réagit préférentiellement avec les composés aromatiques riche en électrons contenant des groupes soufrés et azotés. En résumé, la photolyse directe de CT se déroule rapidement et est renforcée par la présence de photosensibilisateurs.

La photodégradation de CT est rarement considérée à la surface de la végétation après la pulvérisation sur des cultures. Les processus photochimiques se produisant à la surface des feuilles de cultures ont été étudié en utilisant une surface végétale simulée (cire de paraffine) irradiée à des longueurs d'onde comprises entre 300 nm et 800 nm (**Monadjemi et al., 2011**). Une demi-vie extrapolée aux conditions environnementales de 5,3 jours a été estimée et a permis de suggérer que CT est susceptible de subir une photolyse directe en plus de la pénétration à une certaine profondeur du matériau. Les expériences réalisées montrent que la photoréduction du CT est renforcée par l'addition de molécules donneuses de H telles que le phénol. L'analyse des photoproduits formés par GC-MS dans le n-heptane saturé en air et désoxygéné donne principalement des composés de déchloration : le trichloro-1,3-dicyanobenzène, le dichloro-1,3-dicyanobenzène et le monochloro-1,3-dicyanobenzène.

Le chlorothalonil est l'un des rares composés qui est susceptible de réagir par un transfert d'énergie à partir des substances humiques (SH) excitées. **Porras et al. (2014)** ont obtenu des résultats très utiles pour comprendre, à la fois, les processus impliqués dans la phototransformation de CT et la photoréactivité des substances humiques. L'étude a été menée sous irradiation UV-Visible polychromatique, à [300-450] nm, en présence et en absence de différentes variétés de substances humiques. Les auteurs de l'étude ont établi que ces derniers accélèrent de manière significative la phototransformation de CT. Ensuite, sur la base d'une modélisation cinétique, d'une étude analytique, de l'effet des molécules-sondes (capteurs) telles que le 2,4,6-triméthylphénol (TMP) et le 2-propanol, des mesures de phosphorescence de CT et des diverses conditions d'irradiation, les auteurs ont démontré que l'effet accélérateur est dû à

une double action des SH. D'une part, une SH est capable de réduire l'état excité triplet de CT ($^3\text{CT}^*$) en lui cédant un atome H et d'autre part elle peut photosensibiliser la transformation de CT grâce à un transfert d'énergie de l'état excité triplet de la substance humique à l'état fondamental de CT. Le transfert d'énergie se produit à des longueurs d'ondes inférieures à 450 nm et représente jusqu'à 30% de la réaction en milieu désoxygéné. Ce processus est plus important avec les acides humiques (AH) et fulvique (AF) "Elliott" et avec les acides humiques extraits de matériaux carbonés naturels qu'avec les acides humiques "Nordic NOM" et "Pahokee Peat". La réduction de $^3\text{CT}^*$ par HS accélère significativement la dégradation de CT, quel que soit le mécanisme de formation de $^3\text{CT}^*$ (direct ou sensibilisé). Enfin, le résultat de la réduction de CT est la formation de photoproduits déchlorés.

Les travaux cités plus haut traitent essentiellement du devenir de la molécule dans l'environnement aqueux et dans les sols. Les produits de dégradation détectés dans ces milieux sont nombreux, ce qui rend difficile la distinction entre les produits issus uniquement de la photolyse de ceux issus de la biodégradation et de l'hydrolyse. Le Schéma I.9, présente les principaux produits provenant de la dégradation de CT par les différents processus et dans les deux milieux.

Le principale métabolite hydroxylé de CT, le 1,3-dicyano-4-hydroxy-2,5,6-trichlorobenzène (ou le 4-hydroxychlorothalonil) (I) résulte aussi de la photolyse. A l'obscurité dans l'eau, il est stable à la dégradation (Kown et Armbrust, 2006). Par contre, sous irradiation par une lumière solaire simulée, il peut se photodégrader dans l'eau distillée-déionisée, dans les tampons phosphates et les étangs d'eau (Armbrust et al., 2001) mais il est difficilement détectable par faute d'accumulation. Il peut se former dans les milieux aquatiques contenant des sédiments (Kown et Armbrust, 2006), dans les eaux de surface (Overmyer et al., 2005), dans l'eau distillée alcalinisée (Szalkowski Stallard, 1977 ; kown et Armbrust, 2006) ainsi que dans les sols (Davies et White, 1988 ; Van der Pas et al., 1999 ; Van Eeden et al., 2000 ; Reginato et al., 2001 ; Singh et al., 2002). Il est plus persistant dans le sol comparé à son composé parent (Waltz et al., 2002) et également plus toxique (Cox, 1997). Les composées (II) et (III) ont été trouvés uniquement dans les sols (Hladik et Kuivila, 2008 ; Putnam et al., 2003 ; Sato et al., 1987). En conditions basiques (pH 9), c'est le composé (IV) qui est formé par l'hydrolyse et photolyse (Szalkowski et Stallard, 1977 ; Kown et Armbrust, 2006) et s'accumule difficilement, ce qui indique son instabilité en présence de lumière. Il a été également décelé dans les sols (Reginato et al., 2001). Le composé (V) est l'intermédiaire du métabolite (VI), détecté aussi dans les sols (Reginato et al., 2001 ; Ukai et al., 2003). Enfin, le composé (VII)

est issu de la photolyse dans l'eau (**Penuela et Barcelo, 1998**), de l'hydrolyse dans les systèmes contenant des sédiments (**kown et Armbrust, 2006**) et de la photoréduction à la surface végétale (**Monadjemi et al., 2011**). Il a été détecté dans les sols (**Sato et Tanaka, 1987**), sous irradiation dans l'eau distillée et dans l'eau contenant des MOD (**Sakkas et al., 2002**). La déchloration successive de ce composé mène à la formation de dicyanobenzène monochloré (**Penuela et Barcelo, 1998 ; Monadjemi et al., 2011**). Ce dernier a été aussi détecté dans les sols (**Sato et Tanaka, 1987**).

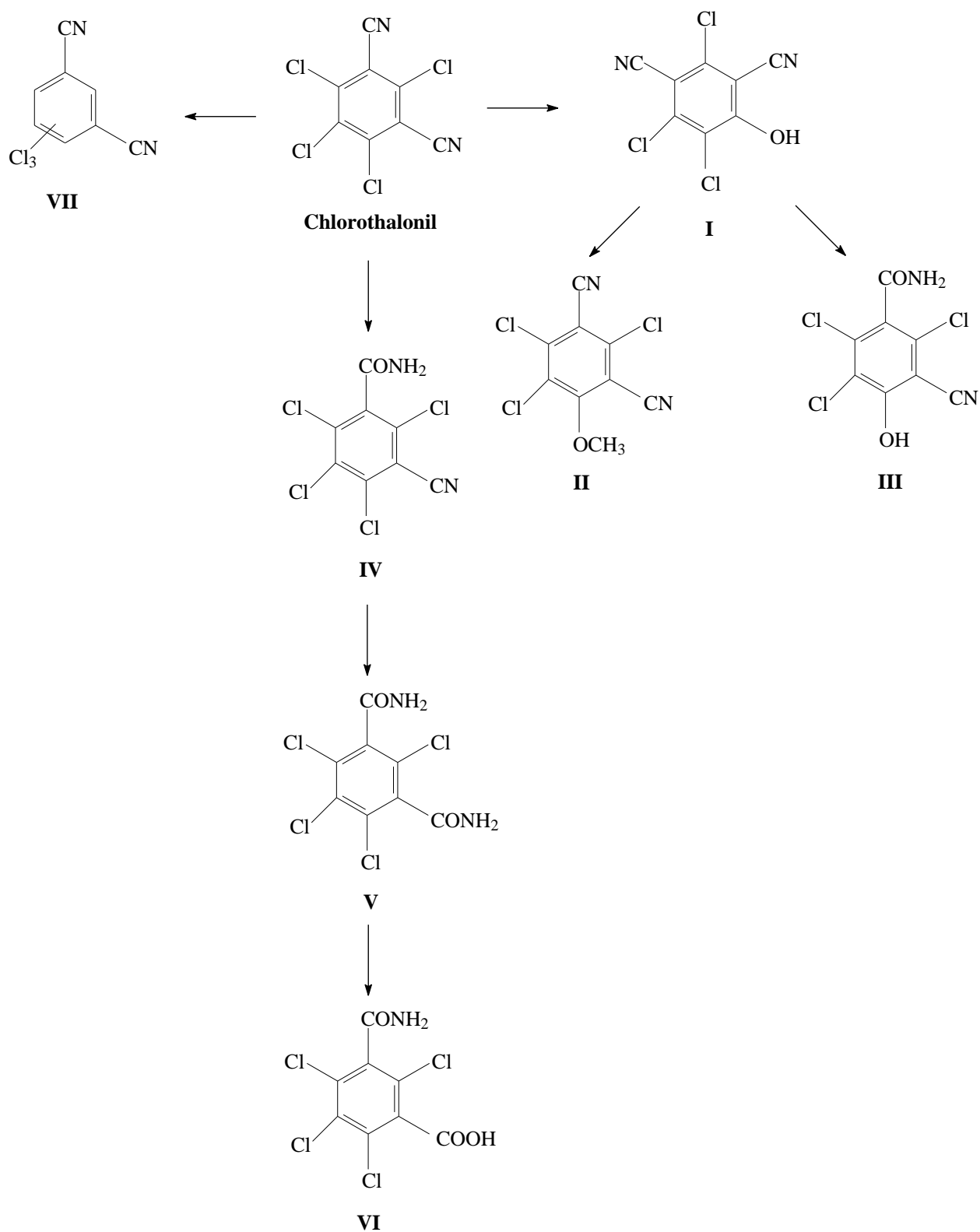


Schéma I.9 : Principaux photoproduits ou métabolites du chlorothalonil détectés dans les milieux aqueux et les sols.

Nous pouvons constater qu'il y'a trois principales réactions concernant la voie photochimique de CT :

- La photoréduction avec la perte d'atomes de chlore (formation de **(VII)** puis des autres produits de déchloration par perte successive des atomes de chlore).
- La photohydrolyse avec remplacement d'un atome de Cl par un groupement hydroxyle, cette réaction étant favorisée en milieu basique (formation de **(I)**).
- La photohydrolyse du groupement nitrile pour former un amide (formation de **(IV)**).

Le Chlorothalonil a une solubilité dans l'eau relativement faible, sa photolyse en milieu aqueux a été étudié sur des solutions mères dans des solvants organiques comme l'acétonitrile (Millet et al., 1998 ; Wallace et al., 2010), l'acétone (Park et al., 2002), le benzène (Szalkowski Stallard, 1977 ; Kawamura et al., 1978), l'acétate d'éthyle (Penuela et Barcelo, 2011 ; Kown et Armbrust, 2006), l'éthanol (Gabriele et al., 1984 ; Giumanini et Iannucci, 1989), le méthanol (Sakkas et al., 2002) et le n-heptane (Monadjemi et al., 2011) qui sont ensuite éventuellement diluées dans l'eau pour atteindre des concentrations de l'ordre de 0,5 mg/L.

III.2- Conclusion

Le chlororthalonil est un pesticide organochloré qui a été homologué en 1966 pour les gazons et plus tard pour plusieurs cultures vivrières (April, 2014). Il est stable à l'hydrolyse. Cependant, l'hydrolyse dans des conditions basiques peut se produire et est considérée comme une voie de dissipation mineure. La dégradation par photolyse directe (aqueuse ou foliaire) représente une voie de dissipation majeure pour cette molécule et le taux de photolyse est renforcé par des photosensibilisateurs naturels tel que la MOD ou d'autres chromophores qui absorbent la lumière solaire et peuvent induire des réactions photochimiques par des mécanismes encore imparfaitement établies (Vialaton et Richard, 2002). En plus de la photolyse, la transformation par les microbes aérobies et anaérobies peut être également une voie de dégradation majeure. Le CT est plus biodégradé dans des conditions de pH neutre et dans un sol à faible teneur en carbone total. Il est largement métabolisé en 4-hydroxychlorothalonil, plusieurs produits de dégradation déchlorés par déchloration réductive et autres produits de dégradation par oxydation/hydrolyse (Roberts et Hutson 1999).

CHAPITRE II

Techniques Expérimentales

Dans ce chapitre sont décrits les réactifs, les solvants, l'équipement, les procédures expérimentales et les méthodes d'analyse employées dans ce travail.

I- Produits chimiques utilisés, pureté et provenance

Chlorothalonil, 99,3%, Sigma-Aldrich

4-hydroxychlorothalonil, Dr Ehrenstorfer

Benzophénone, 99% Sigma Aldrich

Isopropanol, 99,7%, Prolabo

Phénalénone, 97%, Sigma-Aldrich

- **Solutions tampons**

Hydrogénophosphate de sodium, 99%, Sigma-Aldrich

Dihydrogénophosphate de potassium, 99%, Sigma-Aldrich

- **Solvants**

Acétonitrile (Chromasolv gradient grade, > 99,9%), Sigma-Aldrich

Acide formique (reagent grade, ≥95%), Sigma-Aldrich

Eau deutérée, Sigma Aldrich

II- Préparation des solutions

En raison de la faible solubilité du chlorothalonil dans l'eau, une solution mère du chlorothalonile a été préparée dans l'acétonitrile pur. Ce dernier est considéré comme un co-solvant non réactif approprié susceptible d'augmenter la solubilité du chlorothalonil dans l'eau. La solution du substrat préparée à l'avance a été stockée dans le réfrigérateur à + 4 °C (**Penuela et Barcelo, 1998**) et à l'abri de la lumière.

Les solutions diluées du chlorothalonil ont été préparées avec un mélange d'acétonitrile et d'eau ultra-pure obtenue par un dispositif Millipore milli-Q et contrôlée par sa résistivité qui doit être supérieure ou égale à 18 MΩ.cm, avec une COD < 0,1 mg.L⁻¹. Les solutions mixtes acétonitrile/eau ont été réalisées juste avant les irradiations. Pour solubiliser le chlorothalonil à

une concentration de $0,5 \times 10^{-5}$ M, au moins 5% d'acétonitrile (v/v) est ajouté. Pour des solutions à 2×10^{-5} M, 20% d'acétonitrile (v/v) sont ajoutés. Dans ces conditions, les solutions du chlorothalonil sont stables.

Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre *JENWAY* équipé d'une électrode combinée Ag/AgCl (*ORION*). La précision des mesures est de l'ordre de 0,1 unité. Les valeurs de pH ont été ajustées par l'ajout de tampons phosphates (5×10^{-4} M).

III- Dispositifs d'irradiation

III.1- Irradiation en lumière monochromatique à 313 nm

Les irradiations en lumière monochromatique à 313 nm ont été effectuées dans un dispositif équipé d'une lampe à arc au mercure, de puissance 200 W et d'un monochromateur Oriol. La solution à irradier a été placée dans une cellule cylindrique en quartz de trajet optique égal à 1 cm, dont l'axe est orienté parallèlement à la direction du faisceau (Figure II.1). Avant l'irradiation, les solutions désoxygénées ont été préparées en faisant barboter un flux d'argon pendant 20 minutes puis en fermant rapidement le tout avec un robinet pour empêcher une rentrée d'air.

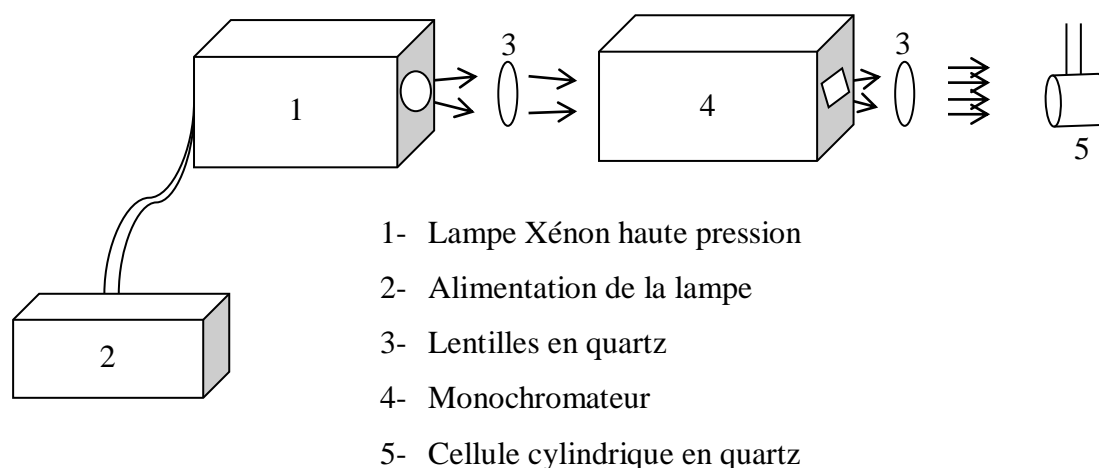


Figure II.1 : Dispositif d'irradiation en lumière monochromatique.

Pour établir une cinétique de photolyse en milieu désoxygéné, un échantillon de la solution a été prélevé à des temps d'irradiation différents et ensuite analysé par spectrométrie UV-Visible et HPLC. Une fois que la cellule désoxygénée soit ouverte pour la prise d'échantillon, l'oxygène de l'air s'y engouffre, rendant la solution inexploitable pour une autre prise (à moins d'une

nouvelle opération de désoxygénation). Pour cette raison, une solution neuve, fraîchement désoxygénée, a été utilisée pour chaque temps d'irradiation.

III.2- Irradiation en lumière polychromatique artificielle (300-450) nm

Les irradiations polychromatiques ont été réalisées dans une enceinte équipée de six tubes fluorescents de type TLAD 15W05 Philips (Eindhoven, The Netherland), présentant une large bande d'émission lumineuse entre 300 et 450 nm, dont le maximum se situe à 365 nm avec une largeur de bande de 50 nm à mi-hauteur (voir Figure II.2).

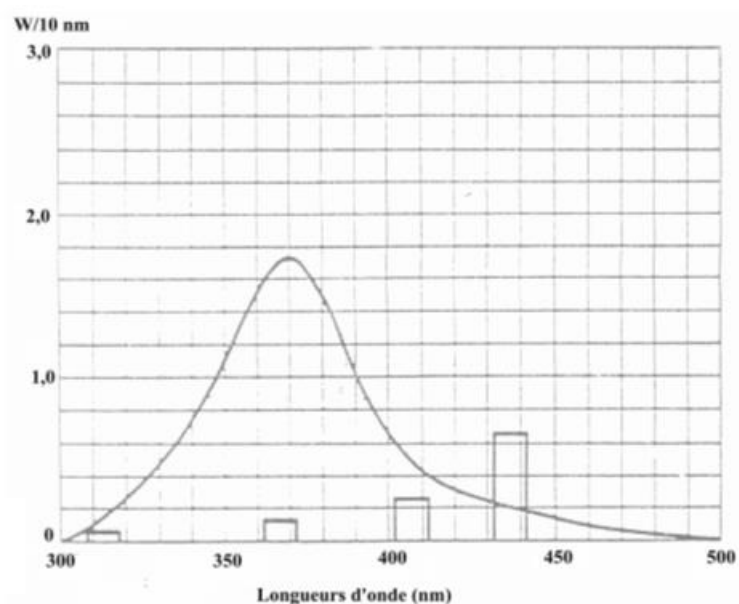


Figure II.2 : Spectre d'émission d'un tube fluorescent de type TLAD 15W05 Philips.

Afin de limiter le rayonnement reçu par les solutions au domaine de longueur d'onde (295-450 nm), les irradiations ont été réalisées dans un réacteur en pyrex dont le seuil de coupure est de 300 nm, de forme cylindrique ayant un diamètre interne de 14 mm et une hauteur égale à 15 cm. Il a été rempli avec 15 ml de solution et laissé en contact avec l'air. Le dispositif a été équipé d'un ventilateur afin d'éviter l'échauffement des solutions pendant les irradiations. La Figure II.3, représente une photo du dispositif d'irradiation polychromatique utilisé.

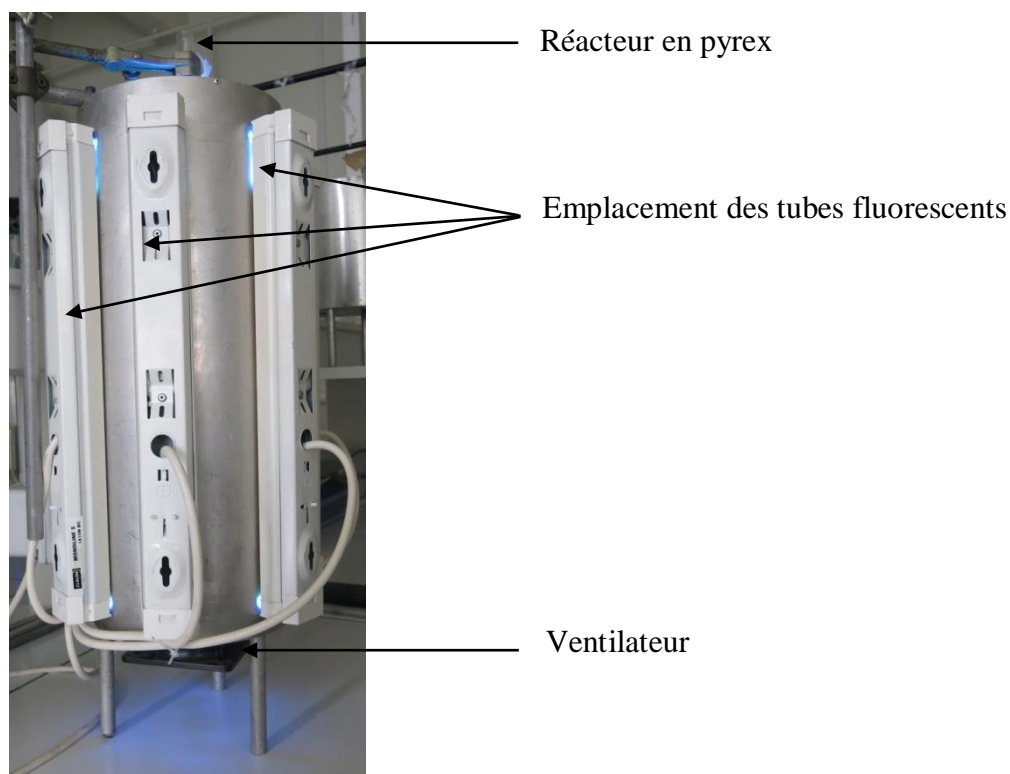


Figure II.3: Dispositif d'irradiation polychromatique (300-450) nm.

IV- Techniques de désoxygénation

Murov (1993) a estimé la concentration en oxygène d'une solution aqueuse ouverte à l'atmosphère à $2,7 \times 10^{-4}$ M. Dans l'acétonitrile pur, elle est estimée à $1,7 \times 10^{-3}$ M (**Hussey et al., 1980**). Afin d'étudier le rôle de l'oxygène sur la phototransformation du composé étudié, les solutions ont été saturées d'air (en les exposant à l'air libre) ou désoxygénées par barbotage d'argon, avant les expériences d'irradiation. L'argon possède l'avantage par rapport à l'azote d'avoir une densité plus grande que celle de l'air et donc de limiter la diffusion de l'oxygène. Un flux continu d'argon a également été utilisé pour désoxygéner les solutions durant les expériences de spectroscopie résolue dans le temps. L'absence de volatilisation de CT, en particulier sous le bullage d'argon, a été vérifiée en surveillant le spectre d'absorption UV-Visible avant et après le bullage.

V- Techniques d'analyse

V.1- Techniques chromatographiques

La chromatographie liquide à haute performance (HPLC) a été employée pour suivre quantitativement l'évolution du substrat au cours des irradiations et détecter les photoproduits. La HPLC *Waters* est équipée d'un passeur d'échantillons (*Waters 717 plus*), d'un dégazeur (*Agilent 1100 series*), d'une pompe (*Waters 515*) et d'un détecteur d'absorption UV-Visible à barrette de diodes (*Waters 996*). La séparation des composés est réalisée sur une colonne de type phase inverse, greffée C18 (*Nucléodure*, granulométrie 5 μm) de 250 mm de longueur et 4,6 mm de diamètre intérieur. Pour une séparation optimale des différents pics, nous avons utilisé un éluant constitué par un mélange de 70% d'acétonitrile et de 30% d'eau acidifiée à l'acide formique (0,1%) en mode gradient. Le gradient d'élution commence avec 30% d'acétonitrile et augmente linéairement jusqu'à 70% pendant 4 minutes et ensuite maintenu constant pendant 15 min. Le mélange éluant est à nouveau amené à sa composition initiale en 4 minutes. Le volume d'injection est de 90 μl et le débit d'élution est fixé à 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Le chlorothalonil est détecté à 232 nm. Les données sont traitées par le logiciel *Empower*. La précision de la méthode est évaluée à $\pm 5\%$ et les injections ont été en général effectuées deux fois.

V.2- Méthodes spectroscopiques

V.2.1- Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

Les spectres d'absorption UV-Visible des solutions ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Cary 3 (*Varian*), informatisé pour la mémorisation et le traitement des spectres. Les mesures des absorbances ont été effectuées dans des cellules en quartz de trajet optique égal à 1 cm.

V.2.2- Spectrométrie de masse

Les analyses de spectrométrie de masse ont été réalisées avec un appareil *Q-TOF-micro/Waters 2699* couplé à une HPLC *Waters* équipée d'un détecteur UV-Visible de type *Waters Alliance 2695*.

Le principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse repose sur l'action d'un champ électromagnétique sur une particule chargée. L'analyse par spectrométrie de masse nécessite par conséquent la formation initiale d'ions, à l'état gazeux, à partir de l'échantillon. La Figure II.4 résume les différents composants nécessaires au fonctionnement d'un spectromètre de masse.

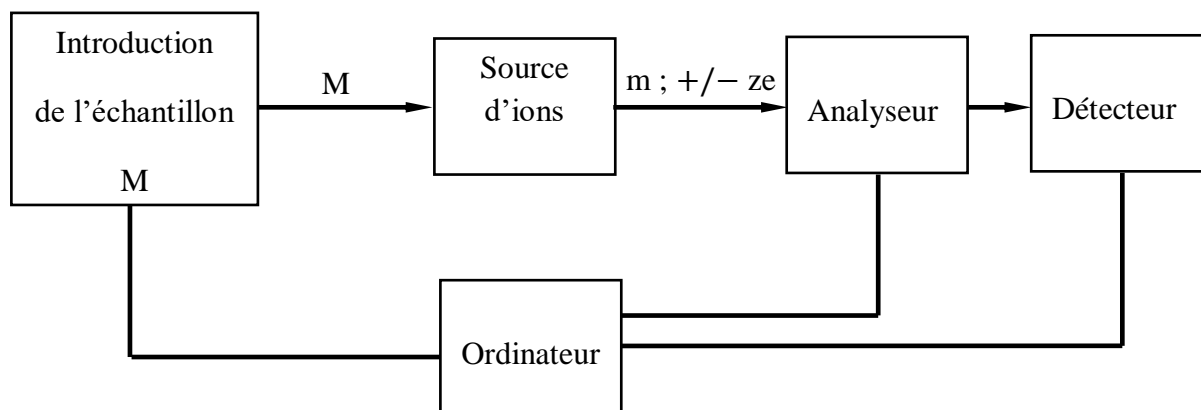


Figure II.4 : Éléments constitutifs d'un spectromètre de masse.

L'appareil étant couplé à une Chromatographie Liquide Haute Performance, l'introduction de la solution dans le spectromètre se fait par pulvérisation, à l'aide d'un gaz dit de nébulisation, introduit par l'intermédiaire d'un tube capillaire. Le mode d'ionisation utilisé est un mode Electronébulisation (*ESI*, *Electrospray ionization*) qui permet d'observer des molécules relativement fragiles en phase gazeuse. Ce mode est schématisé sur la Figure II.5 ci-dessous.

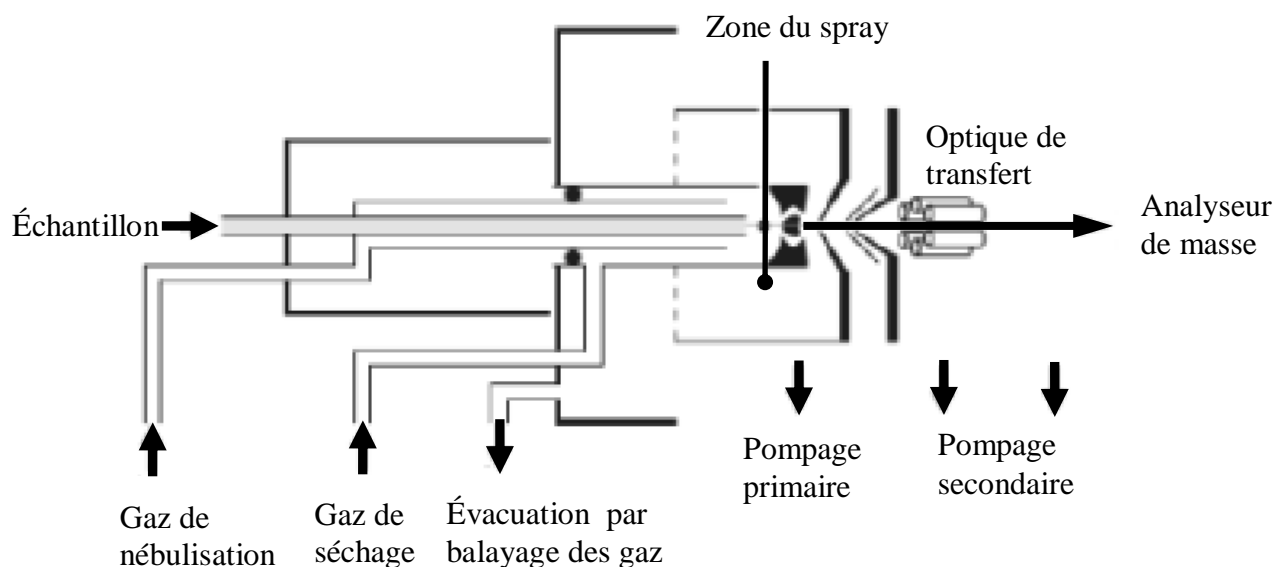


Figure II.5 : Ionisation par Electronébulisation (*ESI*).

Le soluté à analyser pénètre dans la source *via* un capillaire métallique. Un champ électrique de 2000 à 4000 volts est établi entre le capillaire et une électrode annulaire. Ce champ électrique intense charge négativement les gouttelettes de liquide qui se forment à la sortie du

capillaire. Le solvant contenu dans les gouttelettes est évaporé par collision avec un gaz inerte (généralement l'azote, à une pression ≈ 1 Pa et un débit ≈ 100 mL.min⁻¹). Au fur et à mesure de l'évaporation, les gouttelettes se scindent en gouttelettes de plus petites tailles, ce processus peut conduire à la formation d'ions totalement désolvatés, éventuellement multiplement chargés.

En ce qui concerne les paramètres chromatographiques, la séparation des produits a été réalisée en phase inverse sur une colonne *Kinetex*TM C18, 100 mm×2,1 mm×2,6 μ m. L'élution se fait avec un mélange d'acétonitrile et d'eau acidifiée avec l'acide formique (0,5%) en mode gradient. Le gradient d'élution commence avec 5% d'acétonitrile et atteint 95% en 15 min linéairement. Le débit est de 0,2 mL.min⁻¹. Les composés sont analysés en mode négatif.

Des expériences de spectrométrie de masse en tandem (MS/MS) ont été menées dans une cellule de collision sous une pression d'argon de 1 bar. Une énergie de collision de 20 eV a été utilisée. Les analyses de MS ont été effectuées sur des solutions de CT (5×10^{-5} M) qui ont subi une conversion jusqu'à 30%. Les chromatogrammes sont traités avec le logiciel *MassLynx* (version 4.1).

V.2.3- Spectroscopie laser nanoseconde (analyse par photolyse laser flash)

Les mécanismes réactionnels du composé étudié ont été affinés par photolyse laser nanoseconde. La technique permet de détecter les espèces transitoires de courte durée de vie, de l'ordre de la nano à la microseconde, produites par irradiation du composé étudié. Ce transitoire peut être un radical, un ion radical, une molécule à l'état excité, un électron hydraté ou autre espèce.

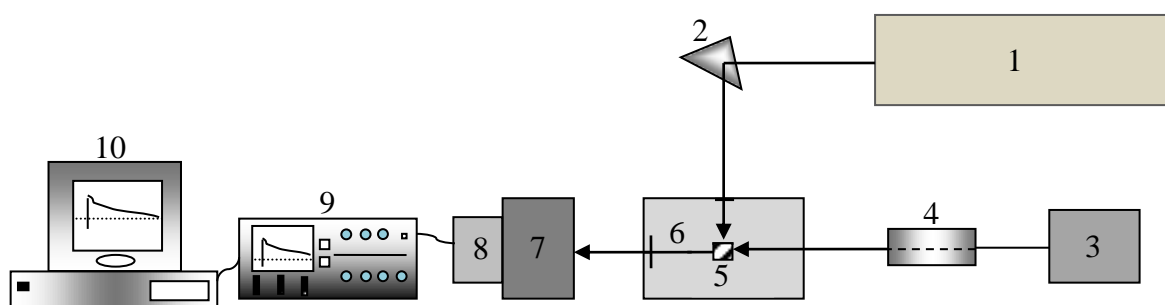
La technique consiste à perturber le système étudié par excitation lumineuse brève et intense ; Brève, pour avoir accès à un domaine d'analyse court ; Intense, pour peupler les états excités intervenant dans le mécanisme en concentration suffisante pour être détectés par absorption UV-Visible. Après l'excitation, on suit l'évolution du système vers un retour à l'état initial ou vers un nouvel état d'équilibre en mesurant l'absorbance des transitoires générés à la fin du pulse. Ceci nous permet ainsi d'effectuer des mesures cinétiques et spectroscopiques à l'échelle de temps de la réaction élémentaire.

Les études de cinétique rapide ont été réalisées à l'aide d'un ensemble *Applied Photophysics, de type LKS 60*. L'appareil est couplé à un spectrophotomètre qui enregistre l'absorbance des transitoires générés pour une longueur d'onde. En balayant la longueur d'onde de mesure, la technique permet de tracer le spectre d'absorption des espèces transitoires. On peut aussi mesurer la constante de vitesse de désactivation des espèces générées. Cette constante de

vitesse de désactivation dépend du milieu qui entoure le transitoire et de sa réactivité avec les molécules en solution.

La solution est introduite dans une cellule (cuve en quartz, de section carrée, de 1 cm de côté) et irradiée par une excitation laser pulsée d'une durée de 9 ns. Le composé est excité à l'aide de la quatrième harmonique du laser à 266 nm. Le laser est un *Quanta-Ray GCR 130-1 Nd : YAG de Spectra Physics*. Les absorptions transitoires ont été mesurées avec un système de détection constitué d'une lampe xénon pulsée, de 150 W, permettant de lire les densités optiques immédiatement après l'excitation par le laser. La lumière d'analyse traverse la cellule perpendiculairement au faisceau d'excitation afin d'éviter toute perturbation par ce dernier. Le signal polychromatique passe ensuite dans un monochromateur permettant de sélectionner la longueur d'onde d'analyse. Ce dernier passe dans un photomultiplicateur (*type R928*) pour mesurer l'intensité lumineuse transmise par la solution avant et après le flash. Pour chaque longueur d'onde, les variations de l'absorbance au cours du temps sont enregistrées sur un oscilloscope qui transmet le signal numérisé à un système informatique incorporé permettant ainsi de traiter les données. Un module permet de gérer l'ouverture/fermeture des trappes permettant l'excitation par le laser et la lecture de l'absorption (voir Figure II.6).

Notons que l'oxygène désactive certains transitoires et sa présence dans certains cas est indésirable. Si la situation l'exige, une désoxygénation des solutions avec un flux d'argon pendant l'expérience est effectuée. Les expériences en l'absence d'oxygène ont été effectuées dans une cellule équipée d'une valve, la cellule ayant été fermée juste avant l'excitation. Pour des expériences en milieu saturé d'argon, les solutions ont été renouvelées après 3 éclairs.



1- laser ou (rayons α , β , γ ou ions accélérés), 2- prisme, 3- lampe Xénon, 4- pulseur, 5- échantillon dans une cuve fluorescente en quartz, 6- module à trappes d'entrée/sortie, 7- monochromateur, 8- photomultiplicateur, 9- oscilloscope, 10- système d'exploitation.

Figure II.6 : Schéma de principe de l'appareillage de cinétique rapide.

Préalablement à toute analyse, les valeurs S_0 d'intensité correspondant au 0% transmission (absorbance toutes trappes fermées), et S_{100} correspondant au 100% transmission (absorbance de l'échantillon sans excitation laser) sont enregistrées. Les variations de la transmission optique peuvent être ainsi converties en variation de l'absorbance ΔA_t , à un instant t donné par :

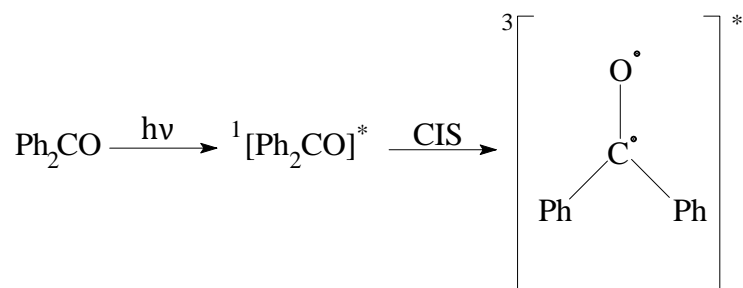
$$\Delta A_t = \log [(S_{100} - S_0) / (S_t - S_0)]$$

Où S_t représente la valeur du signal à un instant t après excitation.

Si l'absorbance est due à une seule espèce, les variations de l'absorbance en fonction du temps nous renseignent sur les variations de la concentration de cette espèce au cours du temps. Elles permettent en effet d'en définir les propriétés cinétiques, comme la vitesse de formation ou de disparition. En modifiant la longueur d'onde et en répétant l'expérience, on peut déterminer, point par point, le spectre d'absorption de l'espèce transitoire considérée, ce qui permet d'en définir les propriétés spectroscopiques. Si l'absorption est due à plusieurs espèces, il faut rechercher sur l'ensemble du domaine spectral accessible des zones où l'absorption d'une espèce particulière est prépondérante. Ceci permet d'en déterminer les propriétés cinétiques.

Des mesures quantitatives permettant de déterminer les produits $(\epsilon_\lambda \times \Phi)$, où ϵ_λ est le coefficient d'absorption molaire du transitoire à la longueur d'onde λ , et Φ , son rendement quantique de formation. Nous avons procédé par actinométrie chimique, c'ad par comparaison avec la photolyse d'un actinomètre chimique pour lequel on connaît $(\epsilon_\lambda \times \Phi)$. La solution de l'actinomètre doit présenter, à la longueur d'onde d'irradiation, la même absorbance que la solution du composé à étudier. On mesure l'absorbance du transitoire de référence à différentes valeurs de E , énergie de l'impulsion laser. Celle-ci doit augmenter linéairement avec E et la pente est liée au produit $(\epsilon_\lambda \times \Phi)$ par une constante α : pente = $A/E = \alpha (\epsilon_\lambda \times \Phi)$ (Oliveros et al., 1991 ; Murasecco-Suardi et al., 1987). Le coefficient α ainsi déterminé va permettre de mesurer $(\epsilon_\lambda \times \Phi)$ pour le composé étudié à partir de la pente de la droite A/E .

Pour des irradiations à 266 nm, nous avons pris comme actinomètre chimique la benzophénone qui produit sous irradiation un triplet biradicalaire $^3[\text{Ph}_2 - \text{C}^\bullet - \text{O}^\bullet]^*$:

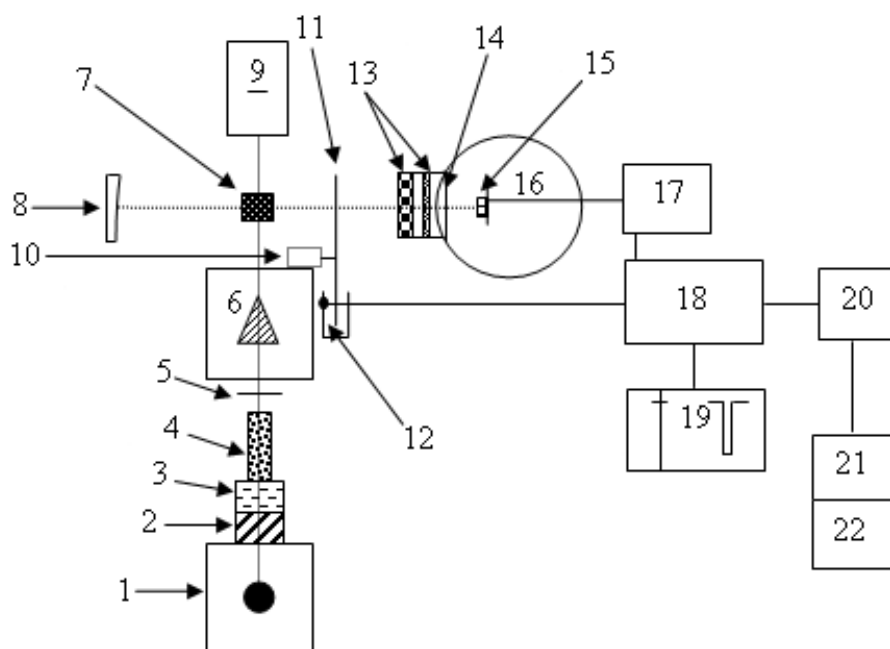


La formation de l'état excité triplet de la benzophénone peut être suivie à 525 nm. Le produit du rendement quantique de la formation du triplet de la benzophénone et son coefficient d'absorption molaire dans l'acétonitrile pur ($\epsilon_{525} \times \Phi$) à 525 nm est égal à $6500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Kuramochi et al., 2010).

VI- Mesure de la luminescence de l'oxygène singulet

La luminescence émise par l'oxygène singulet ($^1\text{O}_2$) au cours d'une excitation monochromatique continue d'un photosensibilisateur a été mesurée en utilisant un photomultiplicateur proche infrarouge (NIR) refroidi à $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ (Hamamatsu R5509 PMT). Une cellule en quartz de $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ contenant la solution est placée sur un banc optique et irradiée avec une lampe à arc de xénon/mercure (1 kW) à travers un condenseur, un filtre à eau (10 cm), une optique de focalisation et un monochromateur. La lumière émise de l'oxygène singulet a été recueillie avec un miroir (utilisé pour augmenter le flux photonique émis à la surface du détecteur) et filtrée à une fréquence de 11 Hz après avoir traversé une lentille de focalisation, et isolée par un filtre de coupure à 1000 nm et un filtre d'interférence (1270 nm). Le flux de photons de phosphorescence est collecté avec un angle de 90° par rapport au faisceau incident en utilisant un photomultiplicateur NIR et un amplificateur à verrouillage (Stanford Research Systems, modèle SR830 DSP). Les signaux de luminescence de l'oxygène singulet sont enregistrés en fonction du temps d'irradiation (pendant au moins 3 minutes), sur un traceur graphique et, via un multimètre sur un ordinateur. Un schéma de la configuration expérimentale est donné sur la Figure II.7. Pour chaque expérience, des séries de mesures alternant la référence (solution sans *quencher*) et l'échantillon ont été réalisées. Les mesures de luminescence d'oxygène sont faites avec des solutions d'absorbance identique aux longueurs d'onde d'excitation. Les spectres UV-Visibles ont été enregistrés par un spectrophotomètre avant et après l'irradiation. Les résultats sont la moyenne d'au moins deux séries de mesures avec une limite d'erreur inférieure à 3%. Les puissances rayonnantes incidentes W_0 (mW) aux longueurs d'onde d'irradiation (λ) (sans cellule) ont été mesurées à l'aide d'une thermopile (Laser Instrumentation, modèle 154), et les flux de photons incident relatif ont été calculés comme suit :

$$[P_0^{\text{sens}} / P_0^{\text{réf}} = W_0^{\text{sens}} \lambda^{\text{sens}} / W_0^{\text{réf}} \lambda^{\text{réf}}].$$



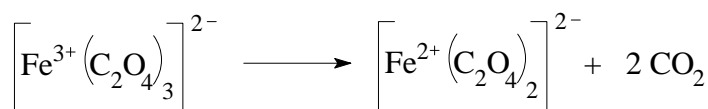
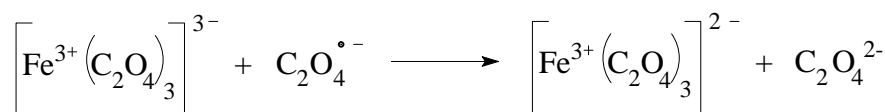
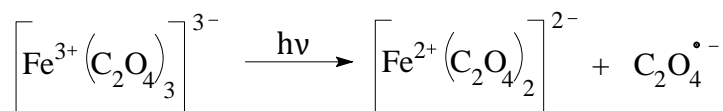
1-source de lumière ; 2- condensateur ; 3- filtre infrarouge ; 4- lentilles ; 5- obturateur ; 6- monochromateur ; 7- cellule d'échantillon ; 8- miroir ; 9- radiomètre ; 10- moteur ; 11- filtre ; 12- fréquence de référence diode ; 13- filtres ; 14- lentille ; 15- Gephodiode ; 16- Dewar ; 17- préamplificateur ; 18- amplificateur à verrouillage ; 19- traceur ; 20- voltmètre digital ; 21- ordinateur ; 22- imprimante.

Figure II.7 : Schéma du dispositif utilisé pour les mesures de luminescence dans le proche infra-rouge de l'oxygène singulet. (Oliveros et al., 1992)

VII- Actinométrie

Pour mesurer les flux de la lumière reçus par les réacteurs photochimiques nous avons utilisé un actinomètre chimique : le ferrioxalate de potassium.

Cette méthode est basée sur la phototransformation en milieu acide du ferrioxalate de potassium $K_3Fe(C_2O_4)_3$ (Calvert et pitts, 1996). Quand des solutions de ferrioxalate de potassium dans l'acide sulfurique sont irradiées dans la région 250-577 nm, il y a simultanément réduction du fer ferrique en fer ferreux et oxydation de l'ion oxalate en CO_2 (Rabeck, 1982).



Les ions ferreux sont facilement dosables par formation d'un complexe rouge avec l'*ortho*-phénanthroline dont le coefficient d'absorption molaire est égal à 11180 L.mol⁻¹.cm⁻¹ à 510 nm (Calvert et pitts, 1996).

Le ferrioxalate de potassium est un composé très sensible à la lumière. Il convient à la mesure de faibles nombre de photons absorbés : de 10¹⁴ à 10¹⁵ photons.cm⁻³. Nous avons donc utilisé cet actinomètre pour la mesure des flux photoniques dans les expériences conduites à la lumière monochromatique (Tratnyek et Hoigné, 1994). La concentration de ferrioxalate de potassium a été choisie en fonction de la longueur d'onde d'irradiation : 6×10⁻³ M pour les irradiations entre 320 nm et 425 nm.

L'actinomètre a un rendement quantique apparent supérieur à 1 car il se produit une réaction thermique secondaire de transformation du ferrioxalate.

La procédure de dosage est la suivante : une cellule en quartz de 1 cm de trajet optique est remplie par une solution de ferrioxalate de potassium puis irradiée pendant un temps t. Un volume V₁ de 2 mL de la solution irradiée est transféré dans une fiole de 5 mL, suivi de 1 mL de tampon acétate et 0,5 mL de 1,1-phénanthroline à 0,1%. Le volume est complété avec de l'eau à V₂ égal à 5 ml. Un blanc est préparé de la même manière mais en remplaçant la solution irradiée de ferrioxalate par 2 mL de solution non irradiée. Les solutions ainsi préparées sont bien agitées et laissées à l'obscurité pendant 1 heure avant la lecture de l'absorbance à 510 nm.

L'intensité de la lumière incidente I₀ est déterminée par la relation suivante :

$$I_0 = \frac{6,023 \times 10^{20} \times V_2 \times A_{510}}{V_1 \times \ell_{510} \times \varepsilon_{510} \times t \times \Phi_{\text{Fe(II)}} \times (1 - 10^{-A})} \text{ photon.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$$

avec : (ϵ_{510}) est le coefficient d'absorption molaire à 510 nm, égal à 11180 L.mol⁻¹.cm⁻¹, ($\Phi_{\text{Fe(II)}}$) est le rendement quantique de formation de Fe²⁺ connu avec précision entre 254 nm et 577 nm, (A) est la densité optique de la solution de ferrioxalate à la longueur d'irradiation (entre 254 nm et 400 nm, l'absorption est quasi-totale c'est-à-dire ($1-10^{-A}$) \approx 1) et (l_{510}) est le trajet optique à 510 nm.

Le flux photonique absorbé par la solution (I_a) est exprimé en (photon.cm⁻³.s⁻¹) et donné par l'équation suivante :

$$I_a = I_0 (1 - 10^{-A})$$

Avec (I_0) est le flux de photos incidents en (photons.cm⁻³.s⁻¹), déterminé au préalable par actinométrie chimique, (A) est la densité optique de la solution à la longueur d'onde d'irradiation, pour un trajet optique de 1 cm.

VIII- Calculs Théoriques

Les calculs de la *Théorie de la Fonctionnelle de la Densité* (DFT, *Density Functional Theory*) ont été effectués avec la série Gaussienne des programmes (**Frisch et al., 2010**) pour étudier les propriétés optiques des espèces d'hydroxychlorothalonil (OHCT). Les molécules ont été optimisées au niveau PBEPBE/6- 31G (d,p) et les énergies de l'état excité singulet ont été obtenues à partir des calculs (DFT) en fonction du temps (TD-DFT) avec l'ensemble fonctionnel de base. Le PBEPBE fonctionnel a été choisi car les spectres d'absorption électroniques expérimentaux sont bien reproduits avec cette méthode. Ce bon accord a été atteint de manière cohérente pour plusieurs espèces d'intérêt environnemental dans le laboratoire de *l'Équipe Photochimie d'ICCF* au cours des dernières années. Les calculs qui incluaient la contribution implicite du solvant ont également été effectués avec le Modèle de Continuum Polarisable (PCM) et l'acétonitrile comme solvant. Dans ce cas, les molécules ont été totalement optimisées dans le domaine du solvant. Cependant, ces calculs n'ont pas amélioré les résultats de manière significative et le solvant n'a pas été inclus dans ce travail.

CHAPITRE III

Phototransformation Directe du Chlorothalonil en Milieu Aqueux

De nombreuses publications rapportent sur la phototransformation du chlorothalonil (CT) dans différents compartiments de l'environnement. Cependant, ces études concernent essentiellement les temps de demi-vie de la molécule et la nature des photoproduits. Aucune étude mécanistique n'a été jusqu'à présent réalisée. Notre objectif a été l'étude du mécanisme de la phototransformation directe de CT en milieu aqueux, sous excitation continue (simulant la lumière solaire) et intermittente (spectroscopie résolue en temps). Toutefois, le recours à un co-solvant a été rendu indispensable pour la solubilisation de CT. Notre choix s'est porté sur l'acétonitrile, un solvant relativement inerte. Un comportement atypique a été mis en évidence, avec des résultats saisissants, révélant à la fois une influence majeure de tous les composants du milieu (eau, acétonitrile et oxygène moléculaire), la formation d'espèces transitoires inhabituelles et, au final, la complexité et la singularité du comportement photochimique de ce composé.

Le suivi de la phototransformation du chlorothalonil en solution aqueuse a été réalisé par :

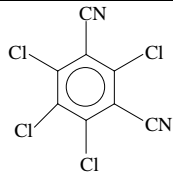
- Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible. Cette technique permet d'obtenir des renseignements globaux sur l'évolution de la solution sous irradiation.
- Chromatographie, permettant de connaître les cinétiques de disparition du produit de départ ainsi que les cinétiques d'apparition des photoproduits.

En raison de la faible solubilité du chlorothalonil, toutes les solutions utilisées pour les irradiations sont réalisées avec des mélanges acétonitrile/eau, tamponnés à pH = 7 par l'ajout de phosphates.

I- Propriétés physico-chimiques et spectrales du chlorothalonil

Le Chlorothalonil (CT) est une molécule de la famille chimique des Chlorobenzonitriles. Ses caractéristiques physicochimiques sont rassemblées dans le Tableau III.1. En raison de sa structure benzénique et de la nature de ses substituants (Cl et CN), la molécule est très faiblement soluble dans l'eau et présente ainsi une tendance négligeable à la lixiviation dans le sol (**Wu et al., 2002**). Comme l'indique sa constante élevée de K_{co} , il s'adsorbe fortement dans le sol et les sédiments (**Kawamoto et Urano, 1989**). Par conséquent, la contamination des eaux souterraines est minime. Enfin, ce fongicide a à la fois des valeurs faibles de la constante de Henry et la pression de vapeur. Son taux de volatilisation depuis l'eau, le sol sec et humide est généralement considéré comme négligeable (**Leistra Van Den Berg, 2007**).

Tableau III.1 : Propriétés physico-chimiques du chlorothalonil. (Web : spexeurope.com, 2016 ; David M. Whitacre, 2014 ; Donald Mackay, 2006 ; Robert Krieger, 2001)

Nom commun	Chlorothalonil
Nom chimique	1,3-dicyano-2,4,5,6-tétrachlorobenzène
Classe chimique	Chlorobenzonitrile
Formule brute	$C_8Cl_4N_2$
Formule développée	
Apparence physique	solide cristallin blanc/gris, inodore
Masse Molaire (g.mol⁻¹)	265,9
Solubilité dans l'eau à 25 °C (mg.L⁻¹)	0,6
Solubilité dans l'acétonitrile à 20 °C (mg.L⁻¹)	≥ 1000
Coefficient de distribution octanol/eau (log K_{ow})	2,88
Coefficient de partage carbone organique/eau (K_{co})	5
Constante de Henry (atm.m⁻³.mol)	$1,4 \times 10^{-7}$
Pression de vapeur à 25°C (mmHg)	$5,7 \times 10^{-7}$

Le spectre d'absorption UV-Visible de CT (2×10^{-5} M) dissout dans un mélange de 20% d'acétonitrile et 80% d'eau présente trois bandes d'absorption avec des maximums à 231, 313 et 324 nm, auxquelles correspondent des coefficients d'absorption molaire (ϵ) de $6,04 \times 10^4$, $1,80 \times 10^3$ et $2,17 \times 10^3$ $M^{-1} \cdot cm^{-1}$, respectivement (Figure III.1). Le spectre d'absorption de CT dans le mélange binaire recouvre le spectre du rayonnement solaire et la molécule absorbe bien au-delà de 300 nm, indiquant que CT est susceptible de subir une photodégradation sous excitation directe.

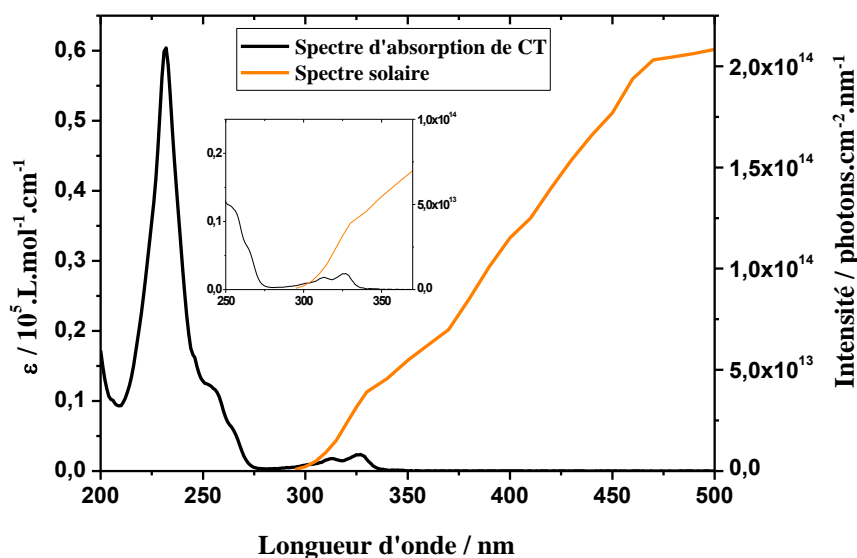


Figure III.1 : Domaine de recouvrement du spectre d'absorption UV-Visible de CT (2×10^{-5} M) dans le mélange acétonitrile/eau (20:80, % v/v) tamponnée à pH 7, avec le spectre solaire.

Aucun effet sur le spectre d'absorption de CT n'a été observé lorsque le pH a été varié dans le domaine 5 à 7. Pour un pH égal à 9, l'hydrolyse est un processus largement majoritaire dans la dégradation de CT en solution aqueuse. Lorsqu'une solution de CT, de pH = 7, correspondant aux conditions de notre étude photochimique, a été stockée dans le noir, CT s'est révélé être stable, ce qui est en parfait accord avec les données de la littérature (Szalkowski et Stallard, 1977).

II- Irradiation continue du chlorothalonil en solution aqueuse

L'irradiation en lumière monochromatique, à 313 nm, d'une solution de CT (2×10^{-5} M) dans 20% ACN et 80% H₂O tamponnée à pH 7 et saturée d'argon, suivie par spectrophotométrie UV-Visible, a entraîné des changements d'absorbance, comme il est montré dans la Figure III.2.

En effet, tout au long de l'irradiation, d'importants changements sur le spectre d'absorption de la solution peuvent être notés :

- Une diminution de l'absorbance dans le domaine 230-265 nm, traduisant une diminution continue de CT.
- Une augmentation de l'absorbance, liée à la formation d'un ou plusieurs photoproduits, apparaît entre 200 nm et 225 nm et entre 270 nm et 400 nm.

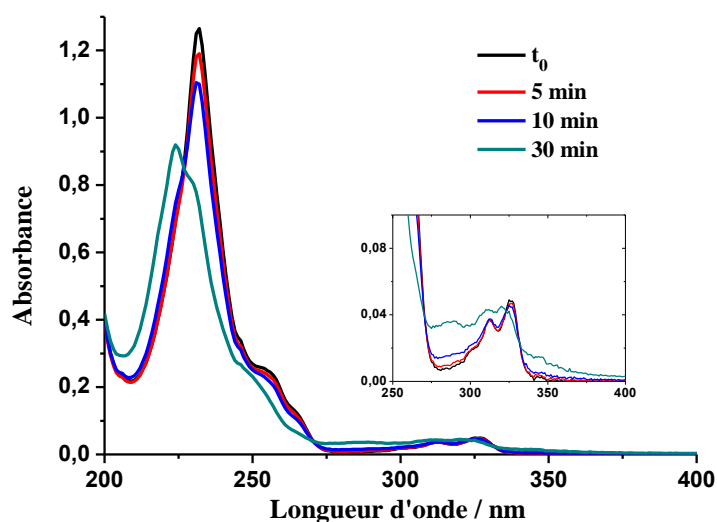


Figure III.2 : Évolution du spectre d'absorption d'une solution de CT (2×10^{-5} M) dans le mélange acétonitrile/eau (20:80, % v/v), de pH 7, irradiée à 313 nm, en milieu saturé d'argon.

II.1- Étude cinétique de la photodégradation du chlorothalonil en solution aqueuse

II.1.1- Milieu aéré

Afin de vérifier la possibilité d'une photodégradation par la lumière solaire, une étude de la photodégradation du chlorothalonil (2×10^{-5} M) dissous dans un mélange 20%/80% acétonitrile/eau et tamponné par des solutions phosphates à pH 7, a été réalisée en milieu saturé d'air sous lumière polychromatique (300-450) nm, sur une durée de 20 heures. La cinétique de disparition de CT, suivie par HPLC, est rapportée sur la Figure III.3. La courbe obtenue est atypique, dans la mesure où elle est lente au début et s'accélère par la suite. Ainsi, après 2 heures d'irradiation, la perte de CT est difficilement mesurable alors qu'après 4 et 8 heures, 6 et 15% de CT ont disparu respectivement. Il y a manifestement un effet d'auto-accélération, provoquée probablement par un photoproduit, comme nous le confirmerons dans le paragraphe II.1.3. Un tel

effet, n'a jamais été mentionné dans la littérature sauf par (Kawamura et al., 1977) qui a irradié CT dans le benzène.

Nous observons une dégradation de 80% de CT après environ 20 heures d'irradiation.

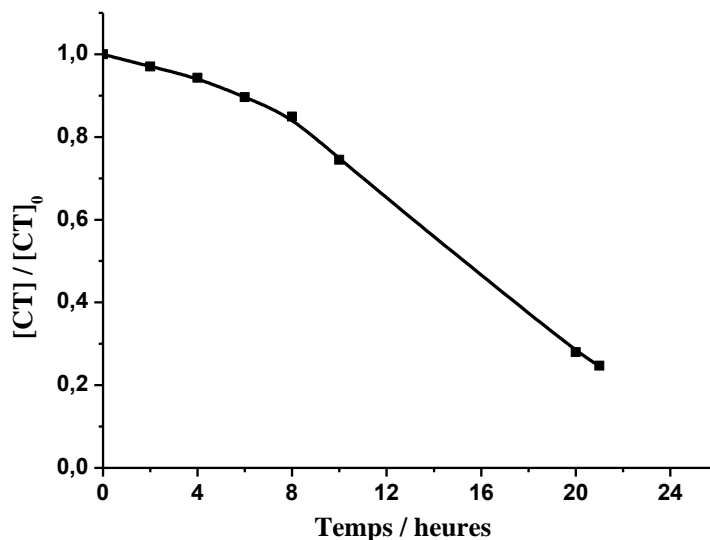


Figure III.3 : Cinétique de disparition de CT (2×10^{-5} M) dans le mélange acétonitrile/eau (20:80, % v/v), tamponnés à pH = 7, milieu aéré, lumière polychromatique (300-450) nm, (Intensité du flux photonique absorbée, $I_a = 1,7 \times 10^7$ E.L⁻¹.s⁻¹).

- Minéraux électrolytes

Nous ne pouvons exclure, à priori, l'intervention d'autres composés dans le phénomène d'auto-accelération. Ainsi, les phosphates, utilisés pour tamponner la solution, pourraient affectés la cinétique

Pour écarter cette éventualité, nous avons irradié une solution non tamponnée (pH libre, initialement égal à 6,8) de CT dans les mêmes conditions expérimentales précédentes. Nous observons sur la Figure III.4 que les phosphates n'ont pas d'effet significatif sur la disparition de CT et le phénomène d'auto-accelération est toujours présent.

Des essais en présence simultanée d'ions chlorures (Cl⁻) (§ II.5) et hypochlorites (ClO⁻) (formation hypothétique) qui peuvent se former en cours de réaction, ajoutés en concentration de 5×10^{-5} M chacun, ont également été conduites. Comme pour les phosphates, ces ions n'ont pas montré d'effet significatif sur la cinétique de CT (Figure III.5).

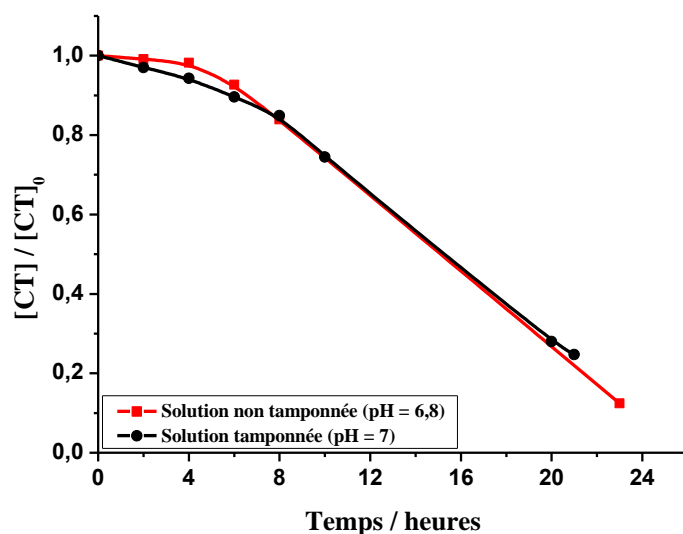


Figure III.4 : Effet des phosphates sur la cinétique de disparition de CT (2×10^{-5} M) dans le mélange acétonitrile/eau (20:80, % v/v), pH = 6,8, milieu aéré, lumière polychromatique, (Intensité du flux photonique absorbée, $I_a = 1,7 \times 10^{-7}$ E.L⁻¹.s⁻¹).

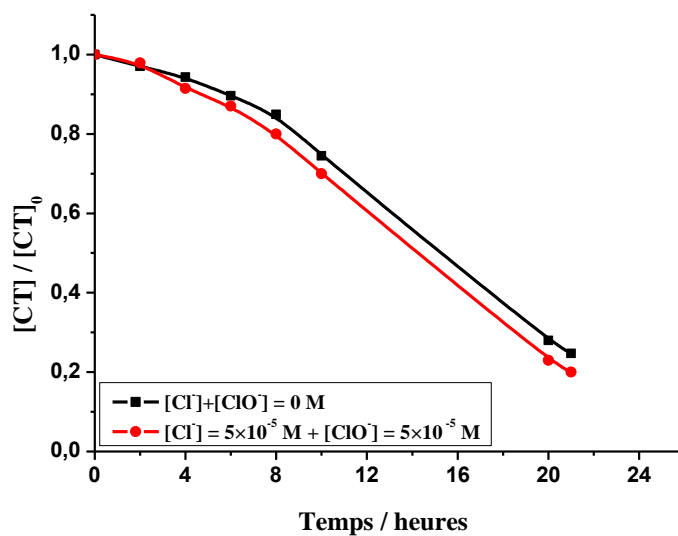


Figure III.5 : Effet des ions chlorures et hypochlorites sur la cinétique de disparition de CT (2×10^{-5} M) dans le mélange acétonitrile/eau (20:80, % v/v), pH = 7, milieu aéré, lumière polychromatique, (Intensité du flux photonique absorbée, $I_a = 1,7 \times 10^{-7}$ E.L⁻¹.s⁻¹).

II.1.2- Effet de l'oxygène

Une étude de la photodégradation du chlorothalonil (2×10^{-5} M) dissous dans un mélange de 20%/80% acétonitrile/eau à pH 7 (solution tamponnée), a été réalisée en milieu saturé d'argon par excitation à 313 nm, sur une durée de 30 minutes. La cinétique de disparition de CT, suivie par HPLC, est rapportée sur la Figure III.6. Elle montre une disparition avec le même phénomène d'auto-accélération que nous avons observé précédemment en milieu aéré.

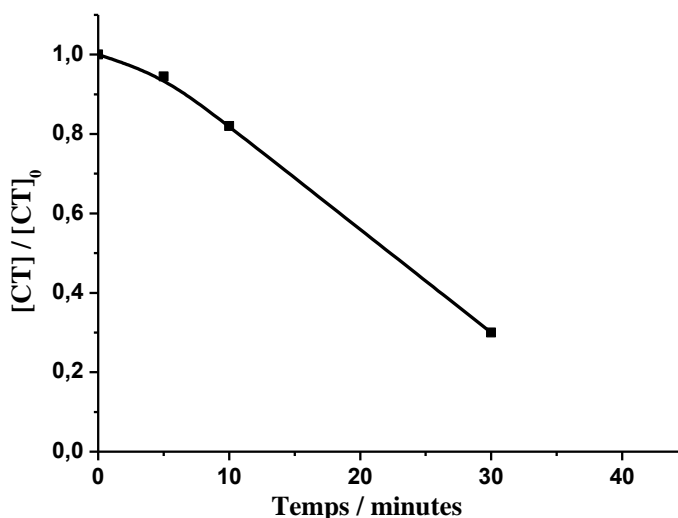


Figure III.6 : Cinétique de disparition de CT (2×10^{-5} M) dans le mélange acétonitrile/eau (20:80, % v/v), pH = 7, milieu saturé d'argon, lumière monochromatique ($\lambda_{\text{irradiation}} = 313$ nm), (Intensité du flux photonique absorbée, $I_a = 8,8 \times 10^{-8}$ E.L⁻¹.s⁻¹).

La décroissance obtenue en irradiant le CT dans une solution désoxygénée est plus rapide que dans un milieu aéré. Le CT est converti de 18% après 10 minutes d'irradiation en milieu saturé d'argon tandis qu'en milieu saturé en air, le taux de conversion était de 15% après 480 minutes. En tenant compte du fait que l'intensité du flux photonique absorbée par CT (I_a) est deux fois plus élevée dans le précédent cas, la photolyse est ~ 110 fois plus rapide dans le milieu désoxygéné que dans le milieu saturé d'air.

Rappelons que l'absence de volatilisation de CT, en particulier sous le bullage d'argon, a été vérifiée en surveillant le spectre d'absorption UV-Visible avant et après le bullage.

II.1.3- Origine du phénomène d'auto-accélération

Généralement le phénomène d'auto-accélération est observé lorsque la réaction est renforcée par un photoproduit. En effet, il arrive, dans de rares cas, qu'un produit issu de la photodégradation du substrat accélère la transformation de ce dernier, en générant une voie nouvelle de dégradation, généralement la photosensibilisation, accélérant ainsi la réaction.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons comparé, dans les mêmes conditions expérimentales, le taux de dégradation de deux solutions de CT après 5 minutes d'irradiation, la première contenant uniquement CT et la deuxième renfermant, en plus, des produits de la photodégradation de CT.

Pour cela, nous avons irradié une solution de CT (2×10^{-5} M) dissous dans 20%/80% acétonitrile/eau pendant 30 minutes. Le taux de conversion était de 70%. En ce point, la solution renfermait CT en concentration résiduelle de ($0,6 \times 10^{-5}$ M) et une grande quantité de photoproduits. À 1 mL d'une solution fraîche de CT ($4,8 \times 10^{-5}$ M), nous avons rajouté 2 mL de cette dernière. La solution résultante (solution A du Tableau III.2), renfermant CT (2×10^{-5} M) et ses photoproduits, a été soumise à irradiation dans les mêmes conditions qu'une solution de CT pur (2×10^{-5} M ; solution B du Tableau III.2).

Les taux de conversion étaient de 25,7% pour la solution A et de 5,5% pour la solution C. A partir de ces résultats, nous pouvons affirmer qu'un ou plusieurs photoproduits accélèrent de façon significative la disparition de CT et sont responsables de l'effet d'auto-accélération. Cependant, nous montrerons que cette accélération n'est pas due à une photosensibilisation, mais à une désactivation du triplet, avec production d'une espèce réactive.

Notons que pour réduire le temps des essais, toutes les solutions ont été désoxygénées.

Tableau III.2 : Taux de conversion des solutions de CT dissoutes dans le mélange acétonitrile/eau (20:80, % v/v), tamponnées à pH 7, irradiées en lumière monochromatique ($\lambda_{\text{irradiation}} = 313 \text{ nm}$) et désoxygénées par l'argon.

Solution	[CT]₀ (M)	Additifs	Temps d'irradiation (minutes)	Taux de conversion (%)
Solution B	2×10^{-5}	Sans photoproduits	5	25,7
Solution C	2×10^{-5}	Avec photoproduits	5	5,5

II.1.4- Effet de l'acétonitrile

Afin de vérifier la possibilité d'une influence de l'acétonitrile sur la cinétique, une étude de la photodégradation du chlorothalonil dissous dans deux mélanges d'acétonitrile/eau différent par les pourcentages respectifs des deux solvants, a été réalisée dans les mêmes conditions, en l'occurrence la concentration initiale (2×10^{-5} M), le degré d'oxygénation (milieu saturé d'air) et l'irradiation (lumière polychromatique). Les résultats sont présentés sur la Figure III.7. Les deux courbes sont quasiment confondues, indiquant que le taux d'acétonitrile dans le solvant mixte n'influe nullement sur la cinétique.

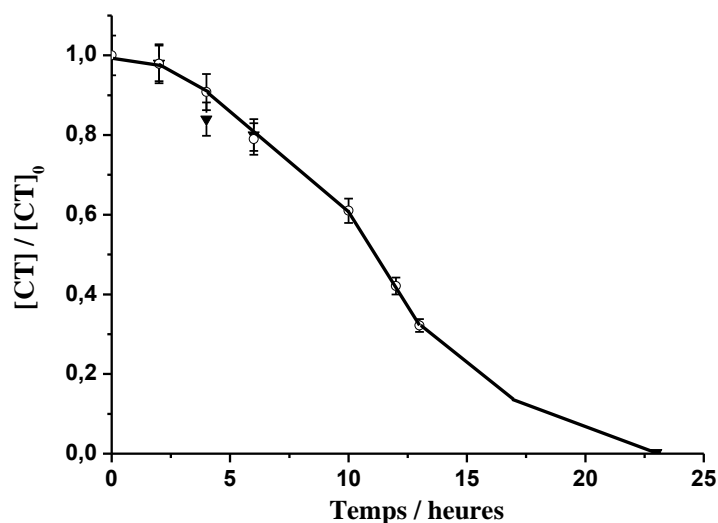


Figure III.7 : Effet d'une variation du % d'acétonitrile sur la cinétique de disparition de CT, pH 7, milieu aéré, lumière polychromatique. $[CT]_0 = 2 \times 10^{-5}$ M, ○ 20% ACN/80% H₂O ; ▼ 50% ACN/50% H₂O.

La même expérience a été répétée en milieu désoxygéné, à 313 nm. Le Tableau III.3, donne le temps nécessaire pour convertir 20% de CT (t_{20}) pour différents pourcentages d'acétonitrile. Ce temps est compris entre 8 et 20 minutes quelque soit le pourcentage d'acétonitrile. Nous observons que l'augmentation du pourcentage d'acétonitrile diminue t_{20} , ce qui veut dire en définitive qu'il augmente la vitesse de photolyse. Ce dernier s'élève à $0,05 \times 10^{-6}$ M.mn⁻¹ pour la solution à 10% d'acétonitrile et à $0,4 \times 10^{-6}$ M.min⁻¹ pour la solution à 20% d'acétonitrile. Contrairement au milieu aéré, l'acétonitrile accélère nettement la cinétique de dégradation, mais son influence semble s'estomper pour les fractions élevées.

Tableau III.3 : Temps d'irradiation nécessaire (t_{20}) pour transformer 20% de CT en milieu désoxygéné. ($\lambda_{irradiation} = 313 \text{ nm}$, $\text{pH} = 7$)

Acétonitrile (%)	[CT] ₀ (M)	t_{20} (minutes)	Vitesse initiale de disparition (M.mn ⁻¹)
5	$0,5 \times 10^{-5}$	20 ± 2	$0,05 \times 10^{-6}$
10	$0,5 \times 10^{-5}$	20 ± 2	$0,05 \times 10^{-6}$
20	$2,0 \times 10^{-5}$	10 ± 2	$0,40 \times 10^{-6}$
50	$2,0 \times 10^{-5}$	8 ± 2	$0,50 \times 10^{-6}$

II.1.5- Conclusion

A partir des résultats précédents, on peut tirer les conclusions suivantes :

- L'effet d'inhibition drastique de l'oxygène oriente vers l'implication des états excités triplets de CT dans la réaction (voir le § III).
- La disparition auto-accélérée montre que de nouveaux processus menant à la consommation de CT se produisent au cours de la réaction.
- L'acétonitrile semble être impliqué dans le processus photolytique en milieu désoxygéné.

II.2- Étude analytique de la photodégradation du chlorothalonil

Plusieurs photoproduits ont été détectés dont la nature et la distribution dépendent des conditions expérimentales. Leur identification a été réalisée en utilisant les techniques HPLC/UV, HPLC/MS et HPLC/MS/MS.

II.2.1- Milieu aéré

Trois photoproduits majeurs sont visibles sur le chromatogramme HPLC d'une solution de CT [2×10^{-5} M, 20%/80% acétonitrile/eau, $\text{pH} = 7$, ouverte à l'atmosphère (donc saturée d'air)], irradiée pendant 8 heures en lumière polychromatique (Figure III.8).

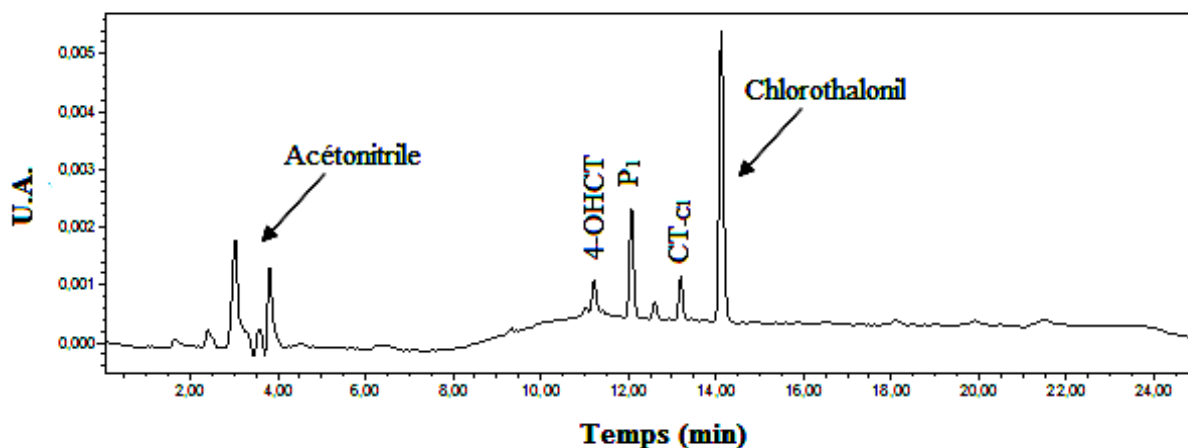


Figure III.8 : Chromatogramme HPLC d'une solution saturée d'air de CT (2×10^{-5} M) dans l'acétonitrile/eau (20:80, % v/v) à pH 7, en lumière polychromatique (300-450 nm).

- Photoproduit CT_{-Cl} ($t_r = 13,23$ min)

Le photoproduit, désigné par (CT_{-Cl}) dans ce qui suit, a été identifié comme étant le trichloro-1,3-dicyanobenzène, en se basant sur le spectre d'absorption et le temps de rétention. La formation de CT_{-Cl} a déjà été mentionnée par plusieurs auteurs (Monadjemi et al, 2011 ; Kown et al., 2006 ; Sakkas et al., 2002 ; Park et al., 2002 ; Penuela et al., 1998 ; Giumanini et al., 1989 ; Sato et al., 1987). Les données chromatographiques rapportées par ces auteurs, concordent avec les nôtres, confirmant la structure de CT_{-Cl}.

Il a été formé par déchloration réductive du noyau benzénique (substitution de Cl par H). Son spectre d'absorption est très similaire à celui de CT avec des maximums à 225, 315 et 320 nm, ce qui indique qu'il n'y a pas eu adjonction de groupe auxochrome (Figure III.9).

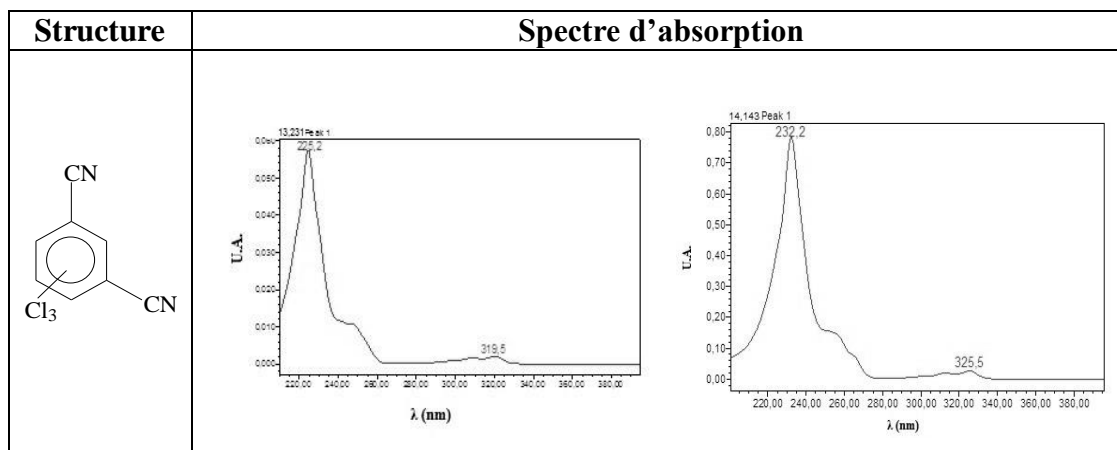


Figure III.9 : Structure de (CT-cl) ; photoproduit de substitution de Cl par H : trichloro-1,3-dicyanobenzène et Spectres d'absorption UV-Visible, obtenus par HPLC à barrette de diodes. À gauche : Photoproduit (CT-cl ; $t_r = 13,23$ min) ; à droite CT ($t_r = 14,14$ min).

- **Photoproduit 4-OHCT ($t_r = 11,13$ min)**

Deux autres photoproduits ont été détectés et identifiés en milieu aéré. Les données spectrales obtenues sur l'un de ces deux photoproduits montrent qu'il est issu de la substitution de l'atome Cl en position 4 du cycle par un groupement OH (Figure III.10). En conséquence, nous l'avons nommé (4-OHCT) dans ce qui suit.

Ainsi, le spectre de masse de (4-OHCT) indique que le composé a perdu un atome Cl et gagné un atome O et un atome H. La présence de trois atomes Cl donne lieu aux pics moléculaires $[M-H]^-$ suivants : 245 (trois isotopes Cl 35), 247 (deux isotopes Cl 35 + un isotope Cl 37), 249 (un isotope Cl 35 + deux isotopes Cl 37) et 251 (trois isotopes Cl 37). Le rapport des intensités des pics est caractéristique d'un composé renfermant trois atomes de chlore.

L'analyse des fragments par HPLC/MS/MS montre que 4-OHCT perd (Cl ; Cl + CO et 2Cl)

Le 4-OHCT présente un spectre UV très différent de celui de CT, avec trois maximums à 243, 294 et 347, montrant ainsi que la présence du groupement OH sur le cycle, modifie considérablement l'absorption du composé, comme il est attendu d'un groupe auxochrome. Par contre, l'allure de son spectre UV-Visible est très proche de celle du 4-hydroxychlorothalonil (4-OHCT), produit étalon commercial (Figure III.10) : les deux spectres présentent une bande intense et relativement étroite vers 240 nm et une deuxième bande de même largeur que la précédente mais environ deux fois moins intense vers 290 nm. Le très léger décalage des λ_{max} peut s'expliquer par le fait que les spectres ont été enregistrés dans des solvants de compositions légèrement différentes. La faible concentration de 4-OHCT dans la solution irradiée peut aussi altérer, dans une faible mesure, l'allure du spectre.

Sur le spectre de l'étalon, deux bandes sont visibles dans la région de l'UV-A. Elles sont de faibles intensités, présentent des maximums très proches et se recouvrent considérablement. Ces bandes semblent avoir fusionnées dans le spectre du photoproduit 4-OHCT (1,3-dicyano-4-hydroxy-2,5,6-trichlorobenzène), donnant une bande plus large et un maximum intermédiaire.

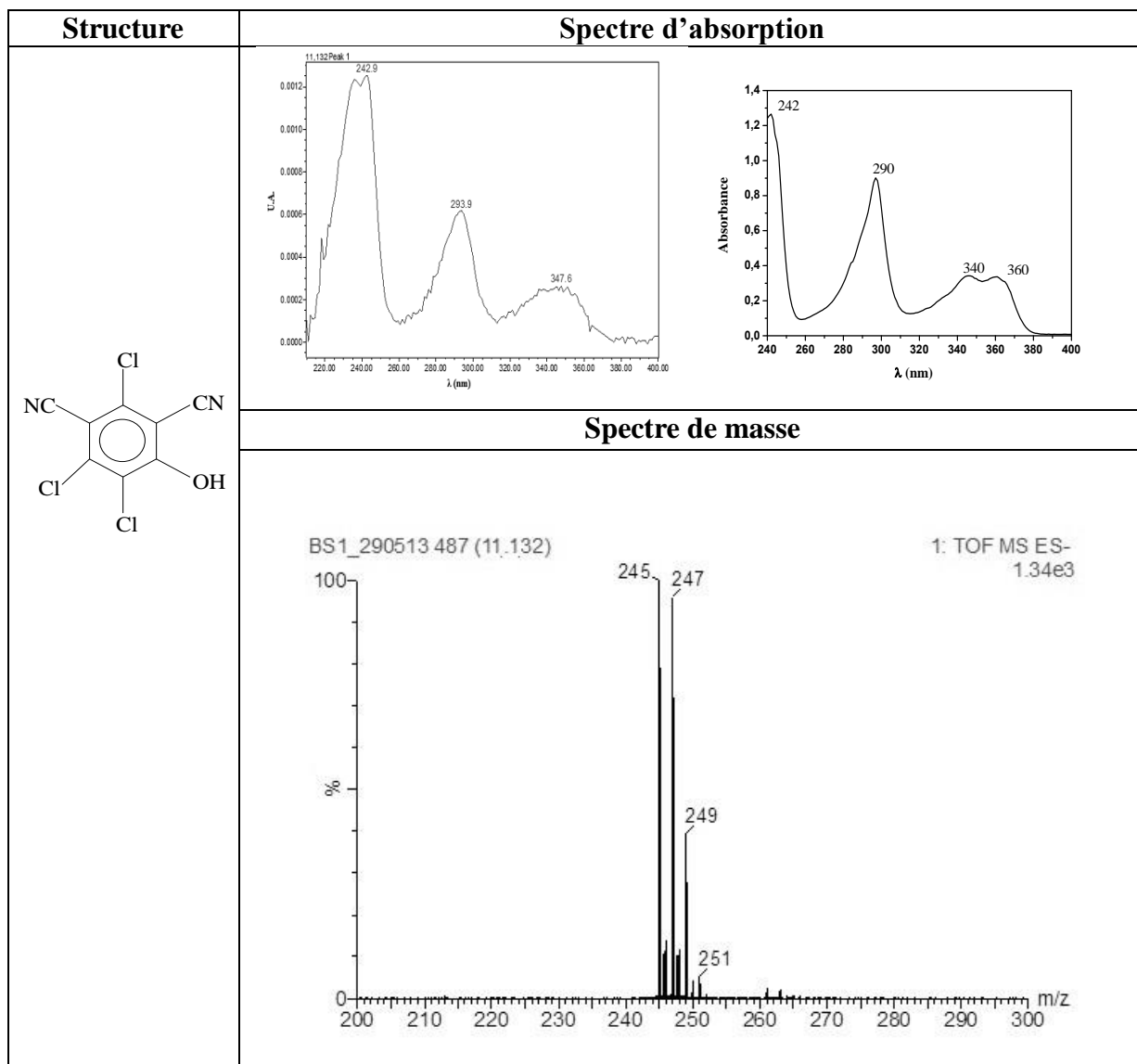


Figure III.10 : Structure de (4-OHCT), photoproduit de substitution de Cl en position 4 par O ; spectres d'absorption UV-Visible (À gauche : photoproduit attribué au (4-OHCT) ; à droite : 4-hydroxychlorothalonil (4-OHCT) étalon) et spectre de masse de (4-OHCT).

Par ailleurs, les calculs quantiques effectués (dont un résumé est présenté dans l'Annexe 2) orientent vers l'existence, à température ambiante, d'un équilibre dynamique entre deux conformères de 4-OHCT (Schéma III.1), ce qui expliquerait l'élargissement des bandes

d'absorption de 4-OHCT dans le spectre expérimental, en particulier l'apparition de l'épaulement à 285 nm et la naissance de deux bandes jumelles entre 340 et 360 nm.

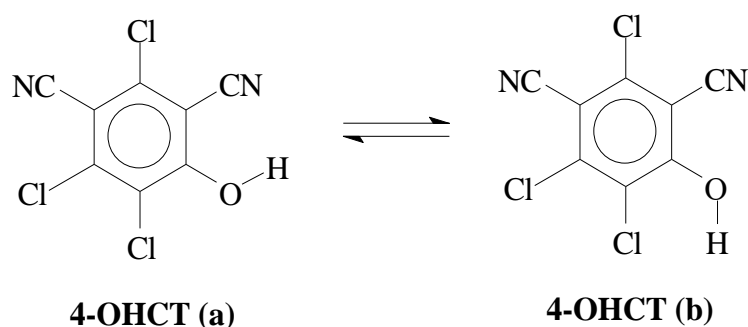


Schéma III.1 : Structures des conformères de 4-OHCT.

• **Photoproduit P₁ (t_r = 12,11 min)**

Le spectre de masse du photoproduit appelé (P₁) indique qu'il a perdu un atome Cl. En revanche, il a gagné deux atomes O et un atome H. Par conséquent, ce photoproduit, porte un atome d'oxygène supplémentaire par rapport au 4-OHCT, le reste des atomes constituant les deux molécules étant identiques par leur nature aussi bien que leur nombre.

La présence de trois atomes Cl donne lieu aux pics moléculaires [M-H]⁻ suivants : 261 (trois isotopes Cl 35), 263 (deux isotopes Cl 35 + un isotope Cl 37), 265 (un isotope Cl 35 + deux isotopes Cl 37) et 267 (trois isotopes Cl 37).

En HPLC/MS/MS, P₁ donne des fragments différents de ceux de 4-OHCT, perdant (Cl ; Cl + CO et Cl + 2CO).

La structure développée de P₁ n'a pu être fermement établie par le spectre de masse. La structure proposée dans la Figure III.11, correspondant au 1,3-dicyano-hydroxy-hypochlorite-dichlorobenzène, est conforme aux observations. Dans cette structure, on note qu'un atome Cl a été remplacé par OH tandis que l'atome O s'est intercalé entre un atome Cl et un carbone du cycle. Les positions des groupes OH et OCl sur le cycle n'ont pu être établies par LC-MS.

P₁ a également un spectre UV très différent de celui de CT, avec des maximums à 238, 266, 300 et 310 nm (Figure III.11), induit vraisemblablement par l'incorporation de OH.

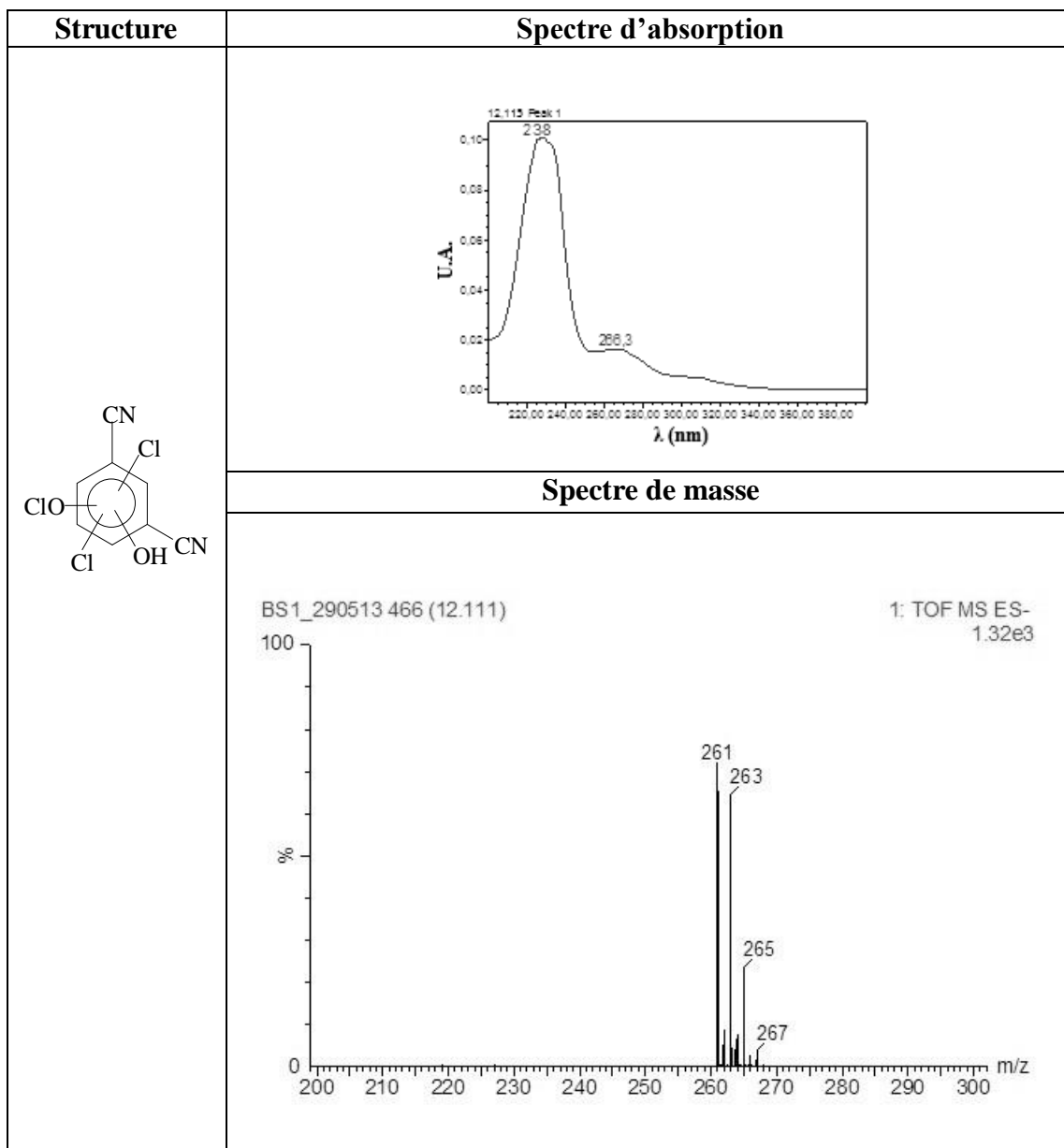


Figure III.11 : Structure développée proposée ; spectre d'absorption et spectre de masse du photoproduit P₁.

En surveillant l'évolution du spectre UV-Visible de la solution au cours de l'irradiation, on observe que des changements importants d'absorbance se produisent dans les intervalles [250 – 300] nm et [330 – 350] nm, confirmant l'apparition de produits portant des fonctions nouvelles, en plus de 4-OHCT (voir Figure III.12)

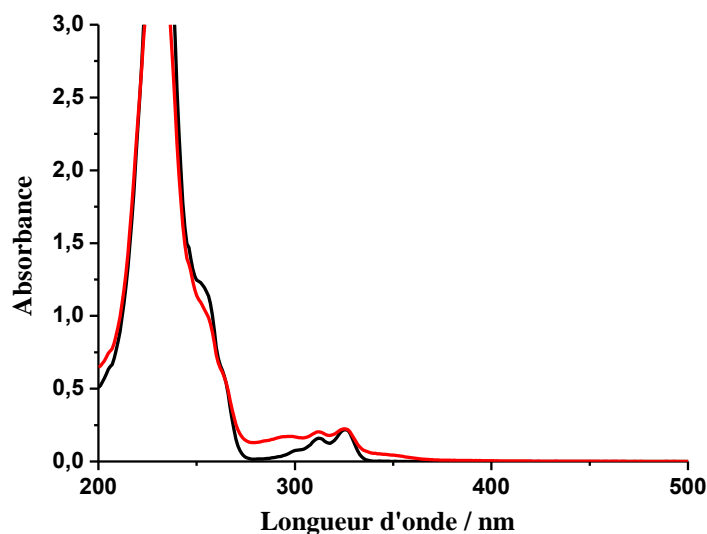


Figure III.12 : Spectre d'absorption d'une solution aérée de CT (2×10^{-5} M) dans le mélange acétonitrile/eau (50:50, % v/v), de pH 7, avant (ligne noir) et après (ligne rouge) l'irradiation polychromatique, avec un trajet optique de 5 cm.

II.2.2- Milieu désoxygéné

En milieu saturé d'argon, le chromatogramme obtenu après 10 min d'irradiation de CT (2×10^{-5} M, 20%/80% acétonitrile/eau, pH 7) à 313 nm, est présenté sur la Figure III.13 suivante.

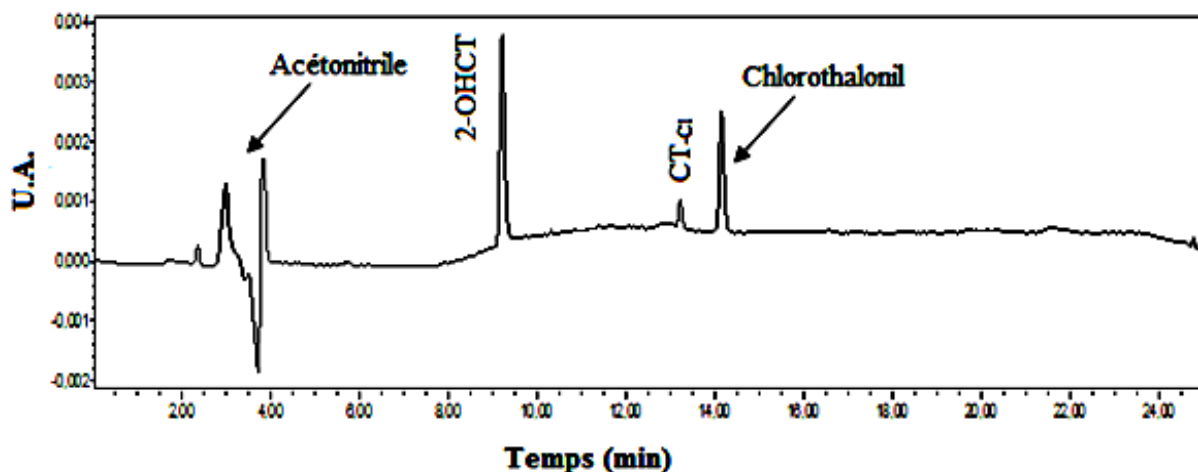


Figure III.13 : Chromatogramme HPLC d'une solution saturée d'argon de CT (2×10^{-5} M) dans l'acétonitrile/eau (20 :80, % v/v) à pH 7, en lumière monochromatique ($\lambda_{\text{irradiation}} = 313$ nm).

- **Formation de CT-Cl, absence de 4-OHCT et P₁**

On observe de nouveau la formation de CT-Cl, mais pas celle de 4-OHCT ni celle de P₁.

- **Photoproduit 2-OHCT (t_r = 9,22 min)**

Par contre, un photoproduit, non-observé en milieu aéré, fait son apparition. Sa masse molaire est identique à celle de 4-OHCT. Son spectre de masse présente les mêmes fragments que ceux de 4-OHCT. De même, son spectre UV ressemble de très près à celui de 4-OHCT, tant par les intensités que par les largeurs et les positions des trois bandes (maximums à 231, 288 et 346 nm, Figure III.14). Nous en avons déduit que ce composé est, vraisemblablement, un isomère de position du 4-OHCT.

Sur la base des calculs quantiques effectués par Pascal de Sainte-Claire, le théoricien de l'équipe, nous proposons l'isomère en position 2, en l'occurrence 2-OHCT (1,3-dicyano-2-hydroxy-4,5,6-trichlorobenzène) (voir Annexe 2 : calculs quantiques).

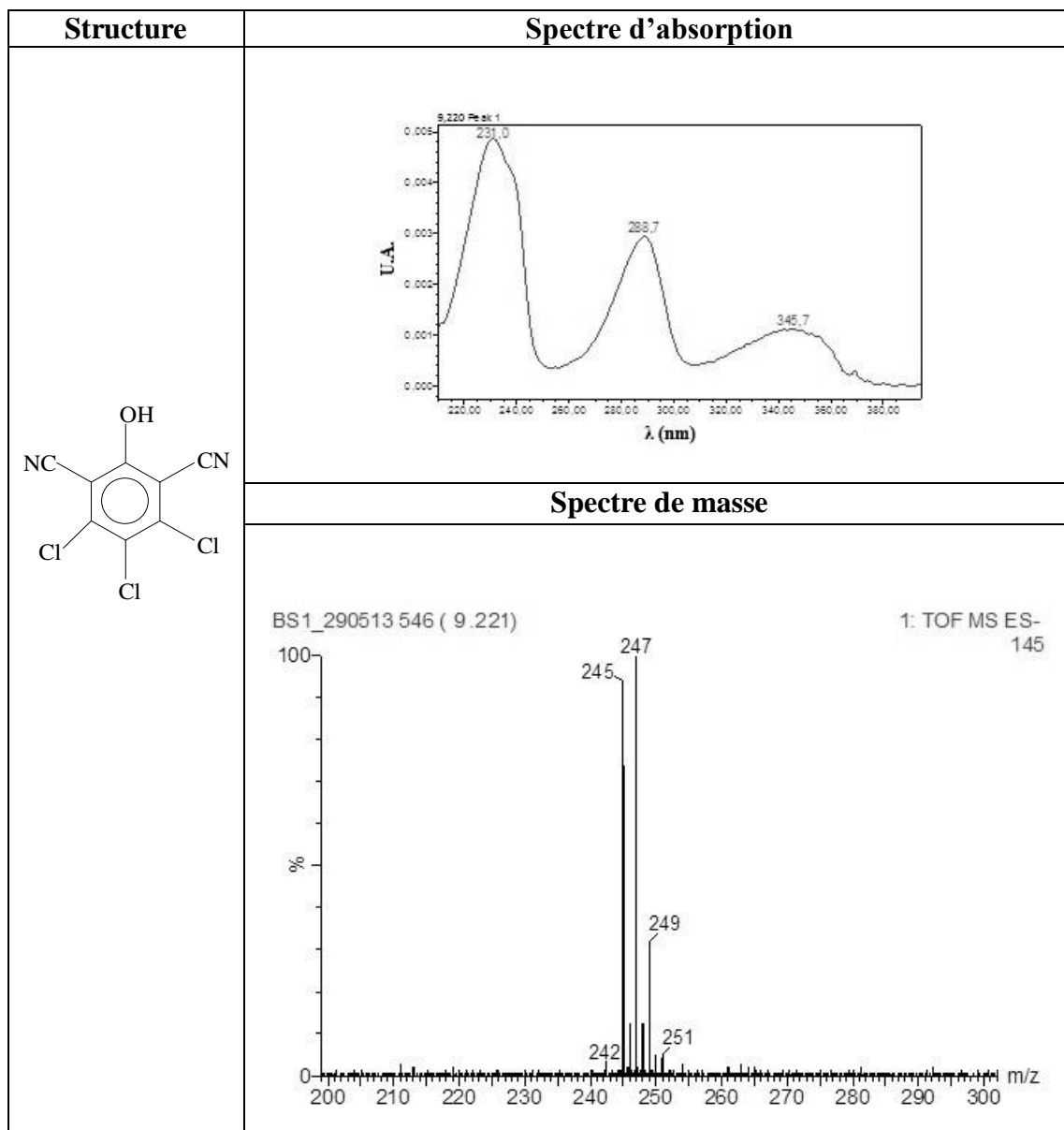
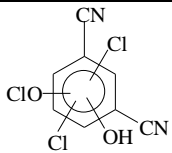
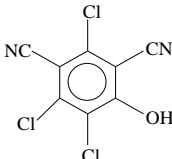
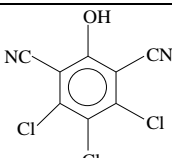


Figure III.14 : Structure de (2-OHCT), photoproduit de substitution de Cl par O ; son spectre d'absorption UV-Visible et son spectre de masse.

Le Tableau III.4 suivant résume les données de la spectrométrie de masse, les formules brutes et les structures développées (établies ou proposées) des différents produits.

Tableau récapitulatif III.4 : Composition élémentaire, structure établies ou proposée et fragments des photoproduits de CT observés par LC/MS et MS/MS.

Composé	Principaux fragments en ES ⁻ en uma	Fragments MS/MS (pourcentage)	Composition élémentaire	Structure établie (a) ou proposée (b)
P₁	261/263/265/267	M-Cl (15) M-Cl-CO (95) M-Cl-2CO (30)	C ₈ Cl ₃ N ₂ O ₂ H	 (b)
4-OHCT	245/247/249/251	M-Cl (20) M-Cl-CO (10) M-2Cl (60)	C ₈ Cl ₃ N ₂ OH	 (a)
2-OHCT	245/247/249/251	M-Cl (20) M-Cl-CO (10) M-2Cl (60)	C ₈ Cl ₃ N ₂ OH	 (a)

II.3- Cinétiques de formation des photoproduits

Les cinétiques de formation de CT-Cl, 4-OHCT et P₁ en milieu saturé d'air sont présentées sur la Figure III.15. Les courbes semblent indiquer que ces trois photoproduits sont secondaires car les allures sont caractéristiques de produits secondaires. Cependant, dans le cas présent, elles montrent seulement la même tendance auto-accélérée que la consommation de CT et ces photoproduits sont bien primaires.

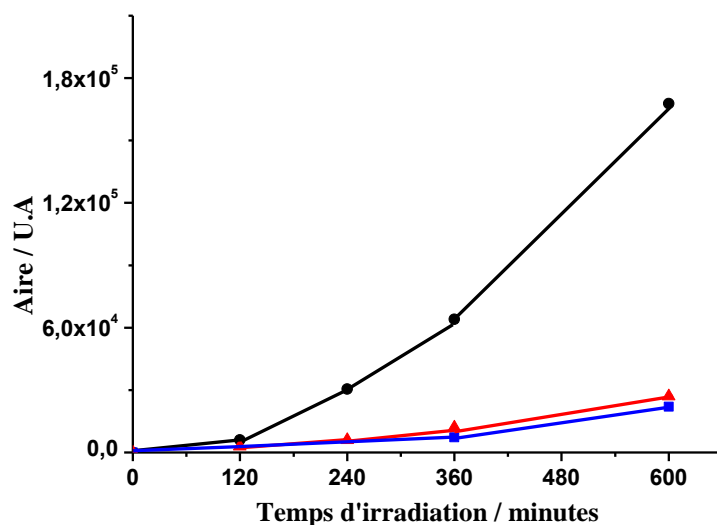


Figure III.15 : Cinétique de formation des photoproduits au cours de l'irradiation de CT (2×10^{-5} M) dans l'acétonitrile/eau (20 :80, % v/v), pH 7, milieu saturé d'air, lumière polychromatique. CT-cl (●), P₁ (▲), 4-OHCT (■).

II.4- Rendements chimiques des photoproduits

Les rendements chimiques des quatre photoproduits majeurs, identifiés et présentés dans le paragraphe précédent, ont été mesurés. Les résultats obtenus indiquent qu'ils varient avec les conditions d'irradiation, en l'occurrence la concentration en oxygène et le pourcentage d'acétonitrile. Les rendements chimiques sont rassemblés dans le Tableau III.5, pour un taux de conversion de CT de 20%.

Tableau III.5 : Rendements chimiques de formation des photoproduits dans différentes conditions d'oxygénation, d'irradiation et de solvatation.

Conditions d'Aération et d'irradiation	% ACN (v/v)	[CT] (M)	η_{CT-Cl}^a	η_{2-OHCT}^b	η_{4-OHCT}^b	Aire de P_1^c
Aéré ; 290-450 nm	5%	$0,5 \times 10^{-5}$	$0,20 \pm 0,02$	nd	nd	10000
	20%	$2,0 \times 10^{-5}$	$0,07 \pm 0,02$	nd	$0,01 \pm 0,005$	16000
	50%	$2,0 \times 10^{-5}$	nd	nd	$0,10 \pm 0,02$	50000
Désoxygéné (argon) ; 313 nm	5%	$0,5 \times 10^{-5}$	$0,24 \pm 0,02$	$0,15 \pm 0,02$	nd	nd
	10%	$0,5 \times 10^{-5}$	$0,33 \pm 0,02$	$0,11 \pm 0,02$	nd	nd
	20%	$2,0 \times 10^{-5}$	$0,33 \pm 0,02$	$0,06 \pm 0,01$	nd	nd
	50%	$2,0 \times 10^{-5}$	$0,25 \pm 0,02$	$0,02 \pm 0,005$	nd	nd

^a mesuré à 232 nm en utilisant la valeur moyenne de epsilon pour CT ($66000 M^{-1}.cm^{-1}$) ;

^b mesuré à 290 nm en utilisant la même epsilon que pour 4-OHCT ($22500 M^{-1}.cm^{-1}$) ;

^c mesuré à 266 nm ; nd non-déecté.

❖ **Observations :**

Les données du tableau indiquent que :

♦ Au-delà de son effet inhibiteur mentionné précédemment, on observe que O₂ influe aussi, et de manière considérable, sur l'orientation de la transformation. ***Ainsi, CT-Cl est produit avec des rendements chimiques plus élevés en l'absence d'oxygène qu'en sa présence.***

À titre illustratif, pour un mélange (ACN/Eau : 20/80), le rendement est de 0,33 en milieu désoxygéné et il chute à 0,07 en milieu aéré. L'effet est qualitativement le même pour les autres compositions du mélange de solvants, avec cependant des différences assez marquées sur le plan quantitatif. Ainsi, en augmentant le taux d'ACN à 50%, le rapport des rendements « désoxygéné vs aéré » se manifeste de manière encore plus tangible : « 0,25 vs 0 » (photoproduit non-déecté).

♦ Les rendements chimiques respectifs de (4-OHCT et P₁) suivent le chemin inverse de celui du CT-Cl : ils augmentent lorsque celui de CT-Cl diminue. Donc, contrairement au CT-Cl, ***l'apport d'oxygène est un facteur favorisant la formation de ces deux composés.***

♦ *La réactivité de CT est aussi influencée par la nature du solvant.* On constate, en effet, qu'en milieu aéré, pour un pourcentage d'acétonitrile de 5%, le rendement chimique de formation de CT-Cl est égal à 0,2. Lorsque le pourcentage d'acétonitrile est augmenté à 20%, puis à 50%, ce rendement diminue fortement, passant à 0,07 puis à 0 (produit non-détecté). Ce résultat peut paraître paradoxal, dans la mesure où il est attendu que l'enrichissement du milieu par un solvant réducteur (en l'occurrence, ACN) devrait promouvoir le produit de réduction (soit donc CT-Cl), au détriment des produits d'oxydation (4-OHCT et P₁).

♦ *Contrairement au milieu aéré, en milieu désoxygéné, l'accroissement du pourcentage de ACN de 5% à 10% engendre une augmentation de η_{CT-Cl} de 50%. Une diminution concomitante de η_{2-OHCT} est observée.* Le rendement quantique de 2-OHCT, qui ne se forme que dans ce milieu, diminue de 0,15 à 0,02 lorsque le pourcentage d'acétonitrile passe de 5 à 50%. Quant aux photoproduits 4-OHCT et P₁, ils ne se forment pas en l'absence d'oxygène, et ce quel que soit le pourcentage d'ACN : $\eta_{4-OHCT} = \eta_{P_1} = 0$.

Globalement, on peut affirmer que :

- *En milieu aéré, O₂ inhibe la voie de formation de CT-Cl pour favoriser celle(s) de 4-OHCT et P₁, ce qui signifie que la formation de CT-Cl est en compétition avec la formation de 4-OHCT et P₁.*
- *En milieu désoxygéné, la suppression de O₂ du milieu ferme la voie de formation de 4-OHCT et P₁ (ou les voies de formation, si celles-ci sont au nombre de deux ou plus) et ouvre celle de 2-OHCT. En outre, CT-Cl est en compétition avec 2-OHCT.*
- *L'interprétation de ces observations est proposée dans la discussion globale (§ IV).*

II.5- Acidification du milieu réactionnel

Les solutions de CT (dissous dans un solvant mixte acétonitrile/eau renfermant différents pourcentages des deux co-solvants), que nous avons utilisées, sont généralement tamponnées à pH 7 afin de maintenir stable le pH de ces solutions. Afin de déterminer l'influence de ce dernier paramètre sur le cours de la réaction, des expériences ont été menées avec des solutions non-tamponnées.

Nous avons ainsi observé qu'en absence de tout tampon, une acidification progressive de la solution se produit au cours de l'irradiation. En effet, dans une solution aérée de CT (2×10^{-5} M) contenant 20% d'acétonitrile, le pH initial était égal à 6,8. Après 23 heures d'irradiation, correspondant à une conversion totale de CT, il diminue à 3,9. On constate donc que $1,3 \times 10^{-4}$ M protons sont libérés lorsque la perte de CT est de 2×10^{-5} M. En somme, il se forme 6,5 protons

pour chaque molécule de CT transformé. L'acidification importante constatée à la fin de la réaction est probablement due à la déchloration successive de CT et de ses photoproduits, avec formation de HCl et/ou d'acides organiques provenant de CT et de l'acétonitrile.

Il semble curieux qu'après 8 heures d'irradiation, correspondant à une transformation de 30 % de CT, le pH descend à seulement 6,2. Ceci signifie que $4,7 \times 10^{-7}$ M protons, uniquement, sont libérés lorsque les pertes de CT est de 6×10^{-6} M, soit donc un seul proton libéré par 13 molécules de CT transformé. Comme la perte d'un atome Cl est majoritaire dans ces conditions, cette observation oriente vers la fixation de Cl sur ACN plutôt que sa libération sous la forme de $(H^+)Cl$.

II.6- Effet des additifs sur la photodégradation du chlorothalonil

Nous avons mesuré le taux de photolyse (t_{20}) d'une solution aérée de CT (2×10^{-5} M, 20%/80% acétonitrile/eau, pH 7), irradiée en lumière polychromatique, en présence de plusieurs additifs, ajoutés séparément. Nous avons observé que chacun de ces additifs accélère la réaction de phototransformation de CT (Tableau III.6) et améliore la vitesse de formation de CT-Cl, 4-OHCT et P₁. Comme l'isopropanol n'a pas de propriétés photosensibilisatrices établies, mais agit très généralement par ses propriétés de réducteur, en cédant un atome H, nous en avons conclu que ces additifs accélèrent la réaction probablement par le même mécanisme, ce que nous confirmerons par la photolyse laser, avec la mise en évidence du radical réduit.

Tableau III.6 : Temps d'irradiation nécessaire (t_{20}) pour transformer 20% de CT dans le mélange 20%/80% acétonitrile/eau, pH 7, en milieu aéré, en lumière polychromatique et en présence des additifs.

[CT] ₀ (M)	Additifs	[additifs] ₀	t ₂₀ (minutes)
$2,0 \times 10^{-5}$	Sans additifs	0	360
$2,5 \times 10^{-6}$	Bisphenol A	5×10^{-5} M	15
$2,0 \times 10^{-5}$	Acide benzoïque	10^{-4} M	240
$2,0 \times 10^{-5}$	Isopropanol	$1,7 \times 10^{-2}$ M	180
$2,0 \times 10^{-5}$	MON (Matières Organiques Naturelles)	5 mg.L ⁻¹	240

III- Étude en photolyse laser nanoseconde

Dans le but d'affiner le mécanisme réactionnel mis en jeu lors de la phototransformation du chlorothalonil, nous avons entrepris une étude en spectroscopie résolue en temps nanoseconde qui nous a permis de caractériser les espèces de courte durée de vie, dites espèces transitoires.

III.1- CT-Triplet ($^3\text{CT}^*$)

III.1.1- Formation

L'étude en cinétique rapide a été menée par excitation laser à 266 nm. La Figure III.16, présente le spectre d'absorption transitoire obtenue à la fin de l'impulsion laser d'une solution de CT (10^{-5} M, acétonitrile/eau : 10/90) saturée d'air et tamponnée à pH = 7. Elle dévoile une espèce transitoire avec une bande d'absorption clairement définie, dont le maximum se situe à 340 nm. Ce spectre est similaire à celui du transitoire formé dans l'acétonitrile pur et assigné à l'absorption triplet-triplet (Monadjemi et al., 2011), même si un décalage de 25 nm est observé. Le décalage est attribué au changement de solvant. Notons que la même espèce transitoire est observée dans une solution saturée en argon.

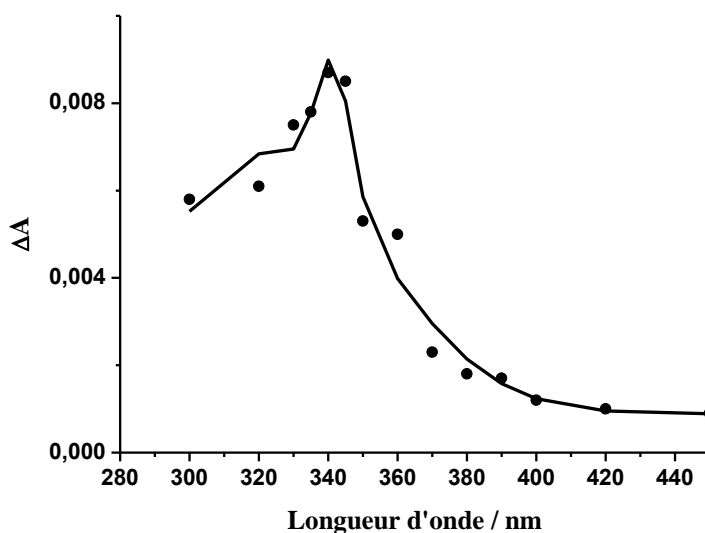


Figure III.16 : Spectre d'absorption transitoire mesuré à la fin de l'impulsion, sous excitation à 266 nm, dans une solution saturée d'air de CT (10^{-5} M, acétonitrile-eau 10/90, %v/v) à pH 7.

III.1.2- Effet de l'oxygène sur la cinétique de disparition de $^3\text{CT}^*$

Nous avons étudié la cinétique de disparition de l'absorbance à $\lambda_{\text{analyse}} = 340 \text{ nm}$ caractérisant l'absorption du triplet de CT (10^{-5} M ; ACN/H₂O : 10/90 ; pH 7) en fonction de la concentration en oxygène. La disparition de $^3\text{CT}^*$ suit une cinétique de premier ordre apparent, avec une constante de vitesse qui dépend fortement de la concentration de l'oxygène.

Rappelons que la concentration d'oxygène en solution aqueuse saturée d'air a été évaluée à $2,7 \times 10^{-4} \text{ M}$, alors qu'en solution désoxygénée par barbotage d'argon, elle est inférieure à 10^{-5} M (Murov, 1993). Dans l'acétonitrile pur saturé d'air, la concentration d'oxygène a été évaluée à $1,7 \times 10^{-3} \text{ M}$ (Hussey et al., 1980).

Les valeurs des constantes de vitesse observées (k_d) sont rapportées dans le Tableau III.7. Une diminution d'un facteur supérieur à 2 est observée lorsque l'on passe de la solution aérée [$k_d = 2,5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$] à la solution désoxygénée [$k_d = 1,1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$]. Les temps de vie ($\tau = 1/k_d$) sont respectivement de 4,0 μs et 9,1 μs .

Tableau III.7 : Constantes de vitesse de disparition observées, k_d , et durée de vie, τ , de l'espèce transitoire ($^3\text{CT}^$) en fonction de $[\text{O}_2]$, ($[\text{CT}]_0 = 10^{-5} \text{ M}$; acétonitrile-eau 10/90, % v/v ; pH 7 ; $\lambda_{\text{excitation}} = 266 \text{ nm}$).*

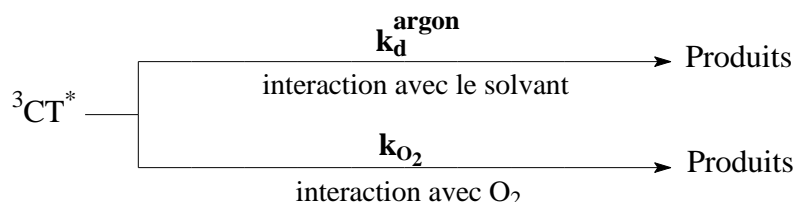
$[\text{O}_2] \text{ (M)}$	$< 10^{-5} \text{ (désoxygéné)}$	$\approx 2,7 \times 10^{-4} \text{ (aéré)}$
$k_d \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$k_d^{\text{argon}} = (1,1 \pm 0,3) \times 10^5$	$k_d^{\text{aéré}} = (2,5 \pm 0,3) \times 10^5$
$\tau = 1/k_d \text{ (}\mu\text{s)}$	9,1	4,0

L'augmentation de la constante apparente de la vitesse de disparition de $^3\text{CT}^*$ avec l'augmentation de la concentration en oxygène permet de conclure à une désactivation efficace de $^3\text{CT}^*$ par O₂. Cette observation, couplée au fait que O₂ ralentisse la transformation de CT, est un premier indice que l'inhibition par O₂ est physique.

III.1.3- Détermination de k_{o_2}

En milieu désoxygéné et pour une solution diluée de CT (10^{-5} M ; ACN/H₂O : 10/90 ; pH 7), il n'existe qu'une seule voie de disparition du triplet ($^3\text{CT}^*$), la désactivation par le solvant. Celle-ci comprend la relaxation vibrationnelle auxquelles s'ajoutent d'éventuelles réactions avec le solvant. Comme l'expérience s'effectue en milieu dilué, on considère comme étant

négligeables d'hypothétiques réactions du triplet avec les molécules de CT dans leur état fondamental (réactions de dimérisation). Sa constante apparente de vitesse de disparition est donnée par k_d^{argon} . En milieu ouvert à l'atmosphère, une voie supplémentaire de désactivation de $^3\text{CT}^*$ s'ajoute à la précédente, c'est l'inhibition par l'oxygène, comme illustré par le schéma suivant :



La pseudo-constante de la vitesse de disparition par cette voie sera donnée par le produit $k_{\text{O}_2}[\text{O}_2]$, dans lequel k_{O_2} représente la constante de vitesse bimoléculaire de la réaction de l'oxygène avec le $^3\text{CT}^*$ ($\text{M}^{-1}.\text{s}^{-1}$). Par conséquent, la constante globale (dite apparente ou observée) de disparition de $^3\text{CT}^*$ dans le milieu aéré ($k_d^{\text{aéré}}$) est liée à la constante de disparition du triplet dans le milieu désoxygéné (k_d^{argon}) par l'équation éq (1) suivante :

$$k_d^{\text{aéré}} = k_d^{\text{argon}} + k_{\text{O}_2}[\text{O}_2] \quad \text{éq (1)}$$

Les deux constantes $k_d^{\text{aéré}}$ et k_d^{argon} sont du premier ordre apparent et s'expriment donc en (s^{-1}). En considérant la solubilité de O_2 dans le solvant binaire (acétonitrile/eau : 10/90) égale à sa solubilité dans l'eau : $[\text{O}_2] \approx 2,7 \times 10^{-4} \text{ M}$ (voir Annexe 1), la valeur de k_{O_2} , déduite de cette relation, est voisine de $5,2 \times 10^8 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Elle est en accord avec la réactivité de l'oxygène observée avec l'état excité triplet des polluants organiques (Murov, 1993). Cette observation supporte l'attribution du spectre transitoire précédent à l'état excité triplet.

III.1.4- Effet de la composition du solvant (acétonitrile/eau) sur la cinétique de disparition de $^3\text{CT}^*$

Nous avons comparé les constantes de disparition de $^3\text{CT}^*$ dans deux solvants : dans l'acétonitrile pur et dans l'eau renfermant une fraction mineure d'acétonitrile (10%), à défaut de pouvoir effectuer cette comparaison avec l'eau pure (100%). Les deux milieux sont ouverts à l'atmosphère (solutions aérées).

Tableau III.8 : Comparaison des constantes $k_d^{a\acute{e}r\acute{e}}$ de disparition de $^3CT^*$ dans l'ac\etonitrile (100%) et dans le m\elange ac\etonitrile/eau (10%/90%) ; $[CT]_0 = 10^{-5} M$; pH 7 ; $\lambda_{excitation} = 266 nm$.

ACN (%)	100	10	Rapport des valeurs
$[O_2]$ (M)	$1,7 \times 10^{-3}$	$\approx 2,7 \times 10^{-4}$	$\approx 6,3$
$k_d^{a\acute{e}r\acute{e}}$ (s^{-1})	$1,5 \times 10^6$	$2,5 \times 10^5$	6

La disparition de $^3CT^*$ est ainsi 6 fois plus rapide dans l'ac\etonitrile pur que dans le m\elange (ACN/H₂O : 10/90) : [$k_d^{a\acute{e}r\acute{e}}$ (ac\etonitrile) = $1,5 \times 10^6$ (s^{-1}) vs $k_d^{a\acute{e}r\acute{e}}$ (ac\etonitrile/eau) = $2,5 \times 10^5$ (s^{-1})] (Tableau III.8). Ce facteur est pratiquement \egale au facteur d'augmentation de la concentration de O₂ : la solubilit\e de O₂ est, en effet, 6,3 fois plus \elev\ee dans l'ac\etonitrile pur ($1,7 \times 10^{-3} M$) que dans l'eau ($2,7 \times 10^{-4} M$). Comme expliqu\ee dans l'Annexe 1, la solubilit\e de O₂ dans le m\elange (ACN/H₂O : 10/90) devrait \^etre l\eg\erement sup\erieure \a celle observ\ee dans l'eau, ce qui devrait abaisser le rapport des solubilit\es et le rapprocher davantage du rapport des k_d (= 6).

En conclusion, nous pouvons affirmer que le rapport des k_d est quasiment identique au rapport des concentrations d'O₂.

III.1.5- \Evol\ution de la cin\etique de disparition de $^3CT^*$ avec la composition cent\esimale du solvant

L'observation pr\ec\edente nous a amen\ee \a effectuer la m\eme \etude pour diff\erents m\elanges ac\etonitrile/eau. L'influence de la composition du solvant sur la constante apparente de vitesse de disparition de $^3CT^*$ est r\esum\ee dans le Tableau III.9.

Tableau III.9 : \Evol\ution de la constante $k_d^{a\acute{e}r\acute{e}}$ en fonction du pourcentage d'ac\etonitrile ; $[CT]_0 = 10^{-5} M$; pH 7 ; $\lambda_{excitation} = 266 nm$.

ACN (%)	10	15	30	50	80	100
$k_d^{a\acute{e}r\acute{e}}$ (s^{-1})	$2,5 \times 10^5$	$3,2 \times 10^5$	$5,0 \times 10^5$	$8,3 \times 10^5$	$1,1 \times 10^6$	$1,5 \times 10^6$
$\tau = 1/k_d^{a\acute{e}r\acute{e}}$ (μs)	4,0	3,1	2,0	1,2	0,9	0,6

À partir des valeurs du Tableau III.9, nous constatons que la constante de vitesse $k_d^{\text{aéré}}$ augmente régulièrement avec l'augmentation du pourcentage d'acétonitrile. Comme expliqué dans le paragraphe précédent, l'augmentation de $k_d^{\text{aéré}}$ est due principalement à l'augmentation de la concentration de l'oxygène avec le pourcentage d'acétonitrile.

Cependant, la meilleure solubilité de l'oxygène dans l'acétonitrile n'est pas l'unique raison de l'accroissement de $k_d^{\text{aéré}}$. Nous montrons, par l'argumentaire suivant, que k_{O_2} aussi augmente avec l'enrichissement du solvant en acétonitrile.

En effet, la Figure III.17 ci-dessous montre que les variations de $k_d^{\text{aéré}}$ avec le pourcentage d'acétonitrile dans le solvant binaire sont linéaires.

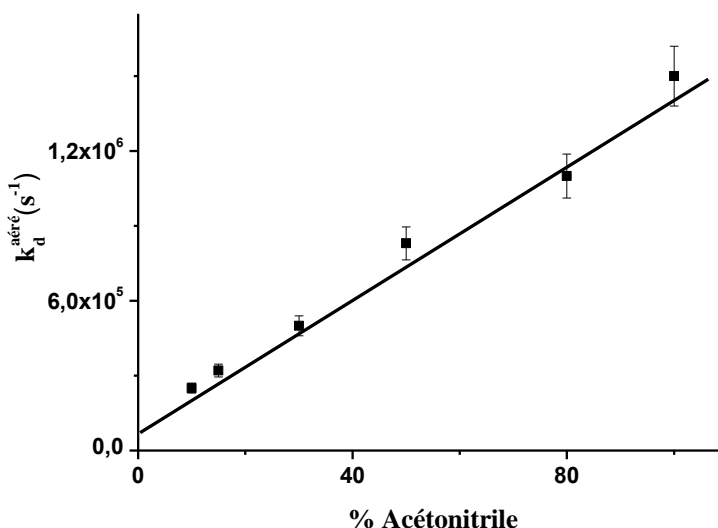


Figure III.17 : Influence du pourcentage d'acétonitrile sur la constante apparente de la vitesse de disparition de ${}^3CT^*$, $k_d^{\text{aéré}}$. $[CT]_0 = 10^{-5} M$; $pH 7$; $\lambda_{\text{excitation}} = 266 \text{ nm}$.

Or, en supposant, en première approximation, que la concentration de O_2 augmente linéairement avec le pourcentage d'acétonitrile, on peut calculer k_{O_2} (hypothèse 1) correspondant à chaque composition à partir de la relation : $k_{O_2, \text{ (hypothèse 1)}} = \frac{k_d^{\text{aéré}} - k_d^{\text{argon}}}{[O_2]}$. Les valeurs de $[O_2]$ et de k_{O_2} , ainsi déterminées, sont résumées dans le Tableau III.10 suivant :

Tableau III.10 : Évolution de la constante k_{o_2} (hypothèse 1) en fonction du pourcentage d'acétonitrile ; $[CT]_0 = 10^{-5} M$; $pH 7$; $\lambda_{excitation} = 266 nm$.

ACN (%)	10	30	50	80	100
$[O_2]$ (hypothèse 1) (M)	$4,1 \times 10^{-4}$	$7,0 \times 10^{-4}$	$9,9 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-3}$
$k_{o_2, (hypothèse 1)}$ ($M^{-1} \cdot s^{-1}$)	$3,4 \times 10^8$	$5,6 \times 10^8$	$7,3 \times 10^8$	$7,8 \times 10^8$	$8,2 \times 10^8$

Cette démonstration montre clairement que k_{o_2} augmente avec le pourcentage d'acétonitrile.

Notes :

1- Dans ce calcul, nous avons considéré que la valeur de k_d^{argon} [déterminée dans le mélange ACN/Eau (10/90)] reste constante pour les différentes compositions du mélange : $k_d^{argon} = 1,1 \times 10^5 s^{-1}$.

2- Dans l'estimation précédente de k_{o_2} , hypothèse 1, nous avons calculé $[O_2]$ pour les différentes compositions du mélange à partir des deux valeurs connues, la concentration dans l'eau pure ($2,7 \times 10^{-4} M$) et la concentration dans l'acétonitrile pur ($1,7 \times 10^{-3} M$), en faisant usage de la relation :

$$[O_2] (M) = (2,7 \times 10^{-4} \times \text{fraction d'eau}) + (1,7 \times 10^{-3} \times \text{fraction d'acétonitrile})$$

Or, comme on l'explique en Annexe 1, $[O_2]$ est surestimé dans cet exemple. En effet, dans la réalité, $[O_2]$ augmente moins vite qu'il n'a été supposé dans cet exemple. Le profil attendu des variations de $[O_2]$ est indiqué dans le Schéma III.2 ci dessous.

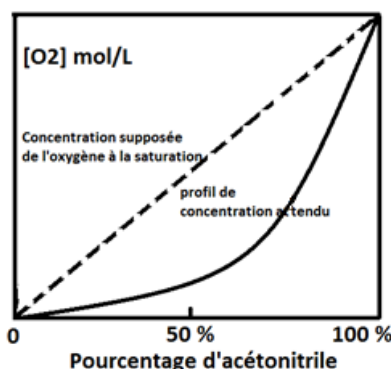


Schéma III.2 : Évolution attendue de la solubilité de l'oxygène dans le mélange Acétonitrile/Eau.

Cette observation implique que k_{o_2} (qui est inversement proportionnelle à $[O_2]$) augmente encore plus vite que ce qui est indiqué dans le Tableau III.10. Elle renforce la conclusion précédente, tout en nous permettant de nous rapprocher davantage des valeurs réelles de k_{o_2} .

3- Une autre manière de présenter le phénomène, équivalente à la précédente, est la suivante :

On suppose, en premier lieu, que k_{o_2} (hypothèse 2) = $3,4 \times 10^8$ ($M^{-1} \cdot s^{-1}$) = Constante. Ensuite, pour chaque composition, on calcule la valeur de $k_d^{aéré}$ que l'on atteindrait théoriquement avec cette supposition, à partir de la relation : $k_d^{aéré}(\text{estimé}) = k_{o_2, (\text{hypothèse 2})} [O_2] + k_d^{argon}$. Comme précédemment, on admettra que k_d^{argon} est constant et que $[O_2]$ varie linéairement avec la fraction d'acétonitrile. Le calcul est résumé dans le Tableau III.11 suivant.

Tableau III.11 : Évolution de la constante de $k_d^{aéré}$ (estimé) en fonction du pourcentage d'acétonitrile ; $[CT]_0 = 10^{-5} M$; $pH 7$; $\lambda_{excitation} = 266 nm$.

ACN (%)	10	30	50	80	100
$[O_2]$ (M)	$4,1 \times 10^{-4}$	$7,0 \times 10^{-4}$	$9,9 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-3}$
$k_d^{aéré}$ (observé) (s^{-1})	$2,5 \times 10^5$	$5,0 \times 10^5$	$8,3 \times 10^5$	$1,2 \times 10^6$	$1,5 \times 10^6$
$k_d^{aéré}$ (estimé) (s^{-1})	$2,5 \times 10^5$	$3,48 \times 10^5$	$4,47 \times 10^5$	$5,86 \times 10^5$	$6,88 \times 10^5$

Le tracé des variations de $k_d^{aéré}$ en fonction du pourcentage d'acétonitrile (Figure III.18) indique que $k_d^{aéré}$ (estimé), (symbolisé par des carrés noirs), augmente avec une pente plus faible (cà-d moins vite) que $k_d^{aéré}$ (observé), (symbolisé par des cercles rouges). Ceci montre que l'hypothèse de départ est inexacte et que donc k_{o_2} n'est pas constant.

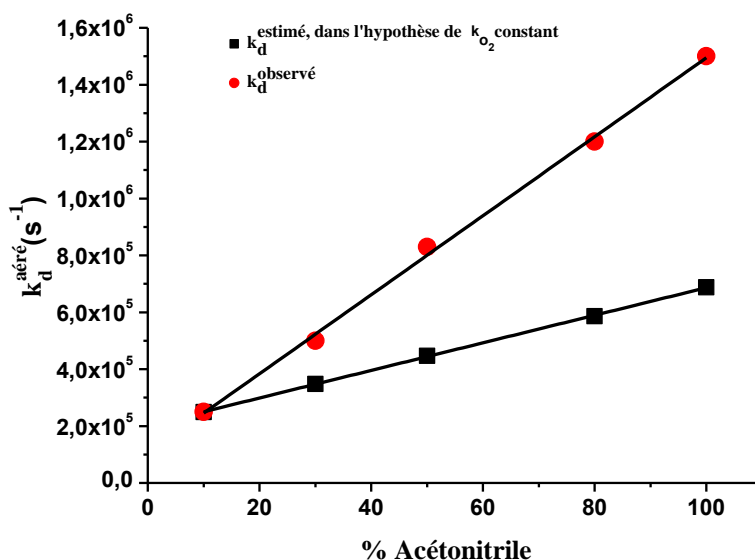


Figure III.18 : Comparaison des constantes apparentes ($k_d^{\text{aéré}}$) de la vitesse de disparition de $^3\text{CT}^*$: cercle rouge : expérimentales ; carré noir : estimées, dans l'hypothèse où k_{O_2} est constant ; $[\text{CT}]_0 = 10^{-5} \text{ M}$; $\text{pH } 7$; $\lambda_{\text{excitation}} = 266 \text{ nm}$.

Quelle que soit la manière dont on présente l'hypothèse, on arrive à la conclusion catégorique que l'acétonitrile renforce la réactivité de $^3\text{CT}^*$ avec O_2 .

III.1.6- Estimation de la constante de désactivation ($k_d^{\text{aéré}}$) de $^3\text{CT}^*$ dans l'eau pure

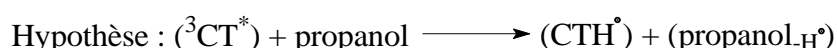
La valeur du coefficient de détermination ajusté ($R^2 = 0,99$), de la droite ci-dessus (Figure III.17), indique que les variations de $k_d^{\text{aéré}} = f(\% \text{ acétonitrile})$ sont "parfaitement" linéaires. Ceci permet, par extrapolation, d'estimer la constante apparente de désactivation de $^3\text{CT}^*$ dans l'eau pure, qui correspond à l'ordonnée à l'origine (0% d'acétonitrile, 100% eau) : $k_{d,\text{eau}}^{\text{aéré}} = 1,06 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Elle est du même ordre de grandeur que la constante en milieu désoxygéné, mais en présence de 10% d'acétonitrile : $k_d^{\text{argon}} = 1,1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$.

III.1.7- Conclusion

L'étude de CT en spectroscopie laser nanoseconde a permis de mettre en évidence la formation d'un état excité triplet. La désactivation de ce dernier est plus rapide en milieu aéré qu'en milieu désoxygéné. Elle est davantage accélérée dans les mélanges enrichis en acétonitrile, en raison d'une solubilité amplifiée de l'oxygène, d'un côté, et de l'augmentation de la constante de vitesse k_{O_2} , de l'autre côté.

III.2- Formation du radical (CTH[•]) par réduction de ³CT*

Comme rapporté au § II.6, la photodégradation de CT est fortement accélérée par l'ajout de l'isopropanol. De plus, la formation du photoproduit de réduction (CT_{-Cl}) est renforcée (meilleur rendement chimique), ce qui démontre que l'isopropanol affecte non seulement la cinétique de disparition de CT mais aussi sa réactivité chimique. Ces deux observations nous ont orientés vers l'interception du triplet par l'isopropanol. Comme l'isopropanol est un solvant connu pour être un bon donneur d'hydrogène, il est plausible qu'il transfère un atome d'hydrogène au profit du triplet, avec la formation d'une nouvelle espèce transitoire (CTH[•]) :



S'il se forme, ce radical correspondrait donc à un produit de réduction du triplet et par conséquent nous nous en référons par le terme "radical réduit" dans ce qui suit.

Une étude en photolyse laser a donc été menée pour déterminer si l'état excité triplet est susceptible de se réduire en une nouvelle espèce transitoire. Pour ce faire, nous avons photoexcité ($\lambda_{\text{excitation}} = 266 \text{ nm}$) une solution de CT (10^{-5} M) dans l'isopropanol pur, la solution étant saturée d'air ou d'argon.

La Figure III.19, présente le spectre d'absorption transitoire obtenue à la fin de l'impulsion laser. Le transitoire obtenu dans ce milieu réducteur affiche une bande intense dont le maximum se situe vers 320 nm et une bande de faible intensité qui s'étale entre 400 nm et 600 nm.

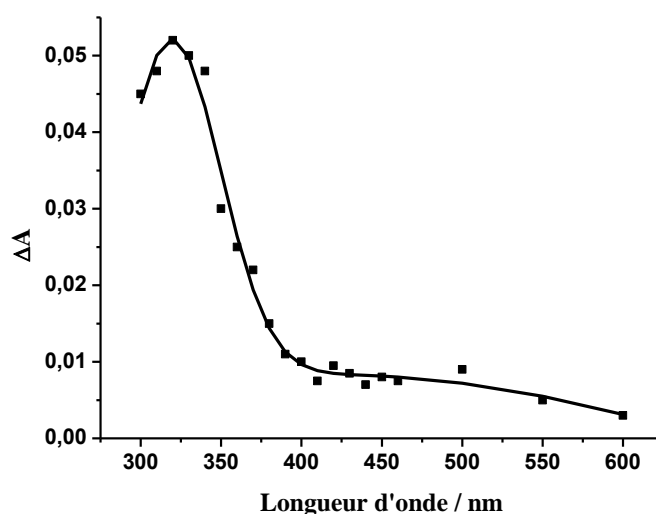


Figure III.19 : Spectre d'absorption transitoire du radical réduit (CTH[•]), mesuré à la fin de l'impulsion de CT (10^{-5} M), irradié dans l'isopropanol pur à $\lambda_{\text{excitation}} = 266 \text{ nm}$.

Les arguments précédents, couplés aux arguments avancés dans la discussion, permettent d'attribuer ce transitoire de manière crédible au radical réduit.

Dans les deux milieux, le transitoire disparaît avec une constante de vitesse de premier ordre, comme il apparaît dans la Figure III.20 suivante :

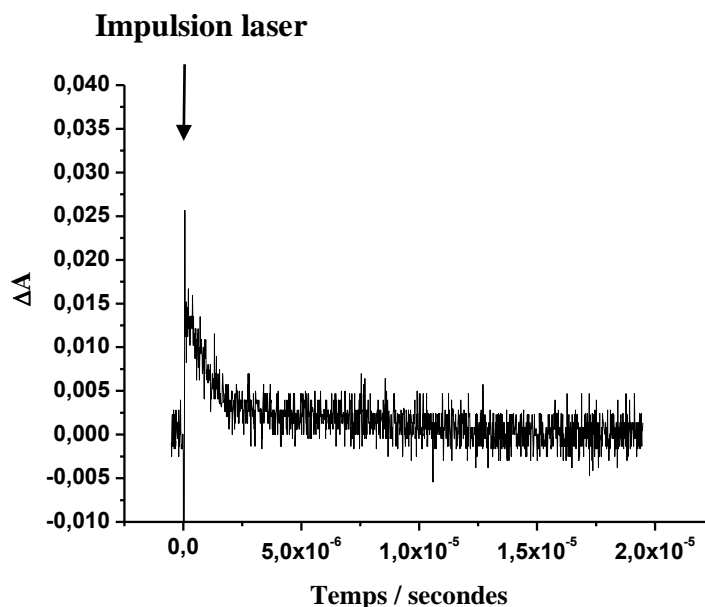


Figure III.20 : Profil temporel de l'absorbance à 320 nm de la solution de CT (10^{-5} M), saturée d'argon, irradiée à $\lambda_{excitation} = 266$ nm, dans l'isopropanol pur, mesurée à la fin de l'impulsion.

Par ailleurs, nous avons relevé que la constante de la vitesse de disparition du radical réduit dépend de la concentration d'oxygène. Elle est de $1,1 \times 10^6$ s⁻¹ en milieu saturé d'argon et $2,5 \times 10^6$ s⁻¹ en milieu saturé d'air. Ainsi, sa disparition est nettement renforcée par l'oxygène. Cette observation est en accord avec le mécanisme proposé : O₂ arrache un atome H au (CTH[•]), renvoyant CT à son état fondamental, mais générant au passage le radical hydroperoxyde (HO₂[•]). Ce dernier est un radical oxygéné, dont la formation est souvent rapportée, en particulier en photocatalyse hétérogène. C'est une espèce réactive, capable d'agir sur les composés organiques dans leur état fondamental ou excité.

III.3- Détermination du rendement quantique de croisement intersystème, (Φ_T), par actinométrie relative

Il est toujours intéressant d'acquérir des données quantitatives sur le transitoire observé. Ainsi, pour déterminer le rendement quantique de formation de ³CT*, (Φ_T), de manière plus

directe, nous avons opté pour la méthode des mesures d'absorbance en fonction de l'énergie du faisceau d'excitation du laser. Avant de présenter nos résultats, nous rappelons brièvement les fondements théoriques de la technique.

III.3.1- Rappel des principaux Fondements théoriques de la technique

Ainsi, sur la base de considérations cinétiques, il est établi que ΔA_T , la variation d'absorbance observée lors de l'excitation laser, due à l'absorption triplet-triplet, est donnée par la relation éq (2) suivante (**Bonneau, Carmichael et Hug, 1991**) :

$$\Delta A_T = a (1 - e^{-b.E}) \quad \text{éq (2)}$$

Dans cette relation :

E est l'énergie du faisceau d'excitation laser intégrée durant l'impulsion, par unité de surface (Einstein.cm⁻²).

$$a = \varepsilon_T \cdot C_0 \cdot l$$

$$b = 2303 \cdot \varepsilon_0^{\text{exc}} \cdot \Phi_T \quad (b \text{ s'exprime dans les unités inverses de } E, \text{ soit en } \text{cm}^2 \cdot \text{Einstein}^{-1}),$$

ε_T est le coefficient d'absorption molaire de l'état excité triplet (Absorption T-T), à la longueur d'onde d'analyse, en l'occurrence à 340 nm pour CT (M⁻¹.cm⁻¹),

C_0 est la concentration initiale de CT à l'état fondamental (mol.L⁻¹),

(Φ_T) est le rendement quantique de formation du triplet (croisement intersystème),

l est la longueur du trajet optique dans la direction du faisceau de mesure (cm),

$\varepsilon_0^{\text{exc}}$ est le coefficient d'absorption molaire de l'état fondamental à la longueur d'onde d'excitation du laser, soit 266 nm (M⁻¹.cm⁻¹).

Dans les conditions de nos expériences, la valeur du produit (b.E) est relativement faible, de sorte que l'on peut admettre que $[e^{-bE} \approx 1 - bE]$. L'éq (2) se réduit alors en une relation linéaire entre ΔA_T et E (éq 3). Dans cette dernière, on notera que le terme ($\varepsilon_T \Phi_T$), caractérisant le triplet, et le terme ($C_0 l \varepsilon_0^{\text{exc}}$), caractérisant CT, sont constants :

$$\Delta A_T = a \cdot b \cdot E = (\varepsilon_T C_0 l) \cdot (2303 \varepsilon_0^{\text{exc}} \Phi_T) \cdot E = 2303 \varepsilon_T \Phi_T C_0 l \varepsilon_0^{\text{exc}} \cdot E = \text{Constante} \times E$$

éq (3).

La relation de ΔA_T est habituellement rapportée sous la forme suivante, dans laquelle le terme ($\alpha = 2303 C_0 \varepsilon_0^{\text{exc}} l$) est constant (pour une série d'essais portant sur une même solution et différents E) :

$$\Delta A_T = \alpha (\varepsilon_T \times \Phi_T) E$$

L'absorbance du triplet est donc directement liée à trois paramètres : (i) (ϵ_T), paramètre qui caractérise l'absorptivité du triplet, (ii) (Φ_T), paramètre qui affecte la concentration du triplet, et (iii) l'énergie intégrée (E) qui est un paramètre opératoire variable.

Le produit ($\epsilon_T \cdot \Phi_T$) peut se déduire à partir de la pente de la droite donnant les variations de (ΔA_T) du triplet de CT en fonction de (E) (**Oliveros et al., 1991, Murasecco-Suardi et al., 1987**) :

$$\text{Pente} = \frac{\Delta A_T}{E} = \alpha \cdot \epsilon_T \cdot \Phi_T$$

Il faut cependant noter que dans les conditions de l'expérience : (i) nous ne pouvons pas mesurer les deux paramètres ϵ_T et Φ_T individuellement. Nous pouvons uniquement accéder à leur produit ($\epsilon_T \cdot \Phi_T$), (ii) pour atteindre le terme α , nous avons besoin d'effectuer des mesures semblables sur une substance de référence. En d'autres termes, nous devons comparer les mesures sur CT à celles d'un transitoire dont les caractéristiques sont bien établies (c'est de ce rapport entre l'analyte et la référence que la technique tient son appellation d'actinométrie chimique relative). Nous avons utilisé la benzophénone (BP) comme actinomètre chimique de référence, en prenant soin d'égaliser leurs absorbances initiales à la longueur d'onde d'excitation :

$$\text{Pente (1)} = \Delta A_T^{CT} / E_p^{CT} = \alpha_1 (\epsilon_T^{CT} \times \Phi_T^{CT})$$

$$\text{Pente (2)} = \Delta A_T^{BP} / E_p^{BP} = \alpha_2 (\epsilon_T^{BP} \times \Phi_T^{BP})$$

Comme les solutions initiales de CT et BP présentent des absorbances initiales égales à la longueur d'onde d'excitation du laser, les termes $C_0 \cdot \epsilon_0^{ex} \cdot l$ des deux composés sont égaux, soit donc $\alpha_1 = \alpha_2$. Le rapport des deux pentes se simplifie comme suit :

$$\frac{\text{Pente (1)}}{\text{Pente (2)}} = \frac{\epsilon_T^{CT} \times \Phi_T^{CT}}{\epsilon_T^{BP} \times \Phi_T^{BP}}$$

Soit : $\boxed{\epsilon_T^{CT} \times \Phi_T^{CT} = (\epsilon_T^{BP} \times \Phi_T^{BP}) \frac{\text{Pente (1)}}{\text{Pente (2)}}}$ éq (4)

III.3.2- Rappel sur la benzophénone (BP)

Après excitation photonique, l'état triplet de la benzophénone (espèce biradicalaire) présente un maximum d'absorption à 525 nm. Le produit du rendement quantique de la formation du triplet de la benzophénone et son coefficient d'absorption molaire à 525 nm ($\epsilon_T^{BP} \cdot \Phi_T^{BP}$) est égal à $6500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ dans l'acétonitrile pur. **Kuramushi et al., 2010**, ont

déterminé que le rendement quantique de formation de l'état triplet de la benzophénone dans l'acétonitrile pur (Φ_T^{BP}) est égal à 1. Si l'on considère que Φ_T^{BP} ne change pas dans les mélanges ACN/H₂O, ce qui est vraisemblable, il en découle que ϵ_T^{BP} est égal à 6500 M⁻¹.cm⁻¹.

III.3.3- Résultats expérimentaux

Ainsi, des solutions de CT et BP, possédant la même absorbance à la longueur d'onde d'excitation ($\lambda = 266$ nm), ont été soumises à une photolyse-laser. Pour chaque solution, l'absorbance du triplet à son λ_{max} respectif a été mesurée en fonction de l'énergie enregistrée à la fin de l'impulsion laser. Dans les deux cas, nous avons enregistré des variations linéaires de l'absorbance en fonction de l'énergie. Par souci d'allègement du texte, celles-ci ne sont pas rapportées. Nous en avons déduit les pentes respectives des deux droites obtenues : (P_{340}^{CT}) pour la solution de CT à 340 nm et (P_{525}^{BP}) pour la solution de la benzophénone à 525 nm. Nous avons, ainsi, mesuré le produit ($\epsilon_T^{CT} \cdot \Phi_T^{CT}$), en utilisant l'équation éq(4) précédente : $\epsilon_T^{CT} \times \Phi_T^{CT} = 6500 \times (P_{340}^{CT}) / (P_{525}^{BP})$. Les résultats sont regroupés dans le Tableau III.12.

Tableau III.12 : Variation du produit ($\epsilon_T^{CT} \times \Phi_T^{CT}$) avec le pourcentage d'acétonitrile.

ACN (%)	10	15	30	80
$\epsilon_T^{CT} \times \Phi_T^{CT}$ (M ⁻¹ .cm ⁻¹)	6300	6200	7200	7300

Les valeurs de ($\epsilon_T^{CT} \cdot \Phi_T^{CT}$) varient de 6300 M⁻¹ cm⁻¹ à 10% d'acétonitrile à 7300 M⁻¹ cm⁻¹ à 80% d'acétonitrile. Sachant que le rendement quantique de la formation de ³CT* est proche de 1 dans l'acétonitrile pur (Monadjemi et al. 2011), on peut déduire que :

- Le coefficient d'extinction molaire de ³CT* est proche de 7300 M⁻¹ cm⁻¹ dans ce solvant.
- La présence de l'eau à côté de l'acétonitrile n'étant pas de nature à modifier drastiquement les caractéristiques spectrales de ³CT*, cette valeur est réattribuée à ϵ_T^{CT} dans les solvants mixtes acétonitrile/eau. En acceptant cette légère approximation, on déduit que le rendement quantique de conversion intersystème en milieu enrichi d'eau est de l'ordre de 0,86 :

$$\Phi_T^{CT} = \frac{(\epsilon_T^{CT} \times \Phi_T^{CT})_{\text{experimental}}}{(\epsilon_T^{CT})_{\text{experimental}}} = \frac{6300}{7300} = 0,86$$

III.4- Rendement quantique de Production d'oxygène singulet

- Objectif :

Dans les expériences précédentes, nous avons démontré que l'état excité triplet ($^3\text{CT}^*$) était efficacement désactivé par l'oxygène moléculaire O_2 . Il en a été déduit que, ce faisant, O_2 devait se transformer en oxygène singulet ($^1\text{O}_2$), comme c'est communément le cas avec les molécules organiques dans leur état excité triplet. Dans ce qui suit :

- (i) Nous confirmons cette hypothèse par des mesures directes de phosphorescence de ($^1\text{O}_2$).
- (ii) Nous mesurons les rendements quantiques de production d'oxygène singulet dans différentes conditions expérimentales.
- (iii) Nous mesurons la fraction du triplet piégé par l'oxygène dans différentes conditions expérimentales.

- Méthode :

Pour ce faire, nous avons photoexcité CT avec une lumière monochromatique continue, de longueur d'onde 313 nm, et mesuré les intensités d'émission de phosphorescence de $^1\text{O}_2$ (S_e), ce dernier étant donc photosensibilisé par $^3\text{CT}^*$ (Aminian-Saghafi et al., 1992 ; Lorente et al., 2003; Cabrerizo et al., 2007) :



La photoexcitation de CT a été effectuée dans un solvant mixte "acétonitrile- D_2O ". L'acétonitrile (ou un autre solvant organique) est nécessaire pour la solubilisation de CT. Le remplacement de H_2O par l'eau deutérée est justifiée par la durée de vie plus longue de ($^1\text{O}_2$) [ou plus précisément O_2 ($^1\Delta$)]. Celle-ci est de 62 μs dans D_2O contre seulement 3,8 μs dans H_2O (Martinez et al., 2000 ; Foote et al., 1995). Dans l'acétonitrile, la durée de vie est de 75 μs (Wilkinson et al., 1995 ; Schmidt et al., 1989).

Pour appréhender l'influence de la concentration et celle du solvant, (S_e) a été mesuré à quatre concentrations différentes de CT, variant dans l'intervalle (10^{-4} ; $4,5 \times 10^{-4}$ M), et quatre pourcentages différents d'acétonitrile (100, 80, 50 et 30).

Enfin, pour déterminer le rendement quantique ($\Phi_{\Delta}^{\text{CT}}$) de formation de $^1\text{O}_2$, les signaux d'émission de phosphorescence (S_e) de $^1\text{O}_2$ généré par $^3\text{CT}^*$ ont été comparés aux signaux d'émission de phosphorescence ($\text{S}_e^{\text{Réf}}$) de $^1\text{O}_2$ généré par une substance de référence. Nous avons opté pour la phénalénone (que nous symboliserons par PN dans ce qui suit) comme

référence car PN est un sensibilisateur standard de production de $^1\text{O}_2$, avec un rendement quantique ($\Phi_{\Delta}^{\text{PN}}$) proche de l'unité dans la plupart des solvants (Oliveros et al., 1991 ; Schmidt et al., 1994 ; Marti et al., 1996 ; Arnbjerg et al., 2007). Pour compenser tout effet de solvant, l'irradiation de PN a été effectuée dans les mêmes milieux que ceux adoptés pour CT. Pour assurer une efficacité maximale, nous avons choisi les longueurs d'ondes d'absorption maximale (367 nm et 313 nm) pour irradier les solutions de PN et CT, respectivement.

Les résultats de cette expérience sont exposés ci-dessous.

- **Développement de la relation de dépendance de ($\Phi_{\Delta}^{\text{CT}}$) sur S_e :**

Sous irradiation continue, le rendement quantique d'émission de phosphorescence de ($^1\text{O}_2$) est donné par la relation (1) suivante, valable pour CT comme pour PN :

$$\Phi_e = P_e / P_a \quad (1)$$

Cette relation exprime simplement le fait que le rendement quantique d'émission de ($^1\text{O}_2$) doit, par définition, être égal au rapport du nombre de photons par unité de temps émis par ($^1\text{O}_2$) (représenté par P_e), sur le nombre de photons par unité de temps, absorbés par le photosensibilisateur (représenté par P_a).

D'autre part, il est établi que :

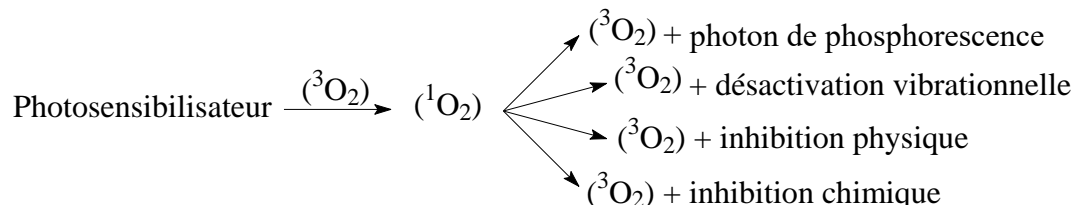
(i) P_e est lié à S_e par la relation : $P_e = C \times S_e$ (Braun et al., 1990 ; Oliveros et al., 1991) où S_e est le signal électrique de phosphorescence enregistré par l'appareil (mesuré en mV) tandis que C est un facteur spécifique à l'appareil. C dépend des caractéristiques géométriques et électroniques du système de détection, ainsi que de paramètres spécifiques du milieu, en l'occurrence son indice de réfraction et son absorbance dans le proche infrarouge.

(ii) l'intensité de la lumière absorbée par le sensibilisateur, P_a , est donné par la relation :

$P_a = P_0 (1 - 10^{-A})$ où P_0 et A sont, respectivement, l'intensité de la lumière incidente et l'absorbance du sensibilisateur à la longueur d'onde d'excitation. P_a est exprimé en $\text{E.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Par conséquent, l'équation (1) s'écrit :

$$\Phi_e = \frac{C \times S_e}{P_a} = \frac{C \times S_e}{P_0 (1 - 10^{-A})} \quad (2)$$

Par ailleurs, on rappelle qu'en plus de la phosphorescence, trois autres voies de désactivation s'offrent à ($^1\text{O}_2$) généré par le photosensibilisateur : la relaxation vibrationnelle, l'inhibition physique et l'inhibition chimique par toute substance présente dans le milieu :



(i) la phosphorescence est caractérisée par une constante de vitesse, dite de l'émission de phosphorescence de ($^1\text{O}_2$), que nous symboliserons par \mathbf{k}_e ; \mathbf{k}_e est exprimé en s^{-1} ;

(ii) la relaxation vibrationnelle est un processus au travers duquel l'excès d'énergie de ($^1\text{O}_2$) est transféré aux molécules du solvant, lors des collisions. Il est caractérisé par la constante de vitesse \mathbf{k}_d , qui s'exprime en s^{-1} ;

(iii) l'inhibition (auquel on se réfère souvent par l'anglicisme "*quenching*") est la désactivation de ($^1\text{O}_2$) par toute substance présente dans le milieu, autre que le solvant. Si cette désactivation s'accompagne de la modification de structure de la molécule, le quenching est dit chimique. À l'inverse, s'il y a un simple transfert d'énergie, le quenching est dit physique. Si les deux processus sont opérants, chaque mode d'inhibition sera caractérisé par sa constante de vitesse propre, en l'occurrence \mathbf{k}_r et \mathbf{k}_q . Si plusieurs substances inhibitrices sont présentes dans le milieu (n inhibiteurs), on peut admettre que chaque inhibiteur réagisse avec ($^1\text{O}_2$) indépendamment des autres, avec des constantes qui lui sont caractéristiques, \mathbf{k}_r^i et \mathbf{k}_q^i . Cependant, dans nos conditions expérimentales, le photosensibilisateur (CT ou PN, selon le cas) est la seule substance présente dans le milieu. Son rôle de photosensibilisateur ne l'empêche pas de jouer le rôle simultané d'inhibiteur. Par conséquent, dans nos expériences, il existe un seul quencher possible, le sensibilisateur lui-même. Dans ce qui suit, nous nous référerons à ces constantes par les symboles $\mathbf{k}_r^{\text{sens}}$ et $\mathbf{k}_q^{\text{sens}}$, respectivement. Il est de coutume de rassembler ces deux constantes dans un seul terme, $\mathbf{k}_t^{\text{sens}}$, qui est la constante de la vitesse globale (ou totale) d'inhibition par le sensibilisateur. Cette constante est simplement égale à la somme des deux constantes : $\mathbf{k}_t^{\text{sens}} = \mathbf{k}_r^{\text{sens}} + \mathbf{k}_q^{\text{sens}}$.

En interceptant ($^1\text{O}_2$), le solvant et le quencher restreignent donc la phosphorescence. Par conséquent, une fraction seulement de ($^1\text{O}_2$) généré par le photosensibilisateur se désactive par phosphorescence, l'autre fraction subissant une désactivation non-radiative. Il s'ensuit que Φ_e

peut être exprimé par la relation (3) suivante, en rappelant que Φ_{Δ} est le rendement quantique de production de ($^1\text{O}_2$) par le sensibilisateur de référence (PN) ou par le chlorothalonil (CT) :

$$\Phi_e = \Phi_{\Delta} \times \frac{k_e}{k_e + k_d + k_t^{\text{sens}} [\text{sens}]} \quad (3)$$

Par ailleurs, il est établi que $k_e \ll k_d$ dans la majorité des solvants (Wilkinson et al., 1995 ; Scurlock et al., 1995 ; Martinez et al., 2000).

La relation (3) se simplifie donc à :

$$\Phi_e = \Phi_{\Delta} \times \frac{k_e}{k_d + k_t^{\text{sens}} [\text{sens}]} \quad (4)$$

En égalisant les équations (2) et (4), Φ_e s'élimine et on obtient l'équation (5) suivante :

$$\Phi_{\Delta} \times \frac{k_e}{k_d + k_t^{\text{sens}} [\text{sens}]} = \frac{C \times S_e}{P_0 (1 - 10^{-A})} \quad (5)$$

La constante de vitesse totale d'inhibition de $^1\text{O}_2$ (k_t^{CT}) et le rendement quantique de production de $^1\text{O}_2$ (Φ_{Δ}) par CT sont déterminés par des mesures relatives utilisant PN comme un sensibilisateur de référence. Appliquée à chacun des deux sensibilisateurs séparément, l'équation (5) s'écrit :

$$\Phi_{\Delta}^{\text{CT}} \times \frac{k_e}{k_d + k_t^{\text{CT}} [\text{CT}]} = \frac{C_{\text{CT}} \times S_e^{\text{CT}}}{P_0^{\text{CT}} [1 - 10^{-A} (\text{CT à } 313 \text{ nm})]} \quad (5')$$

$$\Phi_{\Delta}^{\text{PN}} \times \frac{k_e}{k_d + k_t^{\text{PN}} [\text{PN}]} = \frac{C_{\text{PN}} \times S_e^{\text{PN}}}{P_0^{\text{PN}} [1 - 10^{-A} (\text{PN à } 367 \text{ nm})]} \quad (5'')$$

On remarque ici que k_e et k_d ne dépendent que du milieu. Elles seront donc identiques pour CT et PN, dans un milieu donné.

Le rapport des équations (5') et (5'') permet d'établir le rapport des rendements quantiques de formation de (1O_2) pour CT et PN en fonction de paramètres mesurables. Il est donné par la relation (6) suivante, dans laquelle la constante k_e a été éliminée :

$$\frac{\Phi_{\Delta}^{CT}}{\Phi_{\Delta}^{PN}} = \frac{k_d + k_t^{CT}[CT] C_{CT} \times S_e^{CT} P_0^{PN} [1 - 10^{-A (PN \text{ à } 367 \text{ nm})}]}{k_d + k_t^{PN}[PN] C_{PN} \times S_e^{PN} P_0^{CT} [1 - 10^{-A (CT \text{ à } 313 \text{ nm})}]} \quad (6)$$

La relation (6) peut davantage être simplifiée. En effet :

(i) Les absorbances de l'échantillon et de la référence sont voisines aux longueurs d'ondes d'excitation correspondantes ($\lambda_{CT} = 313 \text{ nm}$ et $\lambda_{PN} = 367 \text{ nm}$). Dans ce cas, on peut admettre que le facteur d'appareil (C) garde quasiment la même valeur dans les deux systèmes (**Braun and Oliveros, 1990**).

(ii) Le photosensibilisateur de référence (PN) a été choisi de telle sorte que les réactions de quenching soient négligeables devant la relaxation vibrationnelle, soit donc : $k_t^{PN}[PN] \ll k_d$ (**Thomas et al., 2003**).

L'équation (6) se simplifie à l'équation (7) :

$$\frac{\Phi_{\Delta}^{CT}}{\Phi_{\Delta}^{PN}} = \frac{S_e^{CT} P_0^{PN} [1 - 10^{-A (PN \text{ à } 367 \text{ nm})}] k_d + k_t^{CT}[CT]}{S_e^{PN} P_0^{CT} [1 - 10^{-A (CT \text{ à } 313 \text{ nm})}] k_d} \quad (7)$$

k_d étant connu (égal à l'inverse de τ_{Δ}), la détermination expérimentale du rapport $\frac{\Phi_{\Delta}^{CT}}{\Phi_{\Delta}^{PN}}$ et de la constante de vitesse de réaction de CT avec (1O_2) (k_t^{CT}) s'effectue habituellement à partir de cette dernière équation, en traçant les variations du rapport $\frac{S_e^{CT}}{S_e^{PN}}$ en fonction de [CT].

- Application numérique :

Dans notre cas :

(i) Le substrat (CT) et la référence ont été irradiés à des longueurs d'ondes différentes (313 nm et 367 nm respectivement) et le rapport $\frac{P_0^{PN}}{P_0^{CT}} = 1,88$.

(iii) La valeur de 1 a été attribuée à Φ_{Δ}^{PN} dans les mélanges ACN/D₂O (**Oliveros et al., 1991 ; Schmidt et al., 1994 ; Marti et al., 1996 ; Arnbjerg et al., 2007**).

(iii) Nous avons observé que dans les limites des erreurs expérimentales, le rapport $\frac{S_e^{CT} P_0^{PN} [1 - 10^{-A} (PN \text{ à } 367 \text{ nm})]}{S_e^{PN} P_0^{CT} [1 - 10^{-A} (CT \text{ à } 313 \text{ nm})]}$ ne change pas de manière significative dans le domaine des concentrations étudiées de CT (voir colonne 6 du Tableau III.13 ci-dessous). Nous en avons déduit que $k_t^{CT} [CT] \ll k_d$. En effet, si l'inhibition par CT concurrençait efficacement la relaxation vibrationnelle (désactivation par le solvant), $k_t^{CT} [CT]$ serait du même ordre de grandeur que k_d . Dans ce cas, d'après l'équation 7, les variations de $\frac{\Phi_{\Delta}^{CT}}{\Phi_{\Delta}^{PN}}$ augmenteraient linéairement avec la concentration de CT, ce qui est démenti par les résultats expérimentaux. Le terme $\frac{k_d + k_t^{CT} [CT]}{k_d}$ de la relation (7) sera donc pratiquement égal à l'unité $\frac{k_d + k_t^{CT} [CT]}{k_d} \cong 1$ et celle-ci devient alors :

$$\Phi_{\Delta}^{CT} = 1,88 \frac{S_e^{CT} [1 - 10^{-A} (PN \text{ à } 367 \text{ nm})]}{S_e^{PN} [1 - 10^{-A} (CT \text{ à } 313 \text{ nm})]} \quad (8)$$

Dans le Tableau III.13 ci-dessous, nous rapportons les valeurs expérimentales à partir desquelles nous avons déduits les rendements quantiques de formation de l'oxygène singulet dans différents mélanges d'acétonirile-D₂O.

Tableau III.13: Valeurs expérimentales de S_e^{PN} , S_e^{CT} , $\frac{S_e^{CT} [1 - 10^{-A} (PN \text{ à } 367 \text{ nm})] P_0^{PN}}{S_e^{PN} [1 - 10^{-A} (CT \text{ à } 313 \text{ nm})] P_0^{CT}}$ et Φ_{Δ}^{CT} dans des mélanges d'acétonitrile/ D_2O , avec différents pourcentages d'acétonitrile (100, 80, 50 et 30).

ACN (%)	A^{PN} (367 nm)	S_e^{PN} (u. a)	A^{CT} (313 nm)	S_e^{CT} (u. a.)	$\frac{S_e^{CT} [1 - 10^{-A} (PN \text{ à } 367 \text{ nm})] P_0^{PN}}{S_e^{PN} [1 - 10^{-A} (CT \text{ à } 313 \text{ nm})] P_0^{CT}}$	Φ_{Δ}^{CT}
100	0,82	124	0,82	58	1,13	0,85 ±0,06
	0,60	114	0,67	52	1,21	
	0,41	72	0,41	35	1,09	
	0,20	41	0,26	21	1,26	
80	0,86	132	0,94	64	1,12	0,85 ±0,04
	0,63	105	0,70	51	1,15	
	0,42	79	0,48	39	1,16	
	0,20	43	0,26	22	1,26	
50	0,88	86	0,91	40	1,15	0,85 ±0,02
	0,67	83	0,64	37	1,17	
	0,42	49	0,38	20	1,21	
	0,22	34,5	0,21	15	1,17	
30	0,33	36	0,35	12	1,66	0,69 ±0,08
	0,22	26	0,25	10,5	1,44	
	0,11	14	0,14	7	1,31	

On note que les rendements quantiques de formation de l'oxygène singulet varient entre 0,85 (pour 100% d'acétonitrile) et 0,69 (pour 30% d'acétonitrile).

III.5- Détermination de la fraction de $^3CT^*$ piégé par l'oxygène par photolyse laser

En solution désoxygénée, le triplet ($^3CT^*$) généré par photoexcitation se désactive avec une constante observée de vitesse de décroissance k_d^{argon} . La désactivation se produit par relaxation vibrationnelle (processus physique) et par inhibition chimique (processus chimique produisant CT_{-Cl} comme principal photoproduit).

En solution aérée, en piégeant une partie des triplets, l'oxygène moléculaire offre une voie supplémentaire de désactivation de ce dernier. En l'occurrence, il y a une inhibition physique

[transfert d'énergie conduisant à la formation du singulet ($^1\text{O}_2$), largement développée dans la section précédente]. Par conséquent, O_2 accélère la disparition de ($^3\text{CT}^*$). $k_d^{\text{aéré}}$, la constante observée de la vitesse de désactivation de ($^3\text{CT}^*$) en milieu aéré, est donc plus élevée que k_d^{argon} , son équivalent en milieu désoxygéné, comme l'indiquent les valeurs mesurées par photolyse laser avec différentes proportions du solvant acétonitrile/eau.

Cependant, à côté de la désactivation physique, on doit également envisager une inhibition chimique [réaction de O_2 avec ($^3\text{CT}^*$) donnant un produit P] car rien, à priori, ne l'interdit. Le calcul suivant démontre, toutefois, qu'une telle réaction n'a pas lieu.

À partir de l'argument précédent, nous pouvons affirmer que la différence entre $k_d^{\text{aéré}}$ et k_d^{argon} représente la constante de la vitesse de disparition du triplet par tout type d'interaction avec O_2 (transfert d'énergie et, éventuellement, réaction chimique). Ramené à $k_d^{\text{aéré}}$, elle équivaut à la fraction des triplets piégés par O_2 :

$$\text{Fraction du triplet piégé par l'oxygène} = \frac{k_d^{\text{aéré}} - k_d^{\text{argon}}}{k_d^{\text{aéré}}}$$

En faisant usage des valeurs de $k_d^{\text{aéré}}$ et k_d^{argon} mesurées par photolyse laser, nous avons calculé la fraction du triplet $^3\text{CT}^*$ piégé par l'oxygène et nous l'avons comparé au rendement quantique de formation de l'oxygène singulet mesuré indépendamment par la phosphorescence. Si une réaction chimique a lieu, la fraction du triplet $^3\text{CT}^*$ piégé par l'oxygène sera plus élevée que le rendement quantique de formation de l'oxygène singulet. Notons enfin que la comparaison doit se faire pour un même milieu, c'est-à-dire pour une même composition du solvant acétonitrile/eau.

Les données du Tableau III.14 montrent que, quelle que soit le pourcentage d'acétonitrile, la fraction des triplets piégés par l'oxygène est proche du rendement quantique de formation de l'oxygène singulet. On en conclut que l'interaction de l'oxygène moléculaire avec $^3\text{CT}^*$ donne presque exclusivement de l'oxygène singulet. En d'autres termes, aucune réaction chimique n'a lieu entre les deux espèces. On confirme également que CT sensibilise de manière très efficace la formation de l'oxygène singulet.

Tableau III.14 : Comparaison du rendement quantique de formation de l'oxygène singulet Φ_{Δ} et la fraction de $^3CT^*$ piégé par l'oxygène (calculé à partir de $k_d^{a\acute{e}r\acute{e}}$ et k_d^{argon} mesurés par la photolyse laser par éclairs) dans différents mélanges d'acétonitrile- D_2O .

ACN (%)	[CT] (M)	Φ_{Δ}	Fraction de $^3CT^*$ piégé par O_2
100	$(1,3 - 4,3) \times 10^{-4}$	$0,85 \pm 0,06$	93 ± 10
80	$(1,3 - 4,9) \times 10^{-4}$	$0,85 \pm 0,04$	91 ± 10
50	$(1,3 - 4,7) \times 10^{-4}$	$0,85 \pm 0,02$	87 ± 9
30	$(0,73 - 4,7) \times 10^{-4}$	$0,69 \pm 0,08$	78 ± 9
20			72 ± 8
5			48 ± 7

IV- Mécanisme réactionnel et discussion

En cohérence avec les observations analytiques, cinétiques et spectroscopiques (spectroscopie continue et spectroscopie transitoire) présentées dans les paragraphes précédents, nous proposons, dans le Schéma III.3, le mécanisme vraisemblable de la phototransformation de CT.

Nous avons postulé que dans la première étape de la réaction, CT peuple son état excité triplet ($^3CT^*$). Ce dernier a ensuite la possibilité d'emprunter différentes voies, en l'occurrence la désactivation, le quenching par l'eau pour former un produit, la réaction avec l'oxygène dissous pour former l'oxygène singulet et enfin la réduction par des constituants organiques pour former le radical CTH \cdot d'où naissent les principaux photoproduits.

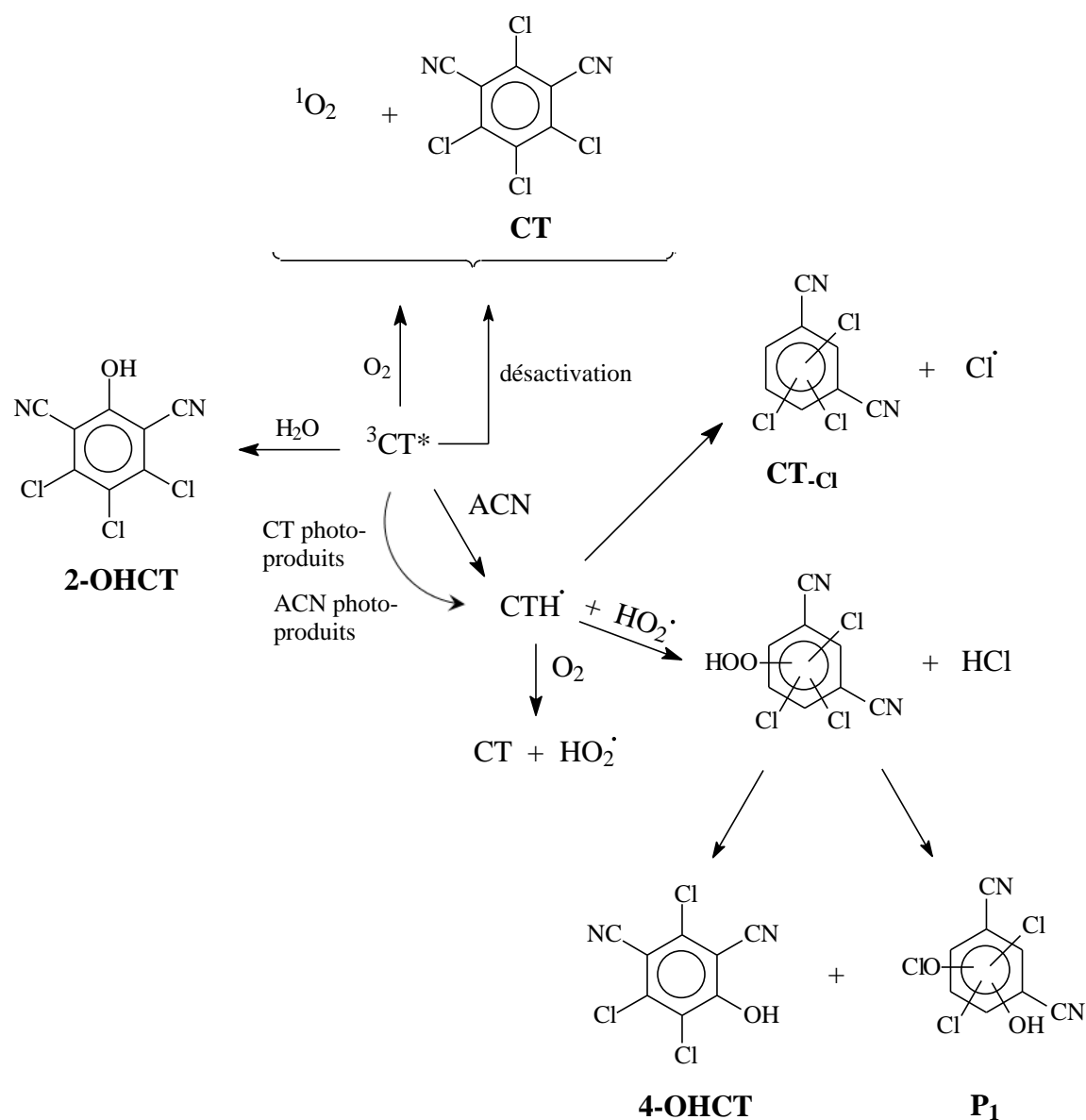


Schéma III.3: Mécanisme réactionnel proposé de la photodégradation de CT en milieu mixte Acétonitrile/Eau.

Dans ce qui suit, nous présentons les arguments ayant conduit à ce mécanisme.

- Évidence de l'implication de $^3CT^*$

D'une part, la formation de $^3CT^*$ a été clairement démontrée par les expériences de la photolyse par flash laser. Quel que soit le pourcentage d'acétonitrile, le rendement quantique de formation de $^3CT^*$ est élevé ($> 0,85$).

D'autre part, l'implication de $^3CT^*$ dans la phototransformation de CT est mise en évidence par la double observation que l'oxygène inhibe fortement la transformation de CT et piège $^3CT^*$

(formation d'oxygène singulet). Les effets concurrentiels de l'oxygène, de l'eau et de l'acétonitrile sur la formation des photoproduits permettent également de conclure que tous les photoproduits proviennent du triplet.

- Évidence de la formation du radical CTH[•]

Pour confirmer l'hypothèse que $^3\text{CT}^*$ peut être réduit, on a tenté de générer le radical CTH[•] en irradiant CT dans un solvant donneur de H. L'expérience a été concluante, permettant la détection directe de CTH[•]. Le spectre transitoire de cette espèce a été enregistré et sa réactivité vis-à-vis de l'oxygène a été déterminée.

- Radical CTH[•] : précurseur à CT-Cl

La formation de CT-Cl à partir de CT implique simplement le remplacement d'un atome Cl par un atome H. Le précurseur le plus probable à cette réaction est sans doute CTH[•], car il permet la formation directe de CT-Cl, accompagné de l'élimination du radical Cl[•].

- Radical CTH[•] : précurseur commun à CT-Cl, P₁ et 4-OHCT

Le passage du milieu désoxygéné au milieu aéré engendre une forte chute du rendement chimique de formation de CT-Cl. À l'inverse, on assiste à une augmentation des rendements chimiques de P₁ et 4-OHCT.

L'effet opposé que l'oxygène induit sur $\eta_{\text{CT-Cl}}$ d'un côté et η_{P_1} et $\eta_{4\text{-OHCT}}$, de l'autre côté, suggère que ces trois photoproduits (i) proviennent d'un précurseur commun, (ii) sont en compétition pour ce même précurseur. Les deux photoproduits, P₁ et 4-OHCT, sont donc vraisemblablement issus du même transitoire que CT-Cl, soit donc CTH[•], la réaction de ce transitoire avec l'oxygène devant promouvoir P₁ et 4-OHCT aux dépens de CT-Cl.

- Formation de l'hydroperoxyde (HOOCT), précurseur commun à P₁ et 4-OHCT

Le fait que l'oxygène favorise la formation simultanée de P₁ et 4-OHCT, nous a conduits à proposer la formation d'un autre précurseur, issu de la réaction du radical CTH[•] avec O₂, ou plus précisément avec HOO[•], et commun à ces deux composés, et seulement à eux deux. La formation de P₁ et 4-OHCT à partir de CTH[•] s'effectue en deux étapes :

(i) réaction de CTH[•] avec l'oxygène, régénérant CT et donnant naissance au radical hydroperoxyde (HOO[•]).

(ii) réaction de CTH^\bullet avec les radicaux hydroperoxyde nouvellement créés, donnant un hydroperoxyde (HOOCCT) et libérant HCl dans le milieu.

Nous avons ensuite émis l'hypothèse que P_1 et 4-OHCT proviennent de cet hydroperoxyde. Nous exposons, dans ce qui suit, les autres observations qui supportent cette hypothèse.

- Évidences de la formation de P_1 et 4-OHCT à partir de l'hydroperoxyde

1- Les analyses quantitatives des données expérimentales montrent que $^3\text{CT}^*$ n'est pas le seul intermédiaire piégé par l'oxygène. Dans le milieu renfermant 20% d'acétonitrile, après une conversion de CT d'environ 20%, la dégradation de CT est réduite d'un facteur de 110. Or, les données des expériences de la photolyse par flash laser indiquent que dans ce même milieu, la concentration stationnaire de $^3\text{CT}^*$ est réduite d'un facteur proche de 5 seulement. Par conséquent, le fort effet inhibiteur de l'oxygène sur la phototransformation de CT n'est pas dû au seul piégeage du triplet par l'oxygène. Ce dernier doit être impliqué dans d'autres réactions inhibitrices. L'oxydation de CTH^\bullet régénérant CT (tout en donnant naissance à HO_2^\bullet), est un candidat probable car il est soutenu par des données expérimentales.

2- En milieu aéré, lorsque le pourcentage d'acétonitrile augmente, la formation de P_1 et 4-OHCT s'amplifie tandis que celle de $\text{CT}_{\text{-Cl}}$ se rétrécit. Cette observation s'interprète principalement par une élévation de la concentration de O_2 , plus soluble dans l'acétonitrile et donc plus favorable à la voie de formation de P_1 et 4-OHCT.

3- La formation du sous-produit HCl explique en grande partie l'acidification du milieu en cours de réaction et supporte cette hypothèse.

4- L'hydroperoxyde n'a pas été observé expérimentalement, probablement en raison de l'instabilité relative de la liaison peroxyde, ce qui empêche l'accumulation de l'hydroperoxyde à des concentrations suffisamment élevées pour le rendre détectable par une analyse HPLC, d'autant plus que celle-ci a généralement lieu des dizaines de minutes, voire quelques heures, après l'irradiation.

5- La lenteur de la phototransformation de CT en milieu aéré peut s'expliquer par des facteurs endogènes (faibles constantes de vitesses, engendrant des cinétiques intrinsèquement lentes) et exogènes (inhibition par O_2). En plus de cela, il est utile de noter que la réaction élémentaire entre les deux espèces transitoires (CTH^\bullet et HO_2^\bullet) devrait ralentir considérablement la formation de P_1 et 4-OHCT, en raison de la faiblesse des concentrations de ces deux espèces transitoires.

- Quenching par l'eau et formation de 2-OHCT

En raison du piégeage rapide de $^3\text{CT}^*$ par l'oxygène, le quenching de $^3\text{CT}^*$ par l'eau n'est détectable qu'en milieu désoxygéné. De manière intéressante, cette réaction donne le 2-OHCT, plutôt que le 4-OHCT, signe que le mécanisme de formation de ces deux isomères est bien différent. Le dernier nommé n'est, par ailleurs, détecté que dans le milieu oxygéné. Le 2-OHCT qui correspond à la substitution de Cl par OH, résulte probablement d'une photohydrolyse (réaction de $^3\text{CT}^*$ avec l'eau), comme il a souvent été rapporté pour d'autres composés chlorés (Boule et al., 1999). En bon accord avec cette affirmation, son rendement chimique augmente lorsque le pourcentage d'eau augmente.

- Renforcement de la formation du radical CTH^{\bullet} par l'acétonitrile, en milieu désoxygéné

La voie de la formation du radical CTH^{\bullet} vaut la peine d'être étudiée en plus grande profondeur. Dans les premières étapes de la réaction, le seul composé donneur de H présent dans le milieu est l'acétonitrile. En milieu désoxygéné, une augmentation du pourcentage d'acétonitrile entraîne une augmentation de la vitesse de photolyse de CT. Cette observation suggère que l'acétonitrile est directement impliqué dans la formation du radical CTH^{\bullet} . Ce faisant, l'acétonitrile est oxydé par $^3\text{CT}^*$. La réactivité intrinsèque de l'acétonitrile avec $^3\text{CT}^*$ devrait être très faible, mais l'énorme concentration d'acétonitrile dans nos conditions expérimentales (qui se situe dans la gamme du molaire) peut compenser la faible constante de vitesse et rendre cette réaction non-négligeable.

- Eau et acétonitrile : deux co-solvants en compétition pour $^3\text{CT}^*$, en milieu désoxygéné

En milieu désoxygéné, à côté du renforcement de la formation du radical CTH^{\bullet} par l'acétonitrile, rapporté dans le paragraphe précédent, on observe simultanément une diminution du rendement chimique de formation de 2-OHCT. Cela signifie clairement que la voie de la formation du radical CTH^{\bullet} est en compétition avec celle de 2-OHCT. Ce qui, à son tour, signifie que les deux co-solvants, eau et acétonitrile, ne sont pas neutres vis-à-vis de la photoréactivité de CT, mais qu'ils sont en compétition pour $^3\text{CT}^*$, le premier orientant la réaction vers la formation de 2-OHCT et le second vers la formation des trois photoproduits ($\text{CT}_{-\text{Cl}}$, 4-OHCT et P_1).

- Auto-accélération (Autre source de formation du radical CTH^{\bullet})

L'effet auto-accélérateur, rapporté au paragraphe II.1.3, est sans doute dû à l'apparition de nouvelles réactions au cours de la réaction. Les photoproduits issus de CT (tel que 2-OHCT) ou

tout photoproduit issu de la transformation de l'acétonitrile, peuvent à leur tour participer à la réduction de $^3\text{CT}^*$ et induire l'auto-accélération. Ces photoproduits semblent plus efficaces que l'acétonitrile lui-même dans l'induction de la transformation de CT.

- Quenching par l'oxygène et production de l'oxygène singulet

Les rendements quantiques de l'oxygène singulet, mesurés par phosphorescence pour 100 à 30% d'acétonitrile, s'accordent bien avec la fraction du triplet piégé par l'oxygène. On en conclut que l'interaction entre $^3\text{CT}^*$ et O_2 conduit presque exclusivement au transfert d'énergie (formation quasi-exclusive de l'oxygène singulet). En utilisant cette dernière donnée et le pourcentage du triplet piégé par l'oxygène à 5% d'acétonitrile, on calcule que le rendement en oxygène singulet dans 95% d'eau devrait être proche de 0,5 ce qui est assez élevé.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

La large utilisation du chlorothalonil (CT) accroît la probabilité que ce fongicide contamine les eaux naturelles. Dissous dans l'eau, CT est susceptible de subir une phototransformation directe, puisqu'il absorbe le rayonnement solaire jusqu'à 350 nm. Notre étude a montré que la lumière devrait effectivement jouer un rôle relativement important dans le processus de dégradation de ce pesticide dans les milieux aquatiques naturels. Ainsi, la photoréactivité du chlorothalonil dissous dans l'eau et irradié dans le proche UV s'est avérée bien singulière :

1- La cinétique de dégradation de CT est atypique, bien qu'elle ne soit pas exceptionnelle, ayant été observée dans quelques rares cas. La réaction est presque imperceptible dans les premiers instants, s'enclenche lentement, pour ensuite prendre le plein essor. Nous avons mis en évidence la responsabilité directe des photoproduits dans ce phénomène d'auto-accélération. Simultanément, nous avons écarté tout rôle des composants minéraux du milieu, tels que les ions phosphates, chlorures et hypochlorites. L'oxygène moléculaire montre bien un fort effet inhibiteur mais n'enraye pas le phénomène d'auto-accélération.

2- L'acétonitrile (ACN), qui bénéficie d'une solide réputation d'inertie chimique, ajouté à l'eau en faible proportion (5%) pour assurer la solubilisation de CT, s'est distingué comme acteur de premier plan dans la phototransformation de CT. Son influence porte aussi bien sur la cinétique que sur l'orientation de la réaction.

3- La nature des produits de la réaction –identifiés par HPLC/UV, HPLC/MS et HPLC/MS/MS– varie considérablement avec les conditions expérimentales, notamment la composition centésimale du solvant et l'oxygénation du milieu.

4- Dans le milieu riche en eau (95%) et ouvert à l'atmosphère, le produit majoritaire est le trichloro-1,3-dicyanobenzène (symbolisé par CT-Cl), qui résulte d'une déchloration réductive de CT (substitution de Cl par H). La responsabilité de ACN dans cette réaction est manifeste. Quatre isomères de CT-Cl sont possibles.

Il est accompagné, mais en faible proportion, d'un photoproduit d'oxydation (nommé P₁), dont la structure correspond vraisemblablement à celle du 1,3-dicyano-hydroxy-hypochlorite-dichlorobenzène.

5- Contre toute attente, lorsqu'on augmente le pourcentage d'acétonitrile (solvant réducteur), le rendement chimique de formation de CT-Cl (produit de réduction par ACN) diminue fortement jusqu'à l'annulation.

D'autre part, la formation de P₁ (produit d'oxydation) augmente d'un facteur 5, engendrant un autre paradoxe, du moins en apparence.

Simultanément, un troisième photoproduit, le 4-hydroxychlorothalonil (4-OHCT), se forme via une réaction qui s'apparente à une oxydation, donc elle-aussi inattendue. Sa formation est nulle, (ou imperceptible) pour 5% d'ACN, timide à 20% d'ACN ($\eta = 0,01$), plus franche à 50% d'ACN ($\eta = 0,10$).

Il en a été conclu que ACN est un intermédiaire réactionnel agissant en amont sur deux voies concurrentielles de la transformation de CT. D'un côté, il cède directement un atome H à CT, induisant sa réduction. Cette réaction est prédominante, aux faibles taux d'ACN. De l'autre côté, il élève la concentration de l'oxygène moléculaire dissous, favorisant l'oxydation de CT par ce dernier. L'augmentation du taux de ACN assoit la prédominance de l'oxydation, élevant progressivement les concentrations de 4-OHCT et P₁, tout en diminuant celle de CT-Cl, au point de l'annuler.

6- La suppression de O₂ du milieu réactionnel supporte cette conclusion : En milieu saturé d'argon, on observe la formation -avec des rendements chimiques relativement élevés- de CT-Cl, mais pas celle de 4-OHCT ni celle de P₁.

En revanche, il se forme un nouveau photoproduit, isomère de position de 4-OHCT, que les calculs quantiques assignent de manière fiable au 2-OHCT, tout en écartant le 5-OHCT. Par ailleurs, le rendement chimique de 2-OHCT diminue proportionnellement à la fraction de H₂O dans le solvant binaire, indiquant que : (i) ce composé qui, contrairement au 4-OHCT, ne nécessite pas O₂, est certainement issu de la photohydrolyse (substitution de Cl par un groupement OH provenant de l'eau, dans un mécanisme concerté), et (ii) H₂O et ACN sont en compétition pour la réaction avec une espèce transitoire, que nous avons établi comme étant le triplet de CT (³CT*).

7- Les études en photolyse laser ont en effet mis en évidence la formation d'un état excité triplet (³CT*) et d'un radical réduit (CTH') qui lui succède.

Le triplet a été pleinement caractérisé en mesurant son absorption, le rendement de sa formation et sa réactivité avec l'oxygène et avec l'isopropanol. Le triplet est en toute vraisemblance l'intermédiaire qui donne naissance au 2-OHCT par photohydrolyse, d'un côté, et au radical réduit (CTH'), par arrachement d'un H de ACN, de l'autre côté.

À son tour, CTH' a été caractérisé en enregistrant son spectre d'absorption transitoire. CTH' est le transitoire à partir duquel se forment les trois autres produits identifiés (CT-Cl, P₁ et 4-OHCT).

8- Par ailleurs, les mesures de phosphorescence indiquent que l'état excité triplet du chlorothalonil sensibilise la formation de l'oxygène singulet avec un rendement quantique

variable. La photosensibilisation est très efficace, comme établi par les mesures de la fraction du triplet piégé par l'oxygène.

9- L'acidification importante constatée à la fin de la réaction pointe à une déchloration successive de CT et de ses photoproduits, avec formation de HCl et/ou d'acides organiques provenant de CT et de l'acétonitrile.

10- En adéquation avec ces résultats, un mécanisme réactionnel est proposé, en postulant la formation des radicaux hydroperoxyde.

11- En conclusion, ce travail démontre que dans les eaux de surface, le chlorothalonil devrait être photostable mais sa photodégradation devrait être grandement accélérée grâce aux nombreux composés organiques présents dans l'eau (donneurs d'électrons ou donneurs H). Cela signifie que le taux de phototransformation du chlorothalonil sera influencé par la composition de l'eau de surface.

De son côté, le chlorothalonil est capable de sensibiliser la photooxydation des autres micropolluants, en générant de grandes quantités d'oxygène singulet, une espèce réactive importante des eaux de surface.

Annexes

Annexe 1

Evolution de la solubilité de l'oxygène dans un mélange binaire eau/solvant en fonction des fractions molaires

Lorsqu'un co-solvant est associé à l'eau, et que ce co-solvant soit plus apte que l'eau à dissoudre O₂, ce qui est le cas de l'acétonitrile, il est généralement observé que la solubilité de O₂ augmente avec l'augmentation du pourcentage du co-solvant dans le mélange binaire (**Rubin Battino, 1981**). Toutefois, la solubilité ne varie pas linéairement avec le pourcentage du co-solvant. Les variations sont, dans une mesure approximative, prévisibles par des modèles théoriques prédictifs ou semi-prédictifs, élaborés pour l'estimation de la solubilité des gaz dans des systèmes formés de mélanges de solvants (**Kagaku Binran, 1984 ; Bakalyar et al., 1978**). Ces théories nécessitent généralement l'emploi des paramètres moléculaires et de solubilité du gaz dans les solvants purs.

La solubilité de O₂ dans de très nombreux systèmes binaires a été étudiée (**Lawrence Clever .H, 2014 ; Battino Rubin, 1981**). À titre illustratif, la Figure 1, montre la solubilité de l'oxygène dans les mélanges éthanol/eau et méthanol/eau, à température constante. Les isothermes de solubilité montrent que sur l'intervalle entier entre l'eau pure (100% eau) et l'alcool pur (100% alcool), la solubilité de O₂ est sensiblement inférieure à la valeur additive.

Par analogie, nous pouvons donc admettre, en première approximation, que la concentration de l'oxygène dans le solvant binaire acétonitrile/eau (10/90) est inférieure à la somme des deux solvants (pondérée par la fraction volumique de chaque solvant) et qu'elle est seulement légèrement supérieure à sa solubilité dans l'eau.

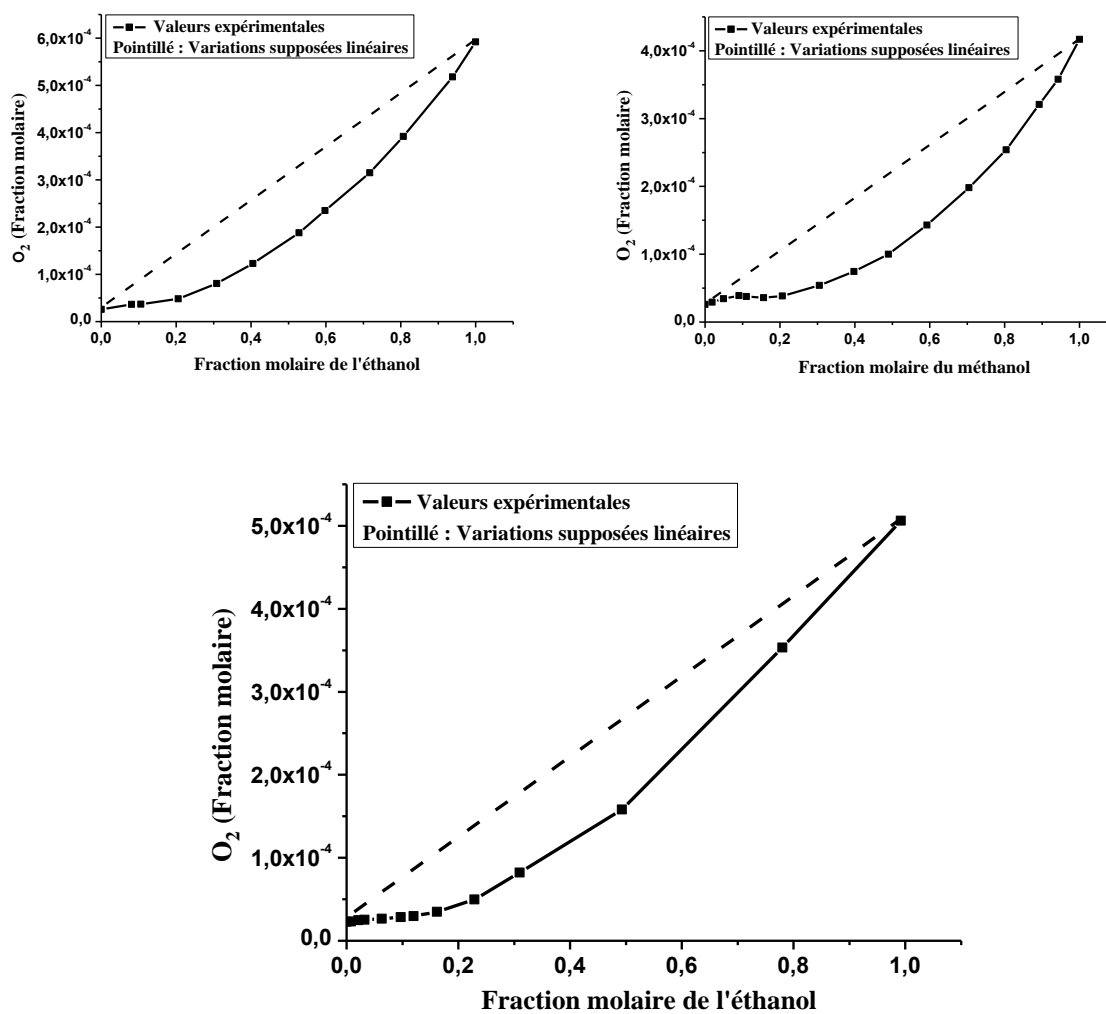


Figure 1 : Solubilité de l'oxygène dans le mélange éthanol/eau et méthanol/eau (à $P = 1 \text{ atm}$ et $T = 20 \text{ °C}$) (Battino Rubin, 1981) et dans le mélange éthanol/eau (à $P = 1 \text{ atm}$ et $T = 25 \text{ °C}$). (Battino Rubin, 1983)

Annexe 2

Calculs théoriques sur trois isomères de l'hydroxychlorothalonil "OHCT"

Rappelons, en premier lieu, qu'une étude théorique des propriétés optiques de différents isomères de l'hydroxychlorothalonil (OHCT) a été réalisée par le Dr. Pascal de Sainte-Claire (théoricien de l'équipe Photochimie, ICCF, UMR 6296) en utilisant la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT, *Density Functional Theory*), l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques. Ces derniers ont été effectués avec la série Gaussienne des programmes (**Frisch et al., 2010**) et les molécules ont été optimisées au niveau PBEPBE/6- 31G (d,p).

1- Photoproduit 4-OHCT

Le spectre expérimental d'absorption UV-visible de 4-OHCT et les spectres théoriques de ses deux conformères (forme *a* et forme *b*) sont représentés sur les Figures 2 et 3, respectivement, tandis que les structures des deux conformères sont présentés dans le Schéma 1.

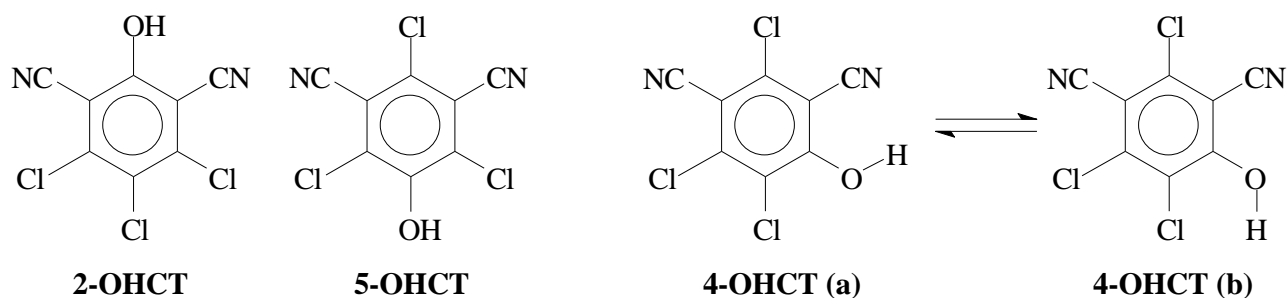


Schéma 1 : Espèces étudiées par des calculs quantiques (DFT).

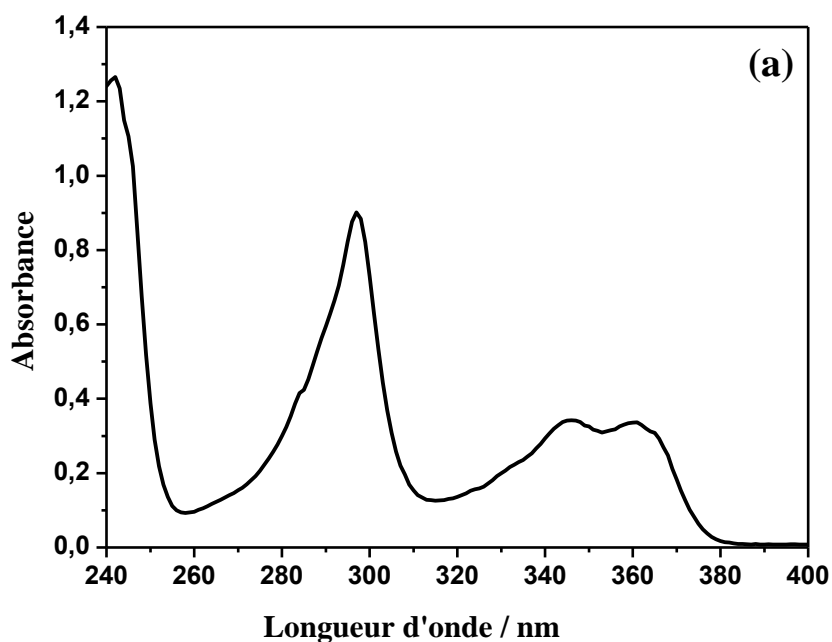


Figure 2 : Spectre expérimental d'absorption électronique de 4-OHCT.

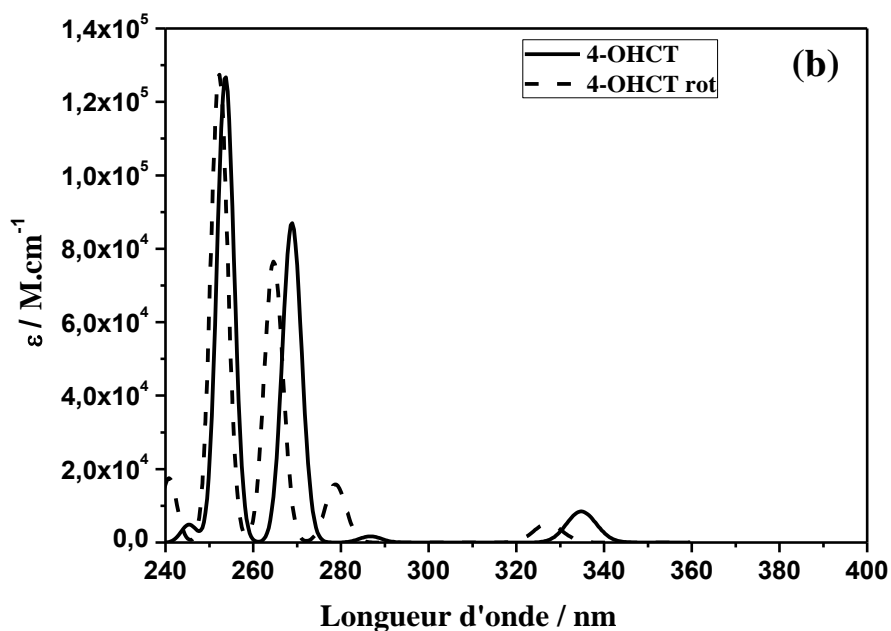


Figure 3 : Spectres théoriques d'absorption électronique de 4-OHCT, obtenus à l'aide du programme TD-BPEBPE/6-31G (d,p). La demie-largeur du pic UV à mi-hauteur (HWHM, Half-Width at Half Maximum) a été réglée à 0,044 eV (~ 2 nm).

On observe sur la Figure 3 que les trois bandes d'absorption de 4-OHCT sont reproduites pour les deux conformères et que les positions des maximums se situent dans un intervalle de ± 20 nm des maximums expérimentaux. On peut donc considérer les spectres théoriques comme étant comparables au spectre expérimental.

On observe également que le spectre théorique du conformère **b** (en pointillé) se distingue du spectre du conformère **a** (en trait plein) principalement par un décalage des longueurs d'ondes vers le bleu (déplacement vers les longueurs d'ondes plus courtes). Or, il a été constaté que l'énergie du conformère le plus encombré (forme **b**) se situait à moins de 10 kJ/mol au-dessus de celle du conformère le moins encombré (forme **a**). La proximité énergétique entre ces deux formes et la ressemblance des spectres théoriques respectifs -aussi bien entre eux qu'avec le spectre expérimental- rend plausible l'existence d'un équilibre dynamique entre les deux espèces, à température ambiante.

En admettant donc que les deux espèces soient en équilibre, le décalage de leurs spectres respectifs peut entraîner l'élargissement des bandes d'absorption de 4-OHCT et être responsable de l'épaulement apparaissant à 285 nm dans le spectre expérimental, ainsi que de la naissance de deux bandes jumelles entre 340 et 360 nm.

2- Photoproduits 2-OHCT et 5-OHCT

La formule brute d'un photoproduit détecté dans le milieu désoxygéné mais pas dans le milieu aéré, établie par LC-MS, correspond à celle d'un OHCT. Cependant, les données chromatographiques écartent la possibilité que ce photoproduit soit le 4-OHCT, alors que les données spectrales orientent vers un isomère de position. Afin d'identifier ce photoproduit, les spectres théoriques d'absorption UV du 2-OHCT et du 5-OHCT ont été reconstitués par modélisation, en utilisant les mêmes bases de calcul que pour 4-OHCT. Les structures du 2-OHCT et du 5-OHCT sont indiquées dans le Schéma 1 ci-dessus.

Le spectre expérimental d'absorption du photoproduit en question (obtenu par la barrette de diodes équipant le détecteur UV-visible du chromatographe HPLC utilisé) montre trois bandes, à 231 nm (avec un épaulement à 240 nm), 287 nm et 341 nm, respectivement (Figure 4.a). Les isomères 2-OHCT et 5-OHCT montrent tous les deux une bande d'absorption à 350 nm (Figure 4.b). Cependant, au-dessous de 300 nm, les attributs des spectres théoriques de ces composés sont significativement différents l'un de l'autre. Les positions des maximums théoriques d'absorption du 2-OHCT (245 nm, 258 nm, 284 nm et 348 nm) sont similaires à celles des maximums expérimentaux, celles de 5-OHCT en sont éloignées. De plus, lorsque l'on se place à $\text{HWHM} = 0,11$ e.v (voir l'insertion de la Figure 4.b), la forme du spectre de 2-OHCT se rapproche

davantage de celle du spectre expérimental. Ainsi, (i) la première bande développe un épaulement similaire à celui observé dans le spectre expérimental, (ii) le rapport des coefficients d'absorption molaire respectifs est également en bon accord avec les données expérimentales du 2-OHCT.

En conclusion, la conformité du spectre théorique avec le spectre expérimental apporte l'élément qui manquait pour affirmer que le photoproduit en question est bien le 2-OHCT.

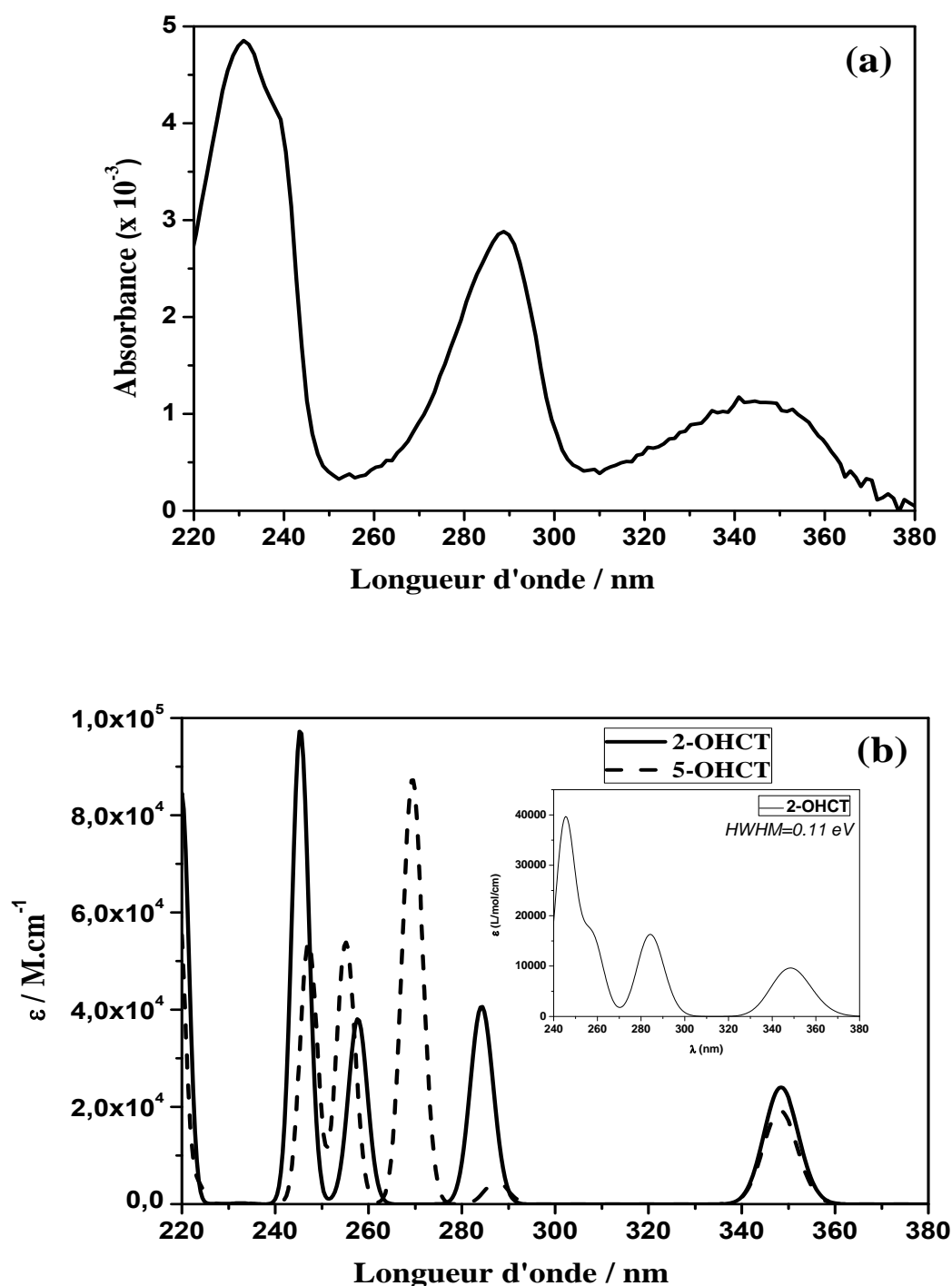


Figure 4 : (a) : Spectre expérimental d'absorption électronique du photoproduit formé en solution désoxygénée ; (b) : Spectres théoriques d'absorption électronique de 2-OHCT (trait plein) et de 5-OHCT (pointillé). Les spectres dans (b) sont obtenus au niveau de TD-BPEBPE/6-31G (d,p). Le pic UV HWHM a été réglé à 0,044 eV (~ 2 nm). Insertion : Spectre théorique de 2-OHCT avec HWHM = 0,11.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

Aminian-Saghafi T, Nasini G, Caronna T, Braun A. M and Oliveros E, *Helv. Chim. Acta*, 75 (1992) 531-538.

April R. Van Scoy and Ronald S. Tjeerdema, *Environmental Fate and Toxicology of Chlorothalonil*, Article in *Reviews of environmental contamination and toxicology*, July (2014).

Armbrust K.L, *Environ. Toxicol. Hem*, 20 (2001) 2699-2703.

Arnbjerg J, Paterson M.J, Nielsen C.B, M Jørgensen, Christiansen O and Ogilby P.R, *J. Phys. Chem. A*, 111 (2007) 5756- 5767.

Aubertot J.N, Barbier J.M, Carpentier A, Gril J.J, Guichard L, Lucas P, Savary S, Savini, Voltz M, *Pesticides, agriculture et environnement. Réduire l'utilisation des pesticides et limiter leurs impacts environnementaux*. Rapport d'expertise scientifique collective, INRA et Cemagref, France, (2005) ;
(http://www.inra.fr/l_institut/expertise/expertises_realisees/pesticides_agriculture_et_environnement).

Ashton acton.Q, *Waste management research*, pp 592, In « *Issues in Global Environment : Pollution and Waste Management* », Scholarly Editions ed, Atlanta, Georgia, (2012).

Baier J, Fus T, Pollmann C, Wiesmann C, Pindl K, Engl R, Baumer D, Maier M, Landthaler M and Baumler W, *J. Photochem. Photobiol. B*, 87 (2007) 163-173.

Baier J, Maier M, Engl R, Landthaler M and Baumler W, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 3041-3046.

Bakalyar S.R, Bradley M.P.T, and Honganen R, *J. Chromatogr*, 158 (1978) 277-293. (<https://www.shimadzu.com/an/hplc/support/lib/lctalk/s5/023.html>)

Battino Rubin, *Oxygen and Ozone*, IUPAC Solubility Data Series, Pergamon Press, Oxford, Vol. 7 (1981).

Biémont E, *La lumière*, "Que sais-je ?", Presses Universitaires de France (1996).

Boland Jeroen, *Les pesticides : composition, utilisation et risques*. 1^{ère} ed, Fondation Agromisa, Wageningen, Agrodok 29, (2004).

Bonneau R, Ian Carmichael and Hug G. L, *Molar absorption coefficients of transient species in solution*, *Pure & Appl. Chem.*, pp 289-299, IUPAC, Vol. 631(1991).

Boule P, Othmen K, Richard C, Szczepanik B and Grabner G, *Int. J. Photoenergy*, 1 (1999) 49-54.

Bossan D, Wortham H and Masclet P, *Chemosphere*, 30 (1995) 21-29.

Bossi R, Vejrup K.V, Mogensen B.B and Asman W.A.H, *Journal of Chromatography A*, 957 (2002) 27-36.

Braun A.M, Maurette M.T and Oliveros E, *Technologie photochimique*, Presses Polytechniques Romandes, (1986).

Braun A.M, Maurette M.T, Oliveros E, *Technologie photochimique*, 1^{ère} ed, EPFL-Ecublens, CH-1015 Lausanne, Suisse, (1986).

Braun A.M and Oliveros E, *Pure Appl. Chem*, 62 (1990) 1467-1476.

Burrows H.D, Canle L.M, Santaballa J.A and Steenken S, *Journal of Photochemistry and Photobiology B : Biology*, 67 (2002) 71-108.

Boule.P, *Environmental photochemistry*, In « *The Handbook of Environmental Chemistry* », Springer, Vol. 2 (1999).

Cabrerizo F.M, Dantola M.L, Petroselli G, Capparelli A.L, Thomas A.H, Braun A.M, Lorente C, Oliveros E, *Photochem. Photobiol*, 83 (2007) 526-534.

Calvet R, Barriuso E, Bedos C, Benoit P, Charnay MP, Coquet Y, *Les pesticides dans le sol : Conséquences agronomiques et environnementales*, pp 641, Ed : France Agricole, (2005).

Calvet Raoul, *Les pesticides ds le sol : conséquences agronomiques et environnementales*. Editions France Agricole (2005).

Calvert J.G, Pitts J.M, *Photochemistry*. John Wiley & sons, (1966) 783-86.

Caux P.Y, Kent R, Fan G and Stephenson G, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 26 (1996) 45-93.

Cox C, *J. Pest. Reform*, 17 (1997) 14-20.

Coyle J.D, *Introduction to organic chemistry*, The Open University, Milton Keynes, (1989).

Crosby D.G, *Photodecomposition of pesticides in water*. In « Fate of Organic Pesticides in the Aquatic Environ », pp 173-188, Advances in Chemistry Series, Vol.111 (1972).

Dantola M.L, Thomas A.H, Braun A.M, Oliveros E and Lorente C, *J. Phys. Chem. A*, 111 (2007) 4280-4288.

David M. Whitacre, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, Editorial Board, Springer, Vol. 232 (2014).

Davies P.E, *Bull. Environ. Contam. Toxicol*, 40 (1988) 405-409.

Davies P.E, White R.W.G, *Aquat.Toxicol*, 7 (1985) 93-105.

Denney R.M, Nickon A, *Org React*, 20 (1973) 133-336.

DeRosa M.C and Crutchley R.J, *Coord. Chem. Rev*, 233-234 (2002) 351-371.

Donald Mackay, Wan-Ying Shiu, Kuo-Ching Ma, Sum Chi Lee, *Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic chemicals*, 2nd ed, CRC presse Taylor&Francis Group, Vol. 4 (2006).

Environmental Protection and Toxic Substances ; Pesticide Fact Sheet, Name of Chemical : Azoxystrobin ; United States Office of Prevention, Pesticides : Arlington, VA, (1997).

Fall R and Murphy S.E, *J. Am. Chem. Soc*, 106 (1984) 3033-3034.

Faust B.C, *Aquatic photochemical reactions in atmospheric, surface, and marine waters*, pp 102-120, In « *Environmental Photochemistry* », Boule P ed, Springer-Verlag, Berlin, Germany, (1999).

Faust B.C and Zepp R.G, *Environ. Sci. Technol*, 27 (1993) 2517-2522.

Floesser-Mueller H and Swack W, *Rev. Environ. Contam. Toxicol*, 172 (2001) 129-228.

Foote C.S and Clennan E.L, *Properties and reactions of singlet dioxyge*. In « *Active Oxygen in Chemistry* », chapitre 4, ed. C.S Foote, J.S Valentine, A Greenberg and J.F Liebman, Chalman & Hall, New York, , Vol. 2 (1995).

Food and Agriculture Organisation (FAO), *World ressources 1992-1993*. In « *World Resources Institute (WRI)* », 12 (1991) 179.

Foreman W.T, Majewski M.S, Goolsby D.A, Wiebe F.W and Coupe R.H, *The Science of the total Environment*, 248 (2000) 213-226.

Forman S, Novák J, Tykva R, Kás J, Wimmer Z, Ruml T, *Chemosphere*, 46 (2002) 209-217.

Fournier J, *Chimie des pesticides. Cultures et Techniques*. Agence de Coopération Culturelle et Technique, Tec&Doc-Lavoisier, Paris (1988).

Franck R and Klöpffer W, *Chemosphere*, 17(1988) 985-94.

Frery N, Saoudi A, Garnier R, Zeghnoun A, Falq G, Guldner L, *Exposition de la population française aux polluants de l'environnement*, pp 12, Volet environnemental de l'étude nationale nutrition santé, Premiers résultats. Institut de veille sanitaire (2010).

Frisch M.J, Trucks G.W, Schlegel H.B, Scuseria G.E, Robb M.A, Cheeseman J.R, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson G.A, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian H.P, Izmaylov A.F, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg J.L, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery J.A, Peralta J.E, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd J.J, Brothers E, Kudin K.N, Staroverov V.N, Keith T, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant J.C, Iyengar S.S, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam J.M, Klene M, Knox J.E, Cross J.B, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann R.E, Yazyev O, Austin A.J, Cammi R, Pomelli C, Ochterski J.W, Martin R.L, Morokuma K, Zakrzewski V.G, Voth G.A, Salvador P.J, Dannenberg J.J, Dapprich S, Daniels A.D, Farkas O, Foresman J.B, Ortiz J.V, Cioslowski and Fox D.J, Gaussian 09, Revision C.01, *Gaussian, Inc., Wallingford CT*, (2010).

Gabriele P.D, Iannucci R.M, *J. Coat. Tech*, 56 (1984) 33-48.

Gisi U, Sierotsky H, *Eur. J. Plant Pathol*, 122 (2008) 157-167.

Gish J, Prueger J, Daughtry C, Kustas W, McKee L, Russ A and Hatfield J, *J Env. Qual*, 40 (2011) 1432-42.

Giumanini A.G, Verardo G, Strazzolini P, *J. Photoch. Photob. A Chem.* 48 (1989) 129-153.

Guillard C, Fischer M, Herrmann J.M, Agüera A, Tejedora, Piedra L, Fernandez-Alba A, *Analyse des métabolites de dégradation photocatalytique de divers pesticides dans les eaux de la région d'Almeria (Espagne)*, pp 29-37, Actes du 30ème congrès du groupe français des pesticides, (2001).

Gupta Ramesh C, Crissman James W, *Safety Assessment including Current and Emerging Issues in Toxicologic Pathology*, pp 1349-1372, In «*Haschek and Rousseaux's Handbook of Toxicologic Pathology* », 3th ed, Vol 2. (2013).

Hall N, *Membrane disruptors*. In « *The New Chemistry : A Showcase of Modern Chemistry and its Applications* », p 253, Cambridge University Press, Cambridge, UK (2000).

Herzberg G, *Molecular spectra and Molecular Structure : Spectra of Diatomic Molecules*, 2nd ed, VonNostrand, New York, (1950).

Hollas, J.M, *Spectroscopie*. Dunod, (1998).

Hussey and Achord C. L, *Anal. Chem*, 52 (1980) 601.

Institut Pasteur de Lille, (1999). *Produits phytosanitaires dans les eaux de pluie de la Région Nord Pas-de-Calais* ;
(http://www.nord-nature.org/environnement/pollutions/pesticides_pasteur.pdf).

Johnson A.C, Besien T.J, Bhardwaj C.L, Dixon A, Goody D.C, Haria A.H and White C, *Journal of Contaminant Hydrology*, 53 (2001) 101-117.

Kawamoto K, Urano K, *Chemosphere*, 19 (1989) 1223-1231.

Kawamura Y, Takeda M and Uchiyama M, *J. Pestic. Sci*, 3 (1978) 397-400.

Klán P, Wirz J, *Photochemistry of organic compounds*, Wiley, Chichester, (2009).

Knepper T.P, Sacher F, Lange F.T, Brauch H.J, Karrenbrock F, Roerden O and Lindner K, *Waste Manag*, 19 (1999) 77-99.

Komárek M, Čadková E, Chrastný V, Bordas F, Bollinger JC, *Environment International*, 36 (2010) 138-151.

Krasnovsky A.A, *Membr. Cell Biol*, 12 (1998) 665-690.

Krieger R, *Hayes' Handbook of Pesticide Toxicology*, 3rd ed, pp 1951-1966, (2010).

K.T, McConnel R, Meggs W.T and Zahm S.H, *Toxicol. Ind. Health*, 9 (1993) 913-959.

Kuramochi H, T. Kobayashi, Suzuki T and Ichimura T, *J. Phys. Chem. B*, 114 (2010) 8782-8789.

Kwon J.W, Armbrust K.L, *J Agric Food Chem*, 54 (2006) 3651-3657.

Lachambre M, Fisson C, *La contamination chimique : quel risque en estuaire de Seine?* Fiche Substances, Introduction Pesticides, pp 6, Groupement D'intérêt Public, Seine Aval (2007).

Larson R.A and Berenbaum M.R, Environmental phototoxicity. *Environmental Science and Technology*, 22 (1988) 354-360.

Lawrence Clever H, Battino R, Miyamoto H, Yampolski Y, and Young Colin L, *Oxygen and Ozone in Water, Aqueous Solutions, and Organic Liquids* (Supplement to Solubility Data Series Volume 7), IUPAC-NIST Solubility Data Series. 103, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 43 (2014) 033102.

Lazartigues A, Thomas M, Banas D, Brun-Bellut J, Cren-Olivé C and Feidt C, *Chemosphere*, 91 (2013) 530-535.

Leistra M, Van Den Berg F, *Environ Sci Technol*, 41 (2007) 2243-2248.

Lekkas T, Kolokythas G, Nikolaou A, Kostopoulou M, Kotrikla A, Gatidou G, Thomaidis N. S, Golfinopoulos S, Makri C, Babos D, Vagi M, Stasinakis A, Petsas A and Lekkas D.F, *Environment International*, 30 (2004) 995-1007.

Lemaire J, *Une introduction élémentaire à la photochimie*. In « Eléments de Photochimie Avancée », P Courtot, Herman, (1972).

Leroux P, Fritz R, Debieu D, Albertini C, Lanen C, Bach , Gredt M, Chapeland F, *Pest Manag Sci*, 58 (2002) 876-888.

Leterme B, Vanclooster M, Rounsevell M and Bogaert P, *Science of The Total Environment*, 362 (2006) 124-142.

- Liang B, Li R, Jiang D, Sun J, Qiu J, Zhao Y, Li S, Jiang J, *Curr Microbiol*, 61 (2010) 226-233.
- Loewy M, Kirs V, Carvajal G, Venturino A and Pechen de D'Angelo A.M, *The Science of the total Environment*, 225 (1999) 211-218.
- Lorente C, Thomas A.H, Capparelli A.L, Martinez C.G, Braun A.M. and Oliveros E, *Photochem. Photobiol. Sci*, 2 (2003) 245-250.
- Louchart X, Voltz M, Andrieux P and Moussa R, *Journal of Environmental Quality*, 30 (2001) 982-991.
- Majewski M.S, Foreman W.T and Goolsby D.A, *The Science of the total Environment*, 248 (2000) 201-212.
- Mansour S.A, *Toxicology*, 198 (2004) 91-115.
- Martí C, Jürgens O, Cuenca O, Casals M and Nonell S, *J. Photochem. Photobiol, A*, 97 (1996) 11-18.
- Martinez L.A, Martinez C.G, Klopotek B.B, Lang J, Neuner A, Braun A.M. and Oliveros E, *J. Photochem. Photobiol. B*, 58 (2000) 94-107.
- Matheson I.B.C, Yamanashi J.L.B.S and Wolbarsht M.L, *J. Am. Chem. Soc*, 96 (1974) 3343-3348.
- McGlynn S.P, Azumi T and Kinoshita, *The triplet state*. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, (1969).
- McQuarrie D.A, Simon J.D, *Chimie physique-Approche moléculaire*. Dunod, (2000).
- Meallier P, *Phototransformation of pesticides in aqueous solution*. In « Environmental Photo-Chemistry », pp 241-261, Pierre Boule ed, Springer, (1999).
- Meyer A, Chrisman J, Moreira J.C, Koifman S, *Environ Res*, 93 (2003) 264-271.

Millet M, Palm W.U, Zetzsch C, *Ecotoxicologie and Environmental Safety*, 41 (1998) 44-50.

Min D.B and Boff J.M, *Comp. Rev. Food Sci. Food Saf*, 1 (2002) 58-72.

Monadjemi S, El Roz M, Richard C, Ter Halle A, *Environ Sci Technol*, 45 (2011) 9582-9589.

Mori T, Fujie K, Kuwatsuka S, Katayama A, *Soil Sci Plant Nutr*, 42 (1996) 315-322.

Moses M, Johnson E.S, Anger W.K, Buse V.W, Horstman S.W, Jackson R.J, Lewis R.G, Maddy Kagaku Binran, Kiso-hen II 8.7 Yokaido (*General Chemistry Handbook, Fundamentals vol. II, 8.7 Solubility*), edited by the Chemical Society of Japan, published by Maruzen Co. Ltd. (1984) ;
(<https://www.shimadzu.com/an/hplc/support/lib/lectalk/s5/023.html>)

Motonaga K, Takagi K, Matumoto S, *Biol Fertil Soils*, 23 (1996) 340-345.

Murasecco-Suardi P, Gassmann E, Braun A.M, Oliveros E, *Helv. Chim. Acta*, 70 (1987) 1760-1772

Murov S.L, Carmichael I and Hug G.L, *Handbook of Photochemistry*, 2nd ed, De Dekker, New York, (1993).

Ogilby P.R and Foote C. *J. Am. Chem.Soc*, 105 (1983) 3423-3430.

Oliveros E, Murasecco-Suardi P, Aminian-Saghafi T, Braun A.M. and Hansen H.J, *Helv. Chim. Acta*, 74 (1991) 79-90.

Oliveros E, Murasecco-Suardi P, Braun A.M and Hansen H, *Methods in enzymology*, 213 (1992) 420-429.

Overmyer J.P, Noblet R, Armbrust K.L, *Environ. Pollut.* 137 (2005) 263-272.

Park J.W, Lee S.E, Rhee I.K, Kim J.E, *J Agric Food Chem*, 50 (2002) 7570-7575.

Penuela G.A, Barcelo D, *J Chromatogr A*, 823 (1998) 81-90.

Pimentel D, Levitan L, *BioScience*, 36 (1986) 86-91.

Plimmer J.R, *Photochemistry of organochlorine insecticides*, Pesticide Chemistry (Proc.2nd Int. IUPAC Congr. Pestic. Chem), pp 413-432, New York. Vol.1 (1972).

Porras. J, Fernández J.J, Torres-Palma R.A, Richard.C, *Environ. Sci. Technol*, 48 (2014) 2218-2225.

Putnam, R.A, Nelson, J.O, Clarck, J.M, *J. Agric. Food Chem.* 51 (2003) 170-176.

Rabeck J.F, *Experimental methods in photochemistry and photophysics*, , pp 944-949, Jhon Wiley & sons (1982).

Reginato J.B, Tornisielo V.L, Klavorenti, Pacovsky R.S, *Arch. Environ. Contam. Toxicol*, 40 (2001) 295-302.

Richard C, Guyot G, Rivaton A, Trubetskaya O, Trubetskoj O, Cavani L and Ciavatta C, *Geoderma*, 142 (2007) 210-216.

Richard C and Hoffmann N, *Direct Photolysis Processes*, In « *Surface water photochemistry* », chapitre 4, pp 61-75, Collection “*Comprehensive series in photochemistry and photobiology science*”, ed, Cambridge, UK : Royal Society of Chemistry (2016).

Robert Krieger, *Mammalian Toxicokinetics and Toxicity of Chlorothalon*. In « *Handbook of pesticide toxicology “Agents”* », chapitre 80, pp 1743-1757, 2nd ed, Copyrighted Materiel, Vol. 2 (2001).

Roberts T, Hutson D, *Metabolic Pathways of Agrochemicals : Insecticides and Fungicides*, Part Two, pp 1380-1384, The Royal Society of Chemistry, MPG Books, Cornwall, U.K, (1999).

Rosen J.D, *Photochemistry of several pesticides*. Environmental Toxicology of Pesticides, pp 435- 447, Mastsumura, F. ed, New York, (1972).

Sakkas V.A, Lambropoulou D.A, Albanis T.A, *Chemosphere*, 48 (2002) 939-945.

Sato K, Tanaka H, *Biol Fertil Soils*, 3 (1987) 205-209.

Schmidt R, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 6983-6987.

Schmidt R, Tanielian C, Dunsbach R and Wolff C, *J. Photochem. Photobiol. A*, 79 (1994) 11-17.

Schulz R, *Water Research*, 35 (2001) 1869-1876.

Scurlock R.D, Nonell S, Braslavsky S.E, Ogilby P.R, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 3521-3526.

Sigg L, Behra P and Stumm W, *Chimie des milieux aquatiques*, pp 8, 3^{ème} ed, Edition Dunod, (2000).

Simonich S.L and Hites R.A, *Science*, 269 (1995) 1851-1854.

Singh B.K, Walker A, Wright D.J, *Bull. Environ. Contam. Toxicol*, 69 (2002) 181-188.

Sun M.Y, Wakeham, S.G.A, *Org. Geochem*, 28 (1998) 773-784.

Szalkowski M.B, Stallard D.E, *J Agric Food Chem*, 25 (1977) 208-210.

Thomas A.H, Lorente C, Capparelli A.L, Martinez C.G, Braun A.M, and Oliveros E, *Photochem. Photobiol. Sci*, 2 (2003) 245-250.

Tomlin C, *The Pesticide Manual*, 3rd ed, pp 201-202, Farnham, (1994).

Toshiyuki Katagi, *J Pestic Sc*, 43 (2018) 57-72.

Toshiyuki Katagi, *Photodegradation of Pesticides on Plant and Soil Surfaces*, pp 1-78, Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, Editor George W. Ware, Springer. Vol. 182 (2004).

- Tratnyek P.G, Hoigné J, *J. Photochem.photobiol. A : Chemistry*, 84 (1994) 153-160.
- Ukai T, Itou T, Katayama A, *J Pest Sci*, 28 (2003) 208-211.
- United States Environmental Protection Agency. Office of Pesticide Programs. Special Review and Reregistration Division, Reregistration eligibility decision : chlorothalonil (1999) US Environmental Protection Agency Office of Pesticide Programs Special Review and Reregistration Division : Washington, D.C.
- Valeur B, *Invitation à la fluorescence moléculaire*, De Boeck, (2004).
- Van der Pas L.J.T, Master A.M, Boesten J.J.T.I, Leistra M, *Pestic. Sci*, 55 (1999) 923-934.
- Van Eeden, M, Potgieter H.C, Van der Walt A.M, *Environ. Toxicol*, 15 (2000) 533-539.
- Vialation D, Richard C, *Aquatic Science-Research across boundaries*, 64 (2002) 207-215.
- Viel J.F, Challier B, Pitard A, Pobel D, *Arch. Environ. Health*, 53 (1998) 65-70.
- Voulvoulis N, Scrimshaw M.D, Lester J.N, *Chemosphere*, 38 (1999) 3503-3516.
- Wallace D.F, Hand L.H, Oliver R.G, *Environ Toxicol Chem*, 29 (2010) 575-581.
- Waltz C, Armbrust K, Landry G, *Golf Course Manage*, 70 (2002) 114-116.
- Wang H, Wang C, Chen F, Wang X, *Ecotoxicol Environ Saf*, 74 (2011) 1000-1005.
- Wang T, Wang Y, Liao C, Cai Y and Jiang G, *Environ. Sci. Technol*, 43 (2009) 5171-5175.
- Wasserman H.H, Murray R.W, *Singlet oxygen-Organic chemistry*, Academic press New York, Vol. 40 (1979).
- Wayne R.P, *Basic concepts of photochemical transformations*, pp 1-49, In « *Handbook of Environmental Photochemistry* », Boule P ed, Springer-Verlag, Berlin, Germany, (2005).

Wilkinson F, Helman W.P and Ross A.B, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 24 (1995) 663-934.

Wilson B.C, Olivo M and Singh G, *Photochem. Photobiol*, 65 (1997) 166-176.

Worrall F, Besien T and Kolpin D.W, *The Science of The Total Environment*, 299 (2002) 131-143.

Wu L, Liu G, Yates MV, Green RL, Pacheco P, Gan J, Yates SR, *Pest Manag Sci*, 58 (2002) 335-342.

www.spexcertiprep.com/knowledge-base/product-guides.

Zepp R.G and Cline D.M, *Environmental Science and Technology*, 11 (1977) 359-366.

Zhang Y, Lu J, Wu L, Chang A, Frankenberger W.T, *Sci Total Environ*, 382 (2007) 383-387.

Résumé

Résumé

Fongicide à large utilisation, le chlorothalonil (CT ; 1,3-dicyano-2,4,5,6-tétrachlorobenzène) est susceptible d'atteindre les réserves d'eau et de les contaminer. Sa phototransformation dans l'eau, assistée par l'acétonitrile (ACN) comme co-solvant, a été étudiée dans des conditions de concentration et d'irradiation proches de celles qui prévalent dans l'environnement. Il en ressort que la photolyse directe est lente, mais qu'elle est accélérée par les photoproduits de CT ou de l'acétonitrile. L'oxygène moléculaire dissous ralentit fortement la vitesse de réaction, sa suppression accélérant la réaction d'un facteur 110.

Quatre photoproduits majeurs ont été identifiés. Leur distribution varie considérablement avec la concentration d'oxygène. Dans le milieu riche en eau, le produit majoritaire est le trichloro-1,3-dicyanobenzène (HCT, obtenu par substitution de Cl par H). La formation de 4-OHCT (substitution de Cl en position 4 par OH) et CTOOH (élimination de Cl, gain de OOH) est sensiblement favorisée par un enrichissement du milieu en ACN et, en parallèle, par O₂. À l'inverse, la désoxygénation du milieu annule complètement la formation de ces deux produits, au profit de CTH et d'un isomère de position de 4-OHCT, que les calculs quantiques assignent au 2-OHCT. Quelles que soient les conditions prévalant dans le milieu réactionnel, la déchloration, avec formation de HCl, est la voie de réaction privilégiée de dégradation de CT et de ses photoproduits.

La spectroscopie transitoire a mis en évidence la formation et la participation de l'état excité triplet de CT (³CT*) et du radical CTH*, dérivé du triplet par l'adjonction de H, dans la transformation de CT. Les caractéristiques cinétiques et spectrales du triplet ont été évaluées, ainsi que le rendement quantique de conversion intersystème (CIS).

La formation de l'oxygène singulet (¹O₂) a été établie par des mesures de phosphorescence. Le rendement quantique de production de ¹O₂ varie de 0,85 (pour 100% d'acétonitrile) à 0,69 (pour 30% d'acétonitrile). Dans des solutions saturées d'air, la fraction du triplet piégé par O₂ varie de 0,88 dans ACN pur à 0,48 dans de l'eau-acétonitrile (95:5, % v/v).

En accord avec les multiples résultats, un mécanisme de phototransformation est proposé.

Dans les eaux de surface, la disparition du chlorothalonil sera essentiellement régie par les composés organiques présents dans le milieu et capables de réduire le triplet. De son côté, le chlorothalonil génère de grandes quantités d'oxygène singulet, une espèce capable d'oxyder un grand nombre de polluants des eaux de surface.

Mots clés : chlorothalonil - aqueux - photoproduits - espèces transitoires - oxygène singulet - mécanisme réactionnel.

Abstract

Chlorothalonil (CT ; 1,3-dicyano-2,4,5,6-tetrachlorobenzene), a broad-use fungicide, is likely to reach water supplies and contaminate them. Its phototransformation in water, assisted by acetonitrile (ACN) as a co-solvent, was studied under concentration and irradiation conditions close to those prevailing in the environment. It appears that direct photolysis is slow, but accelerated by photoproducts of CT or acetonitrile. The dissolved molecular oxygen acts strongly on the reaction rate, its suppression accelerating the reaction by a factor of 110.

Four major photoproducts were identified. Their distribution varies considerably with the concentration of oxygen. In the water-rich medium, the major product is trichloro-1,3-dicyanobenzene (HCT, obtained by substitution of Cl by H). The formation of 4-OHCT (substitution of Cl at position 4 by OH) and CTOOH (removal of Cl, gain of OOH) is substantially favoured by enrichment of the medium with ACN and, in parallel, with O₂. Conversely, the deoxygenation of the medium completely cancels the formation of these two products, in favour of CTH and a positional isomer of 4-OHCT, which quantum calculations assign to 2-OHCT. Whatever the conditions prevailing in the reaction medium, dechlorination, with the formation of HCl, is the privileged reaction pathway for degradation of CT and its photoproducts.

Transient spectroscopy demonstrated the formation and participation of the triplet excited state of CT (³CT*) and the CTH* radical, derived from the triplet by addition of H, in the CT transformation. The kinetic and spectral characteristics of the triplet were evaluated, as well as the quantum efficiency of the intersystem crossing (ISC).

The formation of singlet oxygen (¹O₂) was established by phosphorescence measurements. The quantum yield of ¹O₂ production varies from 0.85 (in 100% ACN) to 0.69 (in 30% ACN). In air saturated solutions, the triplet fraction that is trapped by oxygen ranged from 0.88 in pure ACN to 0.48 in water-acetonitrile (95:5, % v/v).

In agreement with the various results, a phototransformation mechanism is proposed.

In surface water, one may expect that the disappearance of chlorothalonil will be promoted mainly by the organic compounds that this water contains and that are able of reducing the triplet. Chlorothalonil, in turn, generates high amounts of singlet oxygen, a species that is able of efficiently oxidizing a large number of pollutants in surface water.

Key words : chlorothalonil - aqueous - photoproducts - transient species - singlet oxygen - reaction mechanism.

ملخص

الكلوروثالونيل (CT ; 1,3-dicyano-2,4,5,6-tetrachlorobenzene) هو مبيد فطري واسع الاستعمال, من المحتمل أن يصل إلى إمدادات المياه ويلوثها. تمت دراسة تحويله الضوئي في الماء, بمساعدة الأسيونتريل (ACN) كمذيب مشترك, تحت ظروف التركيز و الإشعاع القريبة من تلك السائدة في البيئة. يبدو أن التحلل الضوئي المباشر بطيء, ولكن يتم تسريعه بواسطة المنتجات الضوئية للكلوروثالونيل أو الأسيونتريل. الأكسجين الجزيئي المذاب يبطئ إلى حد كبير من معدل سرعة التفاعل و إخماده يسرع التفاعل بمعامل قدره 110.

أربعة منتجات ضوئية قد تم تحديدها, يختلف توزيعها بشكل كبير مع تركيز الأكسجين. في الوسط الغني بالمياه, يكون المنتج الرئيسي هو ثلاثي كلورو-3,1-ثنائي سيانو البنزين (HCT, حصل عليه عن طريق إستبدال Cl ب H). تكوين 4-OHCT (استبدال Cl في الموضع 4 ب OH) و CTOOH (إزالة Cl و كسب OOH) هو المفضل إلى حد ما من خلال إغناء الوسط بالأسيونتريل و بالتوازي مع O_2 . في المقابل, فإن إزالة الأوكسجين للوسط يلغي تماما تشكيل هذين المنتجين, لصالح HCT و إيزومير موضعي ل 4-OHCT و التي حدته الحسابات الكمية ب 2-OHCT. مهما كانت الظروف السائدة في الوسط التفاعلي, فإن إزالة الكلور, مع تكوين HCl, هي مسار التفاعل المفضل لتأكل CT و كذلك بالنسبة للمنتجات الضوئية. أظهر التحليل الطيفي العابر في تحويل CT عن تشكيل ومشاركة الحالة المستثارة الثلاثية ل CT* ($^3CT^*$) و الجذر CTH, مشتق من الثلاثي عن طريق إضافة H. تم تقييم الخصائص الحركية والطيفية للثلاثي, فضلا عن الكفاءة الكمية للتحويل بين النظم (ISC).

تم إنشاء تشكيل الأوكسجين الأحادي (1O_2) بواسطة القياسات الفسورية. العائد الكمي لإنتاج 1O_2 يختلف من 0,85 (في 100% أسيونتريل) إلى 0,69 (في 30% أسيونتريل). في المحاليل المشبعة بالهواء, يتراوح جزء من الثلاثي المحصور بواسطة الأكسجين من 0,88 في الأسيونتريل النقي إلى 0,48 في ماء-أسيونتريل (5:95, % v/v). بالاتفاق مع النتائج المتعددة, تم اقتراح آلية للتحوّل الضوئي.

في المياه السطحية, سيخضع اختفاء الكلوروثالونيل أساسًا من طرف المركبات العضوية الموجودة في الوسط والقادرة على إرجاع الثلاثي. من جهته, يولد الكلوروثالونيل كميات كبيرة من الأكسجين الأحادي, وهو نوع قادر على أكسدة عدد كبير من الملوثات في المياه السطحية.

كلمات المفاتيح: كلوروثالونيل - مائي - منتجات ضوئية - الأنواع العابرة - الأوكسجين الأحادي - آلية التفاعل.